# Évaluation des potentialités de lessivage de la terbuthylazine et de l'atrazine dans trois sols de la région Centre

Sylvie Dousset

▶ **To cite this version:**

Sylvie Dousset. Évaluation des potentialités de lessivage de la terbuthylazine et de l'atrazine dans trois sols de la région Centre. Ingénierie de l'environnement. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1994. Français. NNT : 1994INPL036N . tel-01776521

**HAL Id: tel-01776521**
**https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01776521**

Submitted on 24 Apr 2018

**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.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

9h INPL036N

**INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

**ECOLE NATIONALE SUPERIEURE D'AGRONOMIE ET DES INDUSTRIES ALIMENTAIRES**

---

BIU NANCY
Service Commun de Documentation
INPL
2, avenue de la Forêt de Haye - B.P. 3
54501 VANDOEUVRE Cédex FRANCE

# THESE

*Présentée à*

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

*en vue de l'obtention du titre de*

DOCTEUR DE L'INPL

Spécialité : Sciences Agronomiques

par

**Sylvie DOUSSET**

# EVALUATION DES POTENTIALITES DE LESSIVAGE DE LA TERBUTHYLAZINE ET DE L'ATRAZINE DANS TROIS SOLS DE LA REGION CENTRE

Soutenue publiquement le 25 Février 1994
devant la commission d'examen

---

Membres du Jury :

MM. E. BARRIUSO — Chargé de Recherches à l'I.N.A. Paris-Grignon
— à l'Université de Perpignan
— le du groupe "safety evaluation" environnement
— Geigy
— e Recherches au B.R.G.M. Orléans
— à l'E.N.S.A.I.A. Nancy

D 136 007667 8

1360076678

9hINPL036N

# INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

## ECOLE NATIONALE SUPERIEURE D'AGRONOMIE ET DES INDUSTRIES ALIMENTAIRES

---

BIU NANCY
Service Commun de Documentation
INPL
2, avenue de la Forêt de Haye - B.P. 3
54501 VANDOEUVRE Cédex FRANCE

**THESE**

*Présentée à*

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

*en vue de l'obtention du titre de*

DOCTEUR DE L'INPL

[M] DOUSSET, S.

Spécialité : Sciences Agronomiques

par

**Sylvie DOUSSET**

# EVALUATION DES POTENTIALITES DE LESSIVAGE DE LA TERBUTHYLAZINE ET DE L'ATRAZINE DANS TROIS SOLS DE LA REGION CENTRE

Soutenue publiquement le 25 Février 1994
devant la commission d'examen

---

Membres du Jury :

| | | |
|---|---|---|
| MM. | E. BARRIUSO | Chargé de Recherches à l'I.N.A. Paris-Grignon |
| | C. COSTE | Professeur à l'Université de Perpignan |
| | H. EGLI | Responsable du groupe "safety evaluation" environnement chez Ciba-Geigy |
| | C. MOUVET | Ingénieur de Recherches au B.R.G.M. Orléans |
| | M. SCHIAVON | Professeur à l'E.N.S.A.I.A. Nancy |

# AVANT PROPOS

Je tiens avant tout à exprimer ma reconnaissance à M. SCHIAVON qui a toujours été disponible et qui par ses conseils et sa compétence a permis la réalisation de ce travail.

Mes remerciements s'adressent ensuite à C. MOUVET pour ses conseils scientifiques, ses encouragements, pour m'avoir permis de travailler au BRGM d'Orléans et avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur C. COSTE (Professeur à l'Université de Perpignan) qui a accepté de faire partie du jury en tant que rapporteur.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur H. EGLI (Responsable du groupe "Safety evaluation" environnement chez Ciba-Geigy) et à E. BARRIUSO (Chargé de Recherches à l'I.N.A. Paris-Grignon) pour avoir accepté d'examiner ce travail et faire partie du jury.

Je remercie l'ensemble des personnes du laboratoire de phytopharmacie de l'E.N.S.A.I.A., ainsi que les personnes du service Micropolluants de l'Hydrosphère du B.R.G.M. Orléans pour leur accueil et les nombreux services rendus.

Je remercie également les personnes du C.N.R.S. - C.P.B. de Nancy, tout particulièrement J.M. Portal et T. Chone pour leur aide et leurs conseils scientifiques.

Mes remerciements vont également à Monsieur R. Dartout de l'I.N.R.A. Orléans pour sa disponibilité et ses conseils.

Je tiens à remercier pour avoir participé activement à ce travail : G. BURTIN, P. COURTEMANCHE, D. DEFOIX, P. JAMET et J.C. DURE, B. GERARD, T. OREL.

Je remercie enfin, toutes les personnes que j'ai rencontrées au cours de ces années de thèse, qui m'ont beaucoup apporté, tant d'un point de vue scientique qu'humain.

Je remercie également la Région Centre pour avoir financer ce travail, ainsi que Madame I. SCHEUNERT (G.S.F. Munich) et Monsieur J.C. TOURNAYRE (Ciba-Geigy) pour nous avoir fourni la terbuthylazine radioactive.

# RESUME

L'objectif de ce travail était de comparer la mobilité de l'atrazine et de la terbuthylazine dans trois types de sol : un sol brun calcique, un sol brun calcaire et un pélosol, et d'évaluer les risques de contamination des nappes phréatiques par ces xénobiotiques.

Des études d'adsorption et de désorption en batch ont été menées au laboratoire. Les résultats ont montré que les trois sols possèdent une affinité plus élevée pour la terbuthylazine que pour l'atrazine. Il n'a pas été observé de relation entre l'adsorption et le taux d'argile. L'adsorption de ces triazines augmente non seulement avec la teneur en carbone organique, mais aussi avec le degré d'humification et de polymérisation de la matière organique des sols.

Des incubations en conditions contrôlées au laboratoire ont montré une biodégradation plus rapide de l'atrazine par rapport à la terbuthylazine, et une formation de résidus "non extractibles" plus importante dans le cas de la terbuthylazine, 38% contre 22% pour l'atrazine.

Des expériences ont été conduites en colonne de laboratoire avec des sols reconstitués afin d'apprécier les possibilités de lessivage des deux triazines. Les profils de distribution des deux herbicides montrent que les quantités d'atrazine désorbées en surface se redistribuent plus profondément que pour la terbuthylazine. De plus, la vitesse de migration des deux triazines est plus élevée dans le sol brun calcique que dans les deux autres sols.

Parallèlement à ces modèles de laboratoire, la mise en place de lysimètres en plein champ a permis d'étudier, sous conditions naturelles, les différences de comportement de l'atrazine dans les trois sols. La persistance de l'atrazine est alors deux à trois fois supérieure à celle estimée au laboratoire. Par ailleurs, les résultats indiquent une migration plus importante des résidus s-triaziniques dans le sol brun calcaire par rapport aux deux autres sols. Ainsi, les pertes par lessivage sont de 3,3% de la quantité d'atrazine appliquée pour le sol brun calcaire, contre 1,1% pour le pélosol et 0,9% dans le sol brun calcique.

## ABSTRACT

The objective of this work was to compare the mobility of atrazine and terbuthylazine in three soils : a loamy clay soil, a calcareous clay soil and a high clay soil in order to estimate the risks of contamination of the groundwater. The batch adsorption/desorption studies were conducted in the laboratory. The three soils had more affinity for terbuthylazine than for atrazine. No simple relation was observed between adsorption and clay content. It has been shown that in addition to the organic content, the nature of the organic matter played an important role in the adsorption, with the most humified organic matter having the highest affinity for the two triazines. Laboratory incubation experiments, under controlled conditions showed a faster biodegradation of atrazine than of terbuthylazine, and a more important "non extractable" residue formation with terbuthylazine (38%) than atrazine (22%). In experiments in laboratory soil columns, we appreciated the potential leaching of the two triazines in relation with the characteristics of the three soils. The transport of atrazine is greater than of terbuthylazine. Furthermore the leaching of the two triazines was more intense in the loamy clay soil than in the two others. In opposite with these laboratory models, we set up outdoor lysimeters, in order to study under natural conditions the different behaviours of atrazine in the three soils. The persistence of atrazine under outdoor conditions was 2 to 3 times greater than that estimated in the laboratory. Moreover the results obtained with lysimeters indicated a more important migration of the triazine-residues in the calcareous clay soil than in the two others. The percolated radioactivity was more important in the calcareous clay soil (3,3%), compared to the high clay soil (1,1%), and the loamy clay soil (0,9%).

# TABLE DES MATIERES

**INTRODUCTION**.....2

**Chapitre 1 : ETUDE DE L'ADSORPTION ET DE LA DESORPTION DE LA TERBUTHYLAZINE ET DE L'ATRAZINE DANS TROIS SOLS**.....4

1 . INTRODUCTION.....4

2 . ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....5

2.1. L'adsorption.....5
2.1.1. Facteurs influençant l'adsorption.....5
2.1.1.1. Adsorption et propriétés physico-chimiques de la molécule.....5
2.1.1.2. Adsorption et propriétés de l'adsorbant.....6
2.1.2. Les mécanismes de l'adsorption.....11

2.2. La désorption.....12

3 . ETUDE EXPERIMENTALE.....13

3.1. Matériels et méthodes.....13
3.1.1. Les molécules étudiées.....13
3.1.2. Les sols utilisés.....15
3.1.3. Adsorption.....15
3.1.3.1. Cinétiques et isothermes d'adsorption.....15
3.1.3.2. Composition minéralogique des argiles.....17
3.1.3.3. Nature de la matière organique des trois sols.....17
3.1.4. Isothermes de désorption.....20

3.2. Résultats et discussion.....21
3.2.1. Cinétiques d'adsorption de la terbuthylazine et de l'atrazine.....21
3.2.2. Isothermes d'adsorption de la terbuthylazine et de l'atrazine.....27
3.2.3. Influence de la nature des argiles sur l'adsorption.....29
3.2.4. Influence de la nature de la matière organique sur l'adsorption.....30
3.2.5. Isothermes de désorption.....32

4 . CONCLUSION.....37

**Chapitre 2 : DEGRADATION ET IMMOBILISATION DE LA TERBUTHYLAZINE ET DE L'ATRAZINE DANS LES SOLS**.....40

1 . INTRODUCTION.....40

2 . SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....41

2.1. La dégradation abiotique.....41
2.2. La dégradation biologique.....44
2.3. Immobilisation de l'atrazine dans les sols.....50

3 . ETUDE EXPERIMENTALE.....52

3.1. Matériel et méthodes.....52
3.1.1. Mise en place des incubations.....52

3.1.2. Dosage du $CO_2$ total ..... 53
3.1.3. Dosage du $^{14}CO_2$ ..... 53
3.1.4. Extraction des deux s-triazines et de leurs métabolites, dosage de la radioactivité ..... 54
3.1.5. Dosage des s-triazines et de leurs métabolites ..... 54

3.2. Résultats et discussion ..... 56
3.2.1. Incubation des échantillons de sol traités avec l'atrazine ..... 56
3.2.1.1. Minéralisation de la matière organique du sol ..... 56
3.2.1.2. Cinétiques de dégradation de l'atrazine ..... 58
3.2.1.3. Cinétique de formation des métabolites ..... 59
3.2.1.4. Immobilisation de l'atrazine ..... 62
3.2.2. Incubation des échantillons de sol traités avec la terbuthylazine ..... 63
3.2.2.1. Minéralisation de la matière organique des sols ..... 63
3.2.2.2. Minéralisation de la terbuthylazine et de l'atrazine ..... 65
3.2.2.3. Persistance et dégradation de la terbuthylazine et de l'atrazine ..... 67
3.2.2.4. Formation des métabolites de la terbuthylazine et de l'atrazine ..... 70
3.2.2.5. Extraction de la radioactivité s-triazinique dans les trois sols ..... 71

4. CONCLUSION ..... 73

**Chapitre 3 : ETUDE DU LESSIVAGE DE LA TERBUTHYLAZINE ET DE L'ATRAZINE DANS TROIS SOLS** ..... 76

1. INTRODUCTION ..... 76

2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ..... 77

2.1. Etudes à l'échelle de la parcelle ..... 77
2.1.1. Mouvement vertical dans les différents horizons du sol ..... 77
2.1.2. Résidus s-triaziniques détectés dans les eaux de drainage ..... 80

2.2. Etude en lysimètres sous conditions naturelles ..... 82
2.2.1. Mouvement vertical dans les différentes couches de sol ..... 83
2.2.2. Dosage des résidus s-triaziniques dans les percolats ..... 83

2.3. Etude en colonnes de sol sous conditions contrôlées ..... 85
2.3.1. Profil de distribution de l'herbicide dans le sol ..... 85
2.3.2. Résidus s-triaziniques détectés dans les percolats ..... 86

3. ETUDE EXPERIMENTALE DU LESSIVAGE DE LA TERBUTHYLAZINE ET DE L'ATRAZINE EN COLONNES DE SOL AU LABORATOIRE ..... 88

3.1. Matériels et méthodes ..... 88
3.1.1. Conditionnement du sol ..... 88
3.1.2. Préparation des colonnes de sol remanié ..... 88
3.1.3. Traitement des colonnes ..... 88
3.1.4. Régime de percolation ..... 89
3.1.5. Analyse des résidus s-triaziniques ..... 90
3.1.5.1. Dans les percolats ..... 90

3.1.5.2. Dans les fractions de sol....90
3.1.6. Dosage des bromures dans les percolats....91

3.2. Résultats et discussion....91
3.2.1. Courbes d'élution des deux s-triazines et des bromures....91
3.2.2. Profil de distribution de la radioactivité s-triazinique dans les différents niveaux de sol....95

3.3. Conclusion....101

4. ETUDE EXPERIMENTALE DU LESSIVAGE DE L'ATRAZINE EN LYSIMETRES SOUS CONDITIONS NATURELLES....102

4.1. Matériel et méthodes....102
4.1.1. Prélèvement des colonnes in situ....102
4.1.2. Mise en place du dispositif expérimental....104
4.1.3. Apport de l'atrazine et des bromures sur le sol....105
4.1.4. Prélèvement des percolats et découpage des colonnes de sol....106
4.1.5. Analyse des résidus s-triaziniques....106
4.1.5.1. Dans les percolats....106
4.1.5.2. Dans les différents horizons de sol....106
4.1.6. Dosage des bromures dans les percolats....108

4.2. Résultats et discussion....108
4.2.1. Radioactivité s-triazinique dosée dans les percolats....108
4.2.2. Identification des composés s-triaziniques dans les percolats....113
4.2.3. Distribution de la radioactivité s-triazinique totale en fonction de la profondeur dans les trois sols....114
4.2.4. Profil de distribution de la radioactivité extractible en fonction de la profondeur....118
4.2.5. Identification des résidus s-triaziniques extraits dans les différents niveaux des trois sols....120

4.3. Conclusion....124

**DISCUSSION GENERALE ET CONCLUSION** ....126

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES** ....133

# LISTE DES TABLEAUX

**Tableau 1-1** Analyse granulométrique et caractéristiques physico-chimiques des trois sols. ....15

**Tableau 1-2** Cinétiques d'adsorption de la terbuthylazine et de l'atrazine dans les 3 sols. ....23

**Tableau 1-3** Cinétique d'adsorption de l'atrazine dans les trois sols. Paramètres d'ajustement du modèle à trois compartiments. ....26

**Tableau 1-4** Cinétique d'adsorption de la terbuthylazine dans les trois sols. Paramètres d'ajustement du modèle à trois compartiments. ....26

**Tableau 1-5** Paramètres de l'équation de Freundlich { $x/m = K_f C_{eq}^{n}$ } décrivant les isothermes d'adsorption de l'atrazine et de la terbuthylazine dans les trois sols. ....27

**Tableau 1-6** Composition minéralogique des argiles des trois sols. ....29

**Tableau 1-7** Coefficients d'adsorption $K_{oc}$ et distribution du carbone organique dans les différents compartiments de la matière organique des trois sols. ....31

**Tableau 1-8** Paramètres de l'équation de Freundlich {$x/m = K_{fd} C_{eq}^{nd}$} décrivant les isothermes de désorption de l'atrazine et de la terbuthylazine, et quantités non désorbables dans les trois sols. ....33

**Tableau 1-9** Description des isothermes de désorption de l'atrazine et de la terbuthylazine par le modèle à deux compartiments { $x/m = K_1 C + (x/m)_n (1 - \exp(-K_2 C))$ }. Paramètres de l'ajustement numérique. ....36

**Tableau 2-1** Récapitulatif des différents auteurs ayant étudié la dégradation de l'atrazine et ses dérivés sur milieux de culture. ....47

**Tableau 2-2** Séparation par partage de différents composés s-triaziniques à pH 3 ....55

**Tableau 2-3** Evolution des quantités d'atrazine et de métabolites présents dans les 3 sols au cours d'une incubation de 45 jours à 20°C. ....59

**Tableau 2-4** Dégradation de l'atrazine au cours d'une incubation de 45 jours. ....61

**Tableau 2-5** Evolution des quantités de terbuthylazine et d'atrazine et de leurs métabolites présents dans les trois sols au cours d'une incubation de 45 jours à 20°C. ....68

**Tableau 2-6** Paramètres de la cinétique de dégradation d'ordre 1 de la terbuthylazine et de l'atrazine. ....69

**Tableau 2-7** Dégradation de la tebuthylazine au cours d'une incubation de 45 jours. Bilan quantitatif de la molécule mère, du dérivé dééthylé et de la minéralisation du noyau triazinique. ....72

**Tableau 3-2** Microporosité et macroporosité des trois sols remaniés (agrégats compris entre 1 et 3,15 mm).....92
**Tableau 3-1** Répartition de l'atrazine et de la terbuthylazine dans les différents niveaux de sol et dans l'eau de percolation en fin d'expérience.....97
**Tableau 3-3** Analyse granulométrique avec décarbonatation et sans décarbonatation (valeurs en italiques) et teneur en carbone organique dans le profil des trois sols.....116

# LISTE DES FIGURES

**Figure 1** Devenir des pesticides dans l'environnement (d'après Weber et Miller, 1989). ....3

**Figure 1-1** Principales caractéristiques physico-chimiques de l'atrazine et de la terbuthylazine. ....14

**Figure 1-2** Protocole de fractionnement des sols et d'analyse de la matière organique. ....19

**Figure 1-3** Cinétiques d'adsorption de l'atrazine ((a) et (b)) et la terbuthylazine ((c) et (d)) sur les trois sols. ....22

**Figure 1-4** Différents modèles de cinétiques d'adsorption d'un pesticide sur le sol (d'après Jamet *et al.*, 1985). ....24

**Figure 1-5** Isothermes d'adsorption de l'atrazine (a) et de la terbuthylazine (b) par les trois sols avec un temps d'équilibre de 48h. ....28

**Figure 1-6** Exemple d'isothermes d'adsorption et de désorption. ....32

**Figure 1-7** Isothermes de désorption de l'atrazine ((a) et (b)) et la terbuthylazine ((c) et (d)) sur les trois sols. ....35

**Figure 2-1** Différentes voies de dégradation de l'atrazine et des composés dérivés. ....46

**Figure 2-2** Minéralisation de la matière organique des trois sols en présence ou non d'atrazine, au cours d'une incubation de 45 jours. ....56

**Figure 2-3** Courbes cumulatives de la minéralisation de la matière organique des trois sols en présence ou non d'atrazine. ....57

**Figure 2-4** Evolution des concentrations d'atrazine et de ses métabolites, dans les trois sols incubés à 20°C pendant 45 jours. ....58

**Figure 2-5** Courbes cumulées de la minéralisation de l'atrazine $^{14}C$ dans les sols au cours d'une incubation de 45 jours. ....62

**Figure 2-6** Evolution du pourcentage de la radioactivité trriazinique non extractible dans les trois sols pendant 45 jours d'incubation. ....63

**Figure 2-7** Courbes cumulées de la minéralisation de la matière organique des trois sols, en présence ou non de terbuthylazine, pendant 45 jours d'incubation. ....64

**Figure 2-8** Courbes cumulées de la minéralisation de la matière organique des trois sols, en présence ou non d'atrazine, pendant 45 jours d'incubation. ....65

**Figure 2-9** Courbes cumulées de la minéralisation de la terbuthylazine et de l'atrazine pendant 43 jours d'incubation à 20°C. ....66

**Figure 2-10** Minéralisation de la terbuthylazine et de l'atrazine pendant 43 jours d'incubation. ....67

**Figure 2-11** Evolution des teneurs en terbuthylazine et son dérivé dééthylé, dans les trois sols incubés à 20°C pendant 45 jours. ....67
**Figure 2-12** Evolution de la radioactivité triazinique extractibles de l'atrazine et de la terbuthylazine pendant une incubation de 45 jours. ....73

**Figure 3-1** Descriptif d'une colonne de sol....89
**Figure 3-2** Courbes d'élution des bromures et de la radioactivité triazinique dans les trois sols. ....93
**Figure 3-3** Profil de distribution des deux triazines dans les colonnes de sol en fin d'expérience....96
**Figure 3-4** Schéma d'un lysimètre....104
**Figure 3-5** Volume d'eau percolé et concentration en résidus triaziniques (-o-) dans les percolats des lysimètres pendant la période du 8/7/92 au 10/5/93 dans le sol brun calcique (a), le sol brun calcaire (b) et le pélosol (c). ....109
**Figure 3-6** Précipitations journalières et cumulées au cours de la période du 8/7/92 au 10/5/93 (site expérimental de l'INRA Ardon)....110
**Figure 3-7** Radioactivité cumulée des percolats en fonction du volume d'eau percolé cumulé dans le sol brun calcique (a), le sol brun calcaire (b) et le pélosol (c) ....111
**Figure 3-8** Profil de distribution de la radioactivité triazinique en fonction de la profondeur dans le sol brun calcique (a), le sol brun calcaire (b) et le pélosol (c), dix mois après un traitement à 1,5 kg.ha$^{-1}$ ....115
**Figure 3-9** Profil de distribution de la radioactivité totale et de la radioactivité extractible dans le sol brun calcique (a), le sol brun calcaire (b) et le pélosol (c) en fonction de la profondeur....119
**Figure 3-10** Répartition de l'atrazine et de ses métabolites chlorés dans les extraits méthanoliques pour chaque niveau de sol. ....122

# INTRODUCTION

L'utilisation intensive des produits phytosanitaires, aggravée par l'emploi quasi-exclusif de certaines molécules sur un type de culture entraîne fréquemment la pollution de l'environnement par les pesticides. Ainsi, l'atrazine a été retrouvée dans les rivières (Hörmann *et al.*, 1979; Goolsby *et al.*, 1991), mais aussi dans les eaux souterraines (Whetje *et al.*,1983; Pionke et Glotfelty, 1989; Domagalski et Dubrovsky, 1992), les eaux de pluie (Buser *et al.*, 1990; Trevisan *et al.*, 1993), dans l'air (Trevisan *et al.*, 1993) et le brouillard (Glotfelty *et al.*, 1987).

L'atrazine est souvent détectée dans les eaux à des doses supérieures à la norme CEE de 0,1 $\mu g.l^{-1}$ (1). Certains produits de dégradation des pesticides sont également présents dans les eaux, parfois à des concentrations supérieures à celle de la molécule mère (Pereira et Rostad, 1990; Adams et Thurman, 1991; Portal *et al.*, 1992). En ce qui concerne les dérivés de l'atrazine, essentiellement des métabolites chlorés, ils constituent une source de pollution au même titre que la matière active car ils présentent une toxicité égale ou supérieure à celle de l'atrazine (Anderson, 1990). Face à cette pollution des eaux, l'utilisation de l'atrazine a été réduite à 1500 $g.ha^{-1}$ en France (juillet 1990) et à 750 $g.ha^{-1}$ en Italie et au Danemark. Elle est interdite depuis mars 1991 en Allemagne, où elle est remplacée par la terbuthylazine.

Un des objectifs de ce travail est de vérifier si l'utilisation de la terbuthylazine en remplacement de l'atrazine se justifie du point de vue des risques de contamination des nappes phréatiques.

Le transfert des pesticides vers les eaux souterraines dépend de la quantité de produit susceptible de migrer dans le sol. Cette valeur est tributaire de nombreux facteurs qui interagissent entre eux (figure 1).

---

(1) Norme CEE pour les eaux potables : directive n°80/778 CEE et décret n°89-3 du 3 janvier 1989. Cette valeur correspondait à la limite de détection pour l'analyse des composés organiques (Leistra, 1988).

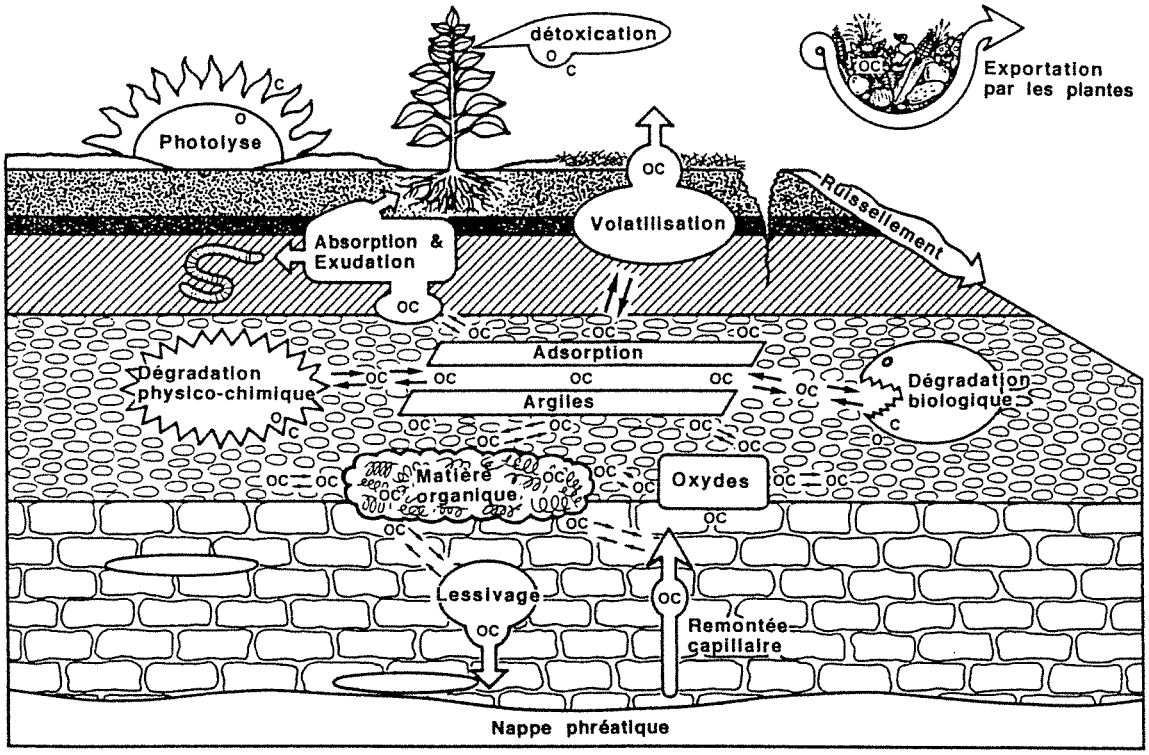



Figure 1 : Devenir des pesticides dans l'environnement (d'après Weber et Miller, 1989).

Il s'agit donc d'évaluer les potentialités respectives de transfert dans le sol de l'atrazine, herbicide massivement utilisé et de la terbuthylazine, d'emploi plus récent.

Ces études ont été réalisées sur trois sols de la région Centre, choisis en fonction de leurs propriétés physico-chimiques différentes afin de connaître l'influence de la nature du sol sur les risques de pollution de la nappe phréatique par ces deux herbicides.

Les principaux phénomènes influençant le transfert des deux s-triazines à savoir l'adsorption, la désorption, la dégradation et le lessivage, ont été étudiés pour les deux herbicides en conditions contrôlées au laboratoire. Le mouvement vertical de l'atrazine a également été estimé à l'aide de lysimètres en conditions naturelles, ce qui permet d'obtenir des valeurs proches de celles du terrain et qui correspondent à la résultante de l'interaction des divers facteurs étudiés séparément au laboratoire. Ces études en lysimètres n'ont pas pu être effectuées pour la terbuthylazine en raison des faibles quantités de produit radioactif disponibles.

## Chapitre 1 :

# ETUDE DE L'ADSORPTION ET DE LA DESORPTION DE LA TERBUTHYLAZINE ET DE L'ATRAZINE DANS TROIS SOLS

## 1. INTRODUCTION

Appliqués au sol, les herbicides sont soumis à un processus d'adsorption correspondant à une fixation superficielle à l'interface sol - eau. Cette rétention sur les particules solides du sol provoque une diminution de sa concentration dans la solution du sol et donc de son efficacité, car il devient moins disponible pour la plante. L'importance du phénomène d'adsorption et les possibilités de réversibilité de la réaction (le processus inverse constitue la désorption) régulent les quantités de produit disponibles dans la solution du sol, quantités susceptibles d'être transportées par l'eau dans les horizons profonds vers la nappe phréatique.

L'étude des phénomènes d'adsorption et de désorption de la terbuthylazine et de l'atrazine est donc indispensable avant d'aborder les études de transfert de ces s-triazines.

L'objectif de ce chapitre est de comparer l'adsorption et la désorption de la terbuthylazine, molécule d'utilisation récente et encore peu étudiée, et celles de l'atrazine, molécule massivement utilisée et ayant fait l'objet de nombreuses études, afin d'appréhender leurs possibilités respectives de mouvement dans le sol. L'étude a été réalisée sur les trois sols de la région Centre en vue de déterminer l'influence de leurs caractéristiques physico-chimiques sur les éventuelles différences d'adsorption des deux s-triazines.

# 2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

On pourra se reporter à deux synthèses bibliographiques exhaustives, l'une concernant les pesticides en général (Calvet, 1989), l'autre traitant plus particulièrement de l'adsorption de l'atrazine (Schiavon, 1980). Le chapitre suivant reprend les points principaux de la synthèse de Schiavon (pour plus de détails on pourra s'y référer), les nouveaux travaux réalisés depuis 1980, ainsi que les études concernant la terbuthylazine.

## 2.1. L'adsorption

L'importance de l'adsorption peut être déterminée à l'aide de différentes méthodes :

- *"Batch equilibration"* : agitation de l'adsorbant en suspension dans la solution herbicide jusqu'à atteindre l'équilibre, puis centrifugation de cette suspension. C'est la méthode la plus couramment utilisée.

- *"Flow equilibration"* : passage de la solution herbicide dans le sol (suspensions ou colonnes), puis mesure de la teneur en herbicide dans les éluats lorsque l'équilibre est atteint (Green et Corey, 1971; Johnson et Farmer, 1993).

Ces méthodes peuvent être utilisées à la fois pour des études d'adsorption et de désorption. L'utilisation de ces différentes techniques permet d'étudier l'influence des propriétés moléculaires de l'herbicide et des caractéristiques physico-chimiques des sols sur l'adsorption.

### 2.1.1. Facteurs influençant l'adsorption

#### 2.1.1.1. Adsorption et propriétés physico-chimiques de la molécule

L'atrazine et la terbuthylazine possèdent les propriétés des bases faibles grâce à la présence d'atomes d'azote disposant d'électrons libres pouvant être partagés. Le pKa de l'atrazine est de 1,7 et de 2,0 pour la terbuthylazine (Ramsteiner *et al.*, 1974). Ce caractère basique est renforcé par la présence de deux radicaux alkyles, en position 4 et 6, donneurs

d'électrons (Brown et White, 1969). Le pKa plus élevé de la terbuthylazine s'expliquerait par la présence du groupement tert-butyl en position 4 possédant un pouvoir donneur d'électrons plus important que le groupement isopropyl de l'atrazine.

De nombreux auteurs, à des fins prédictives, ont relié l'adsorption à diverses propriétés de la molécule : pKa, solubilité, structure moléculaire.

Bailey *et al.* (1968) montrent que le principal facteur gouvernant l'importance de l'adsorption entre différentes familles chimiques de pesticides à caractère basique serait la constante de dissociation. L'adsorption serait d'autant plus importante que la constante de dissociation est faible. Cependant, à l'intérieur d'une même famille, il semblerait qu'une solubilité dans l'eau plus grande soit un facteur diminuant l'adsorption, mais ceci n'est pas valable pour l'atrazine. Weber (1970) montre que l'adsorption de différentes s-triazines sur des montmorillonites - Na augmente avec la taille des substituants alkyles. D'autres auteurs ont relié le coefficient d'adsorption d'une molécule dans un sol avec des paramètres de la structure moléculaire tels que le parachor (Lambert, 1967) ou un index de connectivité moléculaire (Sabljic, 1987).

D'après ces divers travaux, il est difficile de présager de l'ampleur de l'adsorption des molécules à partir de leurs caractéristiques physico-chimiques, même si elles appartiennent à la même famille chimique. En effet, c'est d'un ensemble de propriétés telles que la solubilité, la structure électronique ou la configuration moléculaire que dépendra l'adsorption des molécules.

#### 2.1.1.2. Adsorption et propriétés de l'adsorbant

Walker et Crawford (1968) ainsi que Liu *et al.* (1971) observent une corrélation positive entre l'adsorption de différentes s-triazines et la CEC, le pH, la teneur en matières organiques, le taux d'argiles et de limons des sols, mais une corrélation négative avec la teneur en sables.

La nature minéralogique des argiles est un facteur influençant l'adsorption des s-triazines. La montmorillonite possède une plus grande capacité à adsorber l'atrazine que l'illite ou la kaolinite (Malquori *et al.*, 1967; Bailey *et al.*, 1968). D'autre part, la nature des cations

compensateurs de l'argile est importante. En effet, ces cations peuvent être en compétition avec les molécules pesticides pour les sites d'adsorption, être à l'origine de sites d'adsorption, ou permettre la formation d'association argiles-hydroxydes (Calvet *et al.*, 1980). Des études sur la nature du cation équilibrant les charges négatives de l'argile ont montré que la substitution de l'ion $H^+$ par le calcium provoque une diminution de l'adsorption (Malquori *et al.*, 1967).

Hance (1969 a) montre que pour un même pH, la substitution du $Ca^{2+}$ par $Mg^{2+}$ ou $Na^+$ sur la montmorillonite ne modifie pas sensiblement l'adsorption de l'atrazine. Par contre, Tercé et Calvet (1977) indiquent que le remplacement du calcium par $Fe^{3+}$ ou $Al^{3+}$ sur la montmorillonite favoriserait l'adsorption de l'atrazine, avec un effet plus marqué du fer que de l'aluminium. De plus, ces auteurs montrent une adsorption plus intense de l'atrazine sur le complexe argile - hydroxyde d'aluminium que sur le complexe argile-hydroxyde de fer, plus adsorbants eux-mêmes que les complexes argile-Fe, argile-Al ou que les hydroxydes de Fe ou de Al. Un pouvoir polarisant du cation plus élevé ($Fe^{3+} > Al^{3+} > Ca^{2+}$) augmenterait l'acidité de surface des argiles, ce qui entraînerait la formation de liaisons H entre l'atrazine et les molécules d'eau d'hydratation (Tercé et Calvet, 1977).

En ce qui concerne le rôle des oxydes et hydroxydes sur l'adsorption, peu d'auteurs s'y sont intéressés. Nous citerons ici les travaux de Huang *et al.* (1984) qui montrent une baisse significative de l'adsorption de l'atrazine consécutive à la destruction des sesquioxydes avec destruction préalable de la matière organique. Ces résultats sont confirmés par les travaux de Tercé et Calvet (1977) qui démontrent le rôle de l'aluminium et du fer, et de leurs hydroxydes dans l'adsorption de l'atrazine par des argiles pures. Borgaard *et al.* (1988) montrent que l'atrazine s'adsorbe en quantité insignifiante sur les oxydes de fer et d'aluminium purs.

Parallèlement, des travaux ont été menés en ce qui concerne le rôle joué par la nature de la matière organique. Tompkins *et al.* (1968) montrent une diminution de la phytotoxicité de l'atrazine vis à vis de l'avoine lorsque 1% de lignine est incorporé au sable de la culture, alors que seul un léger effet est observé avec la cellulose. Ces résultats sont comparables à ceux de Walker et Crawford (1968) qui observent une augmentation de l'adsorption de l'atrazine lorsque les sols sont incubés avec de la paille ou de la luzerne, alors que l'apport de saccharose ne

modifie pas l'adsorption. Par ailleurs, ces auteurs montrent un accroissement de l'adsorption entre la $9^{ième}$ et la $81^{ième}$ semaine d'incubation, qu'ils attribuent à une disparition des groupes polaires de la cellulose et de l'hémicellulose lors de l'humification de la matière organique. Dunigan et Mac Intosh (1971) étudient l'effet sur l'adsorption de l'atrazine de l'extraction de différentes fractions organiques du sol par des solvants. L'extraction des graisses, des huiles, des cires et des résines entraîne une augmentation de l'adsorption qui est attribuée à une libération de sites actifs masqués par ces composés. Par contre, l'extraction des polysaccharides provoque une diminution de l'adsorption, ce qui montre leur rôle dans l'adsorption de l'atrazine. Ces mêmes auteurs observent une adsorption importante de l'atrazine sur la lignine, les acides humiques ou la quinizarine (composé résultant de la condensation de trois noyaux aromatiques, possédant deux groupements carboxyliques et un groupement phénolique).

D'autres chercheurs ont abordé le problème de manière différente à savoir par extraction des constituants de la matière organique des sols, puis en étudiant la capacité d'adsorption de ces divers constituants. Hayes *et al.* (1968) mettent en évidence l'adsorption de l'atrazine par des acides fulviques (AF), des acides humiques (AH) et des humines (H). Ils montrent que l'adsorption de l'herbicide est cinq fois plus faible lorsque ces composés sont sous la forme $Ca^{2+}$ que lorsqu'ils sont sous la forme $H^{+}$. Des résultats analogues sur le rôle du calcium sont rapportés par Gilmour et Coleman (1971) et Gaillardon (1975). Hayes *et al.* (1968) émettent l'hypothèse d'une réduction de la surface spécifique, des sites d'échanges d'ions et du nombre de liaisons H possibles lorsque le sol est saturé par $Ca^{2+}$.

Bertin (1989) montre que l'adsorption de l'atrazine par des polymères de synthèse catéchol-glycine a un comportement plus proche des acides humiques de rendzine que le polymère catéchol car les polymères catéchol-glycine sont plus proches des acides humiques naturels que le polymère catéchol par ses caractéristiques fonctionnelles et sa stéréochimie.

Dans une régression linéaire multiple, Paya-Perez *et al.* (1992) montrent que le coefficient d'adsorption est fortement corrélé au taux de carbone organique. D'autre part, ces

auteurs fractionnent la matière organique en AF, AH, H et matière organique libre (fraction de substances humiques insoluble dans l'eau et dans l'éthanol-bromoforme 1:1), et démontrent que les AH expliquent 71% de la variance, contre 26% pour les H et la matière organique libre.

Il apparaît donc que les argiles ainsi que la matière organique des sols manifestent un pouvoir d'adsorption étroitement lié à leur nature et à leur état d'équilibre ionique. Les potentialités de ces 2 constituants du sol ne s'avèrent pas additives quant à leur capacité d'adsorption (Wang *et al.*, 1992).

Talbert et Fletchall (1965) montrent que le coefficient d'adsorption de l'atrazine est plus fortement corrélé avec le taux de matière organique des sols qu'avec la teneur en argiles. Ces résultats sont confirmés par les travaux de Paya-Perez *et al.* (1992) concernant l'adsorption de l'atrazine sur 109 échantillons de sol. Barriuso et Calvet (1992) indiquent un coefficient de corrélation de 0,90 entre les coefficients d'adsorption de l'atrazine et les teneurs en carbone organique de 58 échantillons de sol.

En définitive, la teneur en carbone organique est un des facteurs essentiels gouvernant l'adsorption des s-triazines dans les sols. Toutefois Walker et Crawford (1968) montrent que lorsque le taux de matière organique des sols est inférieur à 5%, la capacité d'adsorption des argiles se manifeste. Lorsque ce taux dépasse 5%, seules les surfaces organiques seraient disponibles pour l'adsorption. A ce sujet, Hance (1969 a) pense que les particules d'argiles seraient chargées de matières humiques de sorte que les sites actifs des argiles ne seraient pas accessibles aux molécules herbicides.

En plus des constituants de la phase solide du sol, certaines des caractéristiques de la phase liquide telles que le pH, la composition ionique, les substances organiques dissoutes ou la température sont susceptibles d'influencer l'adsorption.

### 1. Effet du pH

L'accroissement de l'adsorption sur des argiles (Bailey *et al.*, 1968; Hance, 1969 a; Tercé et Calvet, 1977), sur des matières organiques (Gilmour et Coleman, 1971; Gaillardon,

1975) ou sur le sol entier (Talbert et Fletchall, 1965) aux faibles pH est, d'une manière générale, attribué à une augmentation des liaisons ioniques consécutive à la protonation des s-triazines.

### 2. Effet des sels

De nombreux travaux relatifs à l'effet des sels sur l'adsorption ont été synthétisés par Calvet *et al.* (1980) et Schiavon (1980).

L'examen des résultats concernant les molécules neutres montrent que lorsque la force ionique est supérieure à 1, l'adsorption augmente avec la concentration saline. Quand la force ionique est inférieure à l'unité, l'effet est variable. Dans le premier cas, la diminution de la solubilité des pesticides lorsque la force ionique augmente expliquerait l'accroissement de l'adsorption par un effet d'exclusion (salting out effect). Mais cette explication n'est pas évidente car les observations relatives à l'influence de la solubilité sur l'adsorption sont contradictoires. Dans le second cas, les effets observés sont plus difficiles à expliquer et seraient dus à des modifications des propriétés de l'adsorbant liées à des changements d'agrégation et d'hydratation des surfaces (Calvet *et al.*, 1980).

### 3. Effet des substances organiques dissoutes

Spurlock et Biggar (1990) montrent que l'adsorption de la simazine ne dépend pas de la présence de matière organique soluble pour une concentration allant jusqu'à 45 ppm de carbone organique. Au contraire, Barriuso *et al.* (1992) montrent une augmentation de 10% de l'adsorption de l'atrazine par un sol lorsque celui-ci est préincubé pendant 8 jours avec une fraction organique soluble dans l'eau. Ils démontrent par ailleurs que la préincubation de la fraction organique soluble avec l'herbicide entraîne une légère diminution de l'adsorption, ce qui s'expliquerait par la formation de complexes entre l'atrazine et la fraction organique soluble. Ces résultats sont confirmés par les travaux de Madhun *et al.* (1986) qui mettent en évidence l'existence de complexes entre la simazine et des matières organiques solubles dans l'eau, vraisemblablement des acides fulviques de PM : 700 à 5000 D.

### 4. La température

L'effet de la température est très variable, l'adsorption pouvant augmenter, diminuer ou rester constante suivant les matériaux étudiés: fractions organiques, argiles, sols entier... Il n'est pas possible de proposer une explication générale rendant compte des diverses observations. Cette diversité d'effets impliquerait l'intervention de plusieurs mécanismes lors de l'adsorption des molécules sur les différents adsorbants.

La diversité des effets engendrés par la variation du pH, de la température et de la salinité montre qu'il existe un certain nombre de possibilités quant aux liaisons impliquées dans l'adsorption des s-triazines. Le paragraphe suivant indique les mécanismes mis en jeu.

## 2.1.2. Les mécanismes de l'adsorption

L'analyse des spectres IR de complexes herbicides - acides humiques (Sullivan et Felbeck, 1968; Senesi et Testini, 1982; Li et Felbeck, 1972), ou les résultats obtenus par méthylation de divers groupements fonctionnels de la matière organique (Hayes *et al.*, 1968; Li et Felbeck, 1972) indiquent une participation importante dans l'adsorption des groupes carboxyliques, carbonyles, hydroxyles et phénoliques de la matière organique ce qui suggère l'existence d'une liaison ionique et/ou hydrogène. Ces résultats sont confirmés par Kalouskova (1989) qui montre que la capacité d'adsorption de l'atrazine sur des AH dépend de leur teneur en groupements fonctionnels acides (essentiellement -COOH) capables de former des liaisons hydrogène. Pour l'atrazine, Welhouse *et al.* (1993) montrent l'existence de liaisons faibles à moyennement fortes avec les groupements fonctionnels amine, hydroxyl et carbonyl de la matière organique et de liaisons fortes avec les groupements -COOH et amide qui interagissent avec l'atrazine en donnant et acceptant une liaison hydrogène. Ces interactions coopératives requièrent une capacité des 2 molécules du complexe à redistribuer leur charge électronique et à renforcer la complexation, et une géométrie favorable entre l'atrazine et l'adsorbant. Cette hypothèse est confirmée par les travaux de Wang *et al.* (1991) qui mettent en évidence une plus forte adsorption de l'atrazine sur les AH que sur les AF malgré la plus forte teneur de ces derniers en groupements -COOH. Une différence de configuration moléculaire des AF et des

AH est évoquée par ces auteurs pour expliquer leur comportement différent lors de l'adsorption.

L'existence de liaisons hydrogène est démontrée entre l'atrazine et des complexes montmorillonites - hydroxydes de fer ou d'aluminium par Tercé et Calvet (1977).

Des liaisons hydrogène seraient aussi à l'origine de l'adsorption de l'atrazine, sous sa forme neutre, sur les smectites (Laird *et al.*, 1992).

D'autres auteurs supposent l'existence de liaisons de Van der Waals (Hance, 1969 b; Nearpass, 1972), et/ou de coordination (Hance, 1969 b) ou encore de liaisons ioniques (Brown et White, 1969).

En définitive, il semble que la liaison hydrogène soit une des principales liaisons responsables de l'adsorption de l'atrazine sur les constituants du sol (argiles, fractions organiques). L'existence des autres liaisons reste hypothétique ou encore incomplètement démontrée.

L'adsorption des pesticides est un phénomène réversible ou partiellement réversible, le processus inverse constitue la désorption. L'intensité de désorption dépend des interactions pesticides - sol mises en jeu et constitue un phénomène important car c'est d'elle que dépend la remise en solution de pesticides préalablement adsorbés.

### 2.2. La désorption

Contrairement à l'adsorption, la désorption a été beaucoup moins étudiée. Les données concernant la désorption sont souvent obtenues au moyen de mises à l'équilibre en batch, plusieurs équilibrations successives générant une isotherme de désorption.

L'adsorption des s-triazines et de l'atrazine en particulier, apparaît comme un phénomène partiellement réversible. En effet, de nombreux auteurs observent l'existence d'une hystérésis lors de la désorption (Singh *et al.*, 1989; Clay et Koskinen, 1990 a et 1990 b).

Une partie de l'hystérésis observée correspondrait à des résidus non désorbables liés au sol. Le pourcentage d'herbicide non désorbable augmenterait avec le temps de contact sol-herbicide (Khan, 1982 a; Schiavon, 1988 b; Pignatello et Huang, 1991; Scribner *et al.*, 1992).

Clay et Koskinen (1990 a) émettent l'hypothèse que l'hystérésis serait également, en partie, le résultat de la dégradation de l'atrazine en hydroxy-atrazine, métabolite plus fortement retenu par le sol. Ces auteurs montrent que plus de 99% du $^{14}C$ contenu dans le surnageant, lors de désorption en batch, sont de l'atrazine tandis que 0,2% correspond à de l'hydroxy-atrazine.

Des travaux de Barriuso *et al.* (1992) mettent en évidence que la présence de certains composés organiques en solution limite la désorption de l'atrazine. Par contre Clay *et al.* (1988) montrent que la présence de carbone organique hydrosoluble n'influençe pas la désorption.

La quantité d'herbicide non désorbable dépend également du type de sol, de l'herbicide appliqué et du nombre de pas d'équilibration.

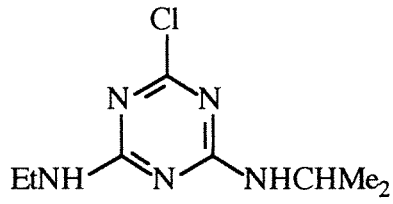
Si le phénomène d'hystérésis est bien réél en ce qui concerne les s-triazines, il ne semble pas encore, à l'heure actuelle, totalement compris. L'hypothèse explicative la plus argumentée est celle de la formation de résidus non extractibles du sol.

## 3. ETUDE EXPERIMENTALE

### 3.1. Matériels et méthodes

#### 3.1.1. Les molécules étudiées

La figure 1-1 donne les principales caractéristiques physico-chimiques des deux s-triazines. Les molécules sont uniformément marquées sur le noyau s-triazinique et ont une activité spécifique respective de 6,59 x $10^8$ Bq.mmol$^{-1}$ (5,59 x $10^8$ Bq.mmol$^{-1}$ pour l'atrazine appliquée sur les lysimètres) et 9,95 x $10^8$ Bq.mmol$^{-1}$ pour l'atrazine et la terbuthylazine. La pureté radiochimique est de 98,6% pour l'atrazine et supérieure à 98% pour la terbuthylazine.




**ATRAZINE**

**Nom chimique** : 2-chloro-4-éthylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazine (IUPAC).

**Poids moléculaire** : 215,69.

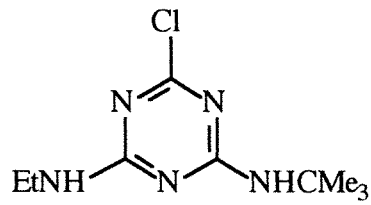
**Point d'ébullition** : 176 °C.

**Tension de vapeur** : 0,04 mPa à 20°C.

**Stabilité** : stable en milieu neutre, légèrement alcalin ou acide.

**Solubilité** : 28 $mg.l^{-1}$ dans l'eau à 20°C; 52 $g.l^{-1}$ dans le chloroforme; 18 $g.l^{-1}$ dans le méthanol.

**Toxicité** : DL50 rats (voie orale) : 3080 $mg.kg^{-1}$; CL50 truite arc en ciel (96h) : 8,8 $mg.l^{-1}$; non toxique pour les abeilles.




**TERBUTHYLAZINE**

**Nom chimique** : 2-tert-butylamino-4-chloro-6-éthylamino-1,3,5-triazine (IUPAC).

**Poids moléculaire** : 229,72.

**Point d'ébullition** : 177-179 °C.

**Tension de vapeur** : 0,15 mPa à 20°C.

**Stabilité** : stable en milieu neutre, légèrement alcalin ou acide.

**Solubilité** : 8,5 $mg.l^{-1}$ dans l'eau à 20°C; 10 $g.l^{-1}$ dans l'isopropanol.

**Toxicité** : DL50 rats (voie orale) : 2160 $mg.kg^{-1}$; CL50 truite arc en ciel (96h) : 4,6 $mg.l^{-1}$; non toxique pour les abeilles.

Figure 1-1 : Principales caractéristiques physico-chimiques de l'atrazine et de la terbuthylazine

### 3.1.2. Les sols utilisés

Les sols sont trois sols agricoles de la région d'Orléans différant par leur granulométrie et leur teneur en carbone : un sol brun calcique prélevé à la Mouise à une vingtaine de km au Nord-Ouest d'Orléans (Villamblain, 45), un sol brun calcaire et un pélosol calcique prélevés à une quarantaine de km au Nord-Est d'Orléans (Chapelon, 45). La nappe des calcaires de Beauce est située à 15 m de profondeur pour le site de Villamblain, et à 60 m pour le site de Chapelon. Les profils type de ces sols sont donnés dans l'annexe 1.

Les échantillons de sol sont prélevés sur une profondeur de 30 cm, séchés à l'air, homogénéisés et tamisés à 3,15 mm. Les principales caractéristiques des sols sont données dans le tableau 1-1.

Tableau 1-1 : Analyse granulométrique et caractéristiques physico-chimiques des trois sols.

| Sol | pH ($H_2O$) | Granulométrie † Sables | Limons | Argiles | Corg ‡ % | $CaCO_3$ % | CEC (meq/100g) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | ——— % ——— | | | | | |
| Sol brun calcique | 8,2 | 3,6 | 64,7 | 31,7 | 1,11 | 1,9 | 18,1 |
| Sol brun calcaire | 8,0 | 29,2 | 19,5 | 51,3 | 1,50 | 26,4 | 23,7 |
| Pélosol | 8,0 | 24,5 | 13,0 | 62,5 | 1,08 | 3,2 | 28,6 |

† Granulométrie sans décarbonatation sur des résines amberlite IRN 77 saturées en Na.

‡ Corg : carbone organique dosé par combustion à 940°C à l'aide d'un Carmhograph 12 Wösthoff.

### 3.1.3. Adsorption

#### 3.1.3.1. Cinétiques et isothermes d'adsorption

Les solutions herbicides sont préparées dans de l'eau distillée. Les concentrations vont de 0,08 à 20 $mg.l^{-1}$ pour l'atrazine et de 0,2 à 6,5 $mg.l^{-1}$ pour la terbuthylazine du fait de la plus faible solubilité dans l'eau de cette dernière. Les solutions contiennent approximativement 170 $Bq.ml^{-1}$ d'herbicide marqué au $^{14}C$ (seulement 80 $Bq.ml^{-1}$ pour la solution de terbuthylazine à 0,2 $mg.l^{-1}$).

Les sols sont broyés et tamisés dans leur totalité à 50 $\mu$m. Chaque échantillon consiste en 2 g de sol mis en suspension dans 10 ml de la solution herbicide (ratio sol / solution : 1/5, P/V) dans un tube à centrifuger en polypropylène de 16 ml. Les tubes sont agités à l'aide d'un agitateur rotatif dans une pièce thermostatée à 20 ± 1°C.

Une étude préliminaire des cinétiques d'adsorption aux temps 0 - 10 min - 30 min - 1 h - 2 h - 4 h - 8 h - 24 h - 48 h - 96 h permet de connaître le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Les cinétiques sont réalisées à deux concentrations initiales différentes, à savoir 1,5 et 15 $mg.l^{-1}$ pour l'atrazine et 0,5 et 5 $mg.l^{-1}$ pour la terbuthylazine.

En ce qui concerne les isothermes, les tubes sont agités pendant 48 h pour atteindre l'équilibre d'adsorption (temps estimé par l'étude cinétique préalable). Les suspensions sont alors centrifugées pendant 30 min à 4000 *g* (centrifugeuse Beckman - Model J 2-21, thermostatée à 20 ± 1°C). Des blancs, sans sol, préparés de manière analogue, ne montrent pas d'adsorption sur les tubes en polypropylène. La quantité d'herbicide adsorbée par le sol à l'équilibre est déterminée par différence entre la concentration initiale et la concentration à l'équilibre de la solution d'herbicide. La radioactivité du surnageant est mesurée par comptage en scintillation liquide (CSL) de 1 ml de surnageant dans 10 ml d'ultima gold $^{TM}$ (Packard) avec un Packard Tri-carb 460 CD. Chaque point des cinétiques ou des isothermes correspond à la valeur moyenne de trois répétitions.

Les cinétiques d'adsorption sont décrites par un modèle logarithmique, un modèle hyperbolique, ainsi que deux modèles à compartiments (Jamet *et al.*, 1985).

Les isothermes d'adsorption sont décrites pour chaque herbicide à l'aide de l'équation de Freundlich :

$$x/m = K_f \, Ceq^{\,n} \qquad (1)$$

x/m : quantité d'herbicide adsorbée sur la phase solide à l'équilibre ($mg.kg^{-1}$)

Ceq : concentration de l'herbicide dans le surnageant à l'équilibre ($mg.l^{-1}$)

$K_f$, n : constantes empiriques.

### 3.1.3.2. Composition minéralogique des argiles

La fraction de sol inférieure à 2 $\mu$m est extraite par mise en suspension aux ultrasons et sédimentation par centrifugation. Il a été préparé des lames orientées normales, glycolées et chauffées à 490°C pendant 4 heures. La composition minéralogique des argiles est déterminée par diffraction aux rayons X. Les échantillons sont analysés à l'aide d'un diffractomètre Philips PW 1710.

### 3.1.3.3. Nature de la matière organique des trois sols

#### 1. Fractionnement physique (figure 1-2)

Les agrégats de sol (< 3,15 mm) sont préalablement dispersés par agitation de 35 g de sol et 5 billes d'agate dans 200 ml d'eau distillée. Les échantillons sont ensuite tamisés à 50 $\mu$m sous eau distillée, ce qui permet de séparer la matière organique humifiée (fraction inférieure à 50 $\mu$m) des composés organiques peu humifiés (fraction supérieure à 50 $\mu$m) (Bruckert *et al.*, 1978). La fraction inférieure à 50 $\mu$m est récupérée par centrifugation à 10 000 *g* pendant 30 minutes. Les deux fractions sont ensuite séchées à l'étuve à 45°C, puis broyées. Le carbone de la fraction supérieure à 50 $\mu$m est dosé par combustion au carmhograph après décarbonatation de l'échantillon.

Pour chacun des trois sols, la fraction inférieure à 50 $\mu$m est décarbonatée afin d'améliorer l'extractibilité de la matière organique (Chouliaras *et al.*, 1975). La décarbonatation de cette fraction, préalablement humidifiée à100% de la capacité au champ, est effectuée par acidification jusqu'à pH = 4 (HCl 2N) sous agitation (environ 48 heures). On centrifuge ensuite à 10 000 *g* pendant 30 minutes. Le surnageant est écarté, puis le culot lavé deux fois par 100 ml d'eau distillée. Le dosage du carbone est effectué dans le surnageant provenant de la décarbonatation et des lavages afin d'estimer les pertes en carbone. Ce culot est séché, finement broyé (≈ 50 $\mu$m), puis les dosages de carbone et d'azote sont effectués.

### 2. Extraction de la matière organique (figure 1-2)

L'extraction de la matière organique est réalisée à partir de 5 g de la fraction inférieure à 50 $\mu$m (décarbonatée) par 100 ml d'une solution de pyrophosphate (1) soude (1% - 0,1 N). On procède à des extractions successives jusqu'à épuisement de la matière organique extractible (obtention d'un liquide clair). Après chaque extraction, la matière organique en solution est récupérée par centrifugation (10 000 *g* pendant 30 minutes). A la dernière étape, le culot des humines est lavé avec 100 ml de HCl (0,1 N), puis 100 ml d'eau distillée. Ces solutions seront, après centrifugation, ajoutées au liquide d'extraction. Après séchage et broyage du culot correspondant aux humines, le carbone et l'azote sont dosés par combustion. La floculation des argiles dans l'extrait alcalino-soluble est réalisée par addition de 2% de KCl. Après 12h de décantation à 4°C, elles sont récupérées pour être ajoutées aux humines.

Dans l'extrait organique ainsi obtenu, on sépare les composés acido-solubles (acides fulviques) des composés acido-insolubles (acides humiques) par acidification à pH 1,5. On laisse décanter l'extrait pendant 12h à 4°C. Puis une centrifugation pendant 30 min à 10 000 *g* permet de séparer le culot correspondant aux acides humiques, du surnageant correspondant aux acides fulviques. Le dosage du carbone est effectué dans l'extrait des alcalino-solubles et des acides fulviques.

### 3. Dosage du carbone et de l'azote organiques des différentes fractions (figure 1-2)

L'analyse du carbone et de l'azote organique des échantillons solides s'effectue à l'aide d'un CHN + O, Carlo Erba 1106. La combustion se déroule en four fermé, sous courant d'oxygène, à 1020°C, avec formation de $CO_2$ et oxydes d'azote, réduits par la suite en $N_2$. Le dosage de ces éléments sous leur forme moléculaire gazeuse s'effectue en CPG (gaz vecteur : hélium, détecteur à conductivité thermique). Les seuils de détection du CHN sont de 1 $mg.kg^{-1}$ pour le carbone et de 3 $mg.kg^{-1}$ pour l'azote.

(1) Tetra-sodium-diphosphate

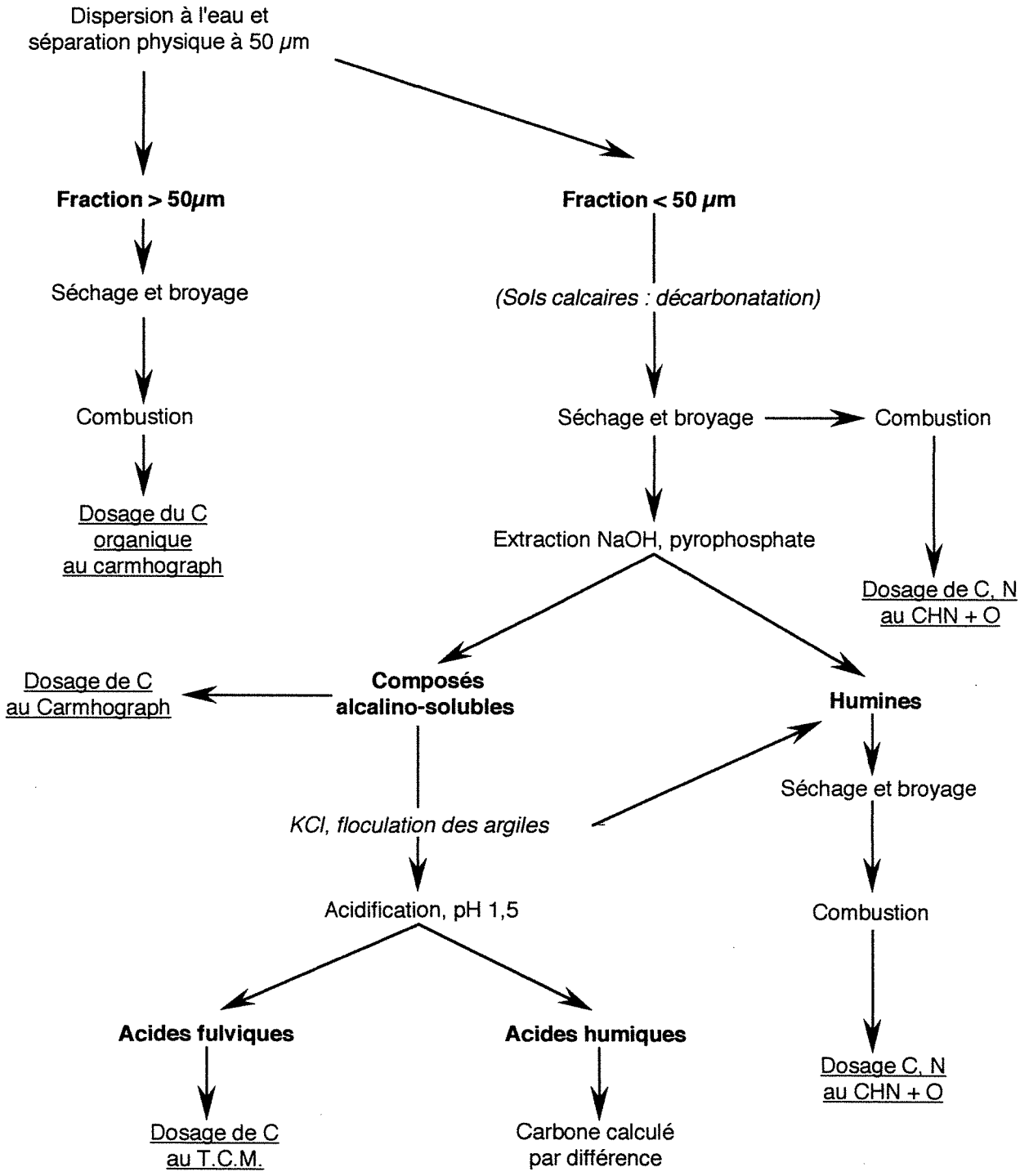



Figure 1-2 : Protocole de fractionnement des sols et d'analyse de la matière organique

Le dosage du carbone de la fraction supérieure à 50 $\mu$m et de la fraction alcalino-soluble s'effectue à l'aide d'un Carmhograph 12 Wöstoff. La combustion est réalisée en four ouvert à 940°C et le dosage du $CO_2$ produit se fait par mesure des variations de la conductivité électrique d'une solution de NaOH (0,025 N). Les échantillons sont des solides ou des liquides préalablement évaporés à 40°C dans des nacelles en porcelaine émaillée (les échantillons alcalins sont acidifiés par HCl 1 N au cours de l'évaporation). Le seuil de détection du Carmhograph est de 1 $mg.kg^{-1}$.

L'analyse d'échantillons liquides solubles en milieu acide (acides fulviques) s'effectue à l'aide d'un T.C.M. Carlo Erba 400. La combustion se déroule en four fermé à 880°C. Le $CO_2$ dégagé est méthanisé et le dosage s'effectue par un détecteur à ionisation de flammes. Le seuil de détection est de 2 $mg.l^{-1}$.

### 3.1.4. Isothermes de désorption

La désorption des herbicides a été déterminée à partir d'échantillons (3 répétitions) équilibrés 48h avec 1,6 ou 15,1 $mg.l^{-1}$ d'atrazine, ou avec 0,5 ou 5 $mg.l^{-1}$ de terbuthylazine. Les solutions contiennent approximativement 170 $Bq.ml^{-1}$ de s-triazine $^{14}C$. Après 24 h d'équilibre et une centrifugation subséquente pendant 30 min à 4 000 *g*, le surnageant est éliminé et remplacé par le même volume d'une solution de $CaCl_2$ 0,01M. Les tubes sont vibrés pour disperser le culot de sol, puis agités sur un agitateur rotatif pendant 24 h à 20 ± 1°C et centrifugés de nouveau. La radioactivité du surnageant est mesurée par CSL. La quantité d'herbicide restant adsorbée par le sol est calculée par différence entre la quantité initialement adsorbée et la quantité désorbée. Ce processus d'équilibration est répété cinq fois (quatre fois pour le système atrazine - sol brun calcaire), donnant ainsi cinq concentrations décroissantes successives. Les isothermes de désorption sont décrites par l'équation de Freundlich :

$$x/m = K_{fd}\ Ceq^{\,nd} \qquad (2)$$

x/m : quantité d'herbicide adsorbée ($mg.kg^{-1}$)

Ceq : concentration de l'herbicide dans le surnageant à l'équilibre ($mg.l^{-1}$)

$K_{fd}$, $n_d$ : constantes de désorption.

Un second modèle empirique a également été utilisé. Les isothermes de désorption y sont décrites par la somme d'une fonction linéaire et d'une fonction inverse exponentielle, correspondant à des compartiments de désorption différente (Barriuso *et al.*, 1992).

$$x/m = K_1 C + (x/m)_n (1 - \exp(-K_2 C)) \quad (3)$$

x/m : quantité d'herbicide adsorbée ($mg.kg^{-1}$)

$(x/m)_n$ : Quantité d'herbicide adsorbé dans le compartiment exponentiel ($mg.kg^{-1}$)

C : concentration de l'herbicide dans le surnageant à l'équilibre ($mg.l^{-1}$)

$K_1$, $K_2$ : constantes de désorption.

Les paramètres de ce modèle, eq.(3), sont calculés à l'aide du programme Hauss-82 d'ajustement non linéaire (Jolivet, 1983), utilisant l'algorithmique de Marquardt (Marquardt, 1963).

## 3.2. Résultats et discussion

### 3.2.1. Cinétiques d'adsorption de la terbuthylazine et de l'atrazine

Ces cinétiques d'adsorption montrent l'existence de deux phases (Figure 1-3, (a) à (d)) :

- Une première phase pendant laquelle l'adsorption du pesticide sur le sol est très rapide. Pendant la première heure d'adsorption, plus de 80% de la quantité maximale adsorbée de terbuthylazine ou d'atrazine sont adsorbés (75% pour le sol brun calcique).

- Une seconde phase d'adsorption très lente pendant laquelle s'installe un équilibre entre la phase liquide et la phase solide.

Ces cinétiques sont bien représentées par une régression logarithmique : Qads = a + b ln (t) (tableau 1-2). Nous avons éliminé la valeur correspondant à t = 0 pour ce modèle.

La quantité d'herbicide adsorbée au temps 1 est plus élevée lorsque la concentration de la solution en pesticide est plus forte (tableau 1-2). Il n'y aurait donc pas de saturation des sites d'adsorption pour les concentrations choisies, c'est à dire 0,5 et 5 $mg.L^{-1}$ pour la

terbuthylazine et 1,5 et 15 mg.L$^{-1}$ pour l'atrazine. Pour les deux s-triazines, la quantité adsorbée initiale diminue dans le sens sol brun calcaire > sol brun calcique > pélosol. Les sites d'adsorption seraient plus difficilement accessibles, au temps 1, pour les deux molécules dans le pélosol.

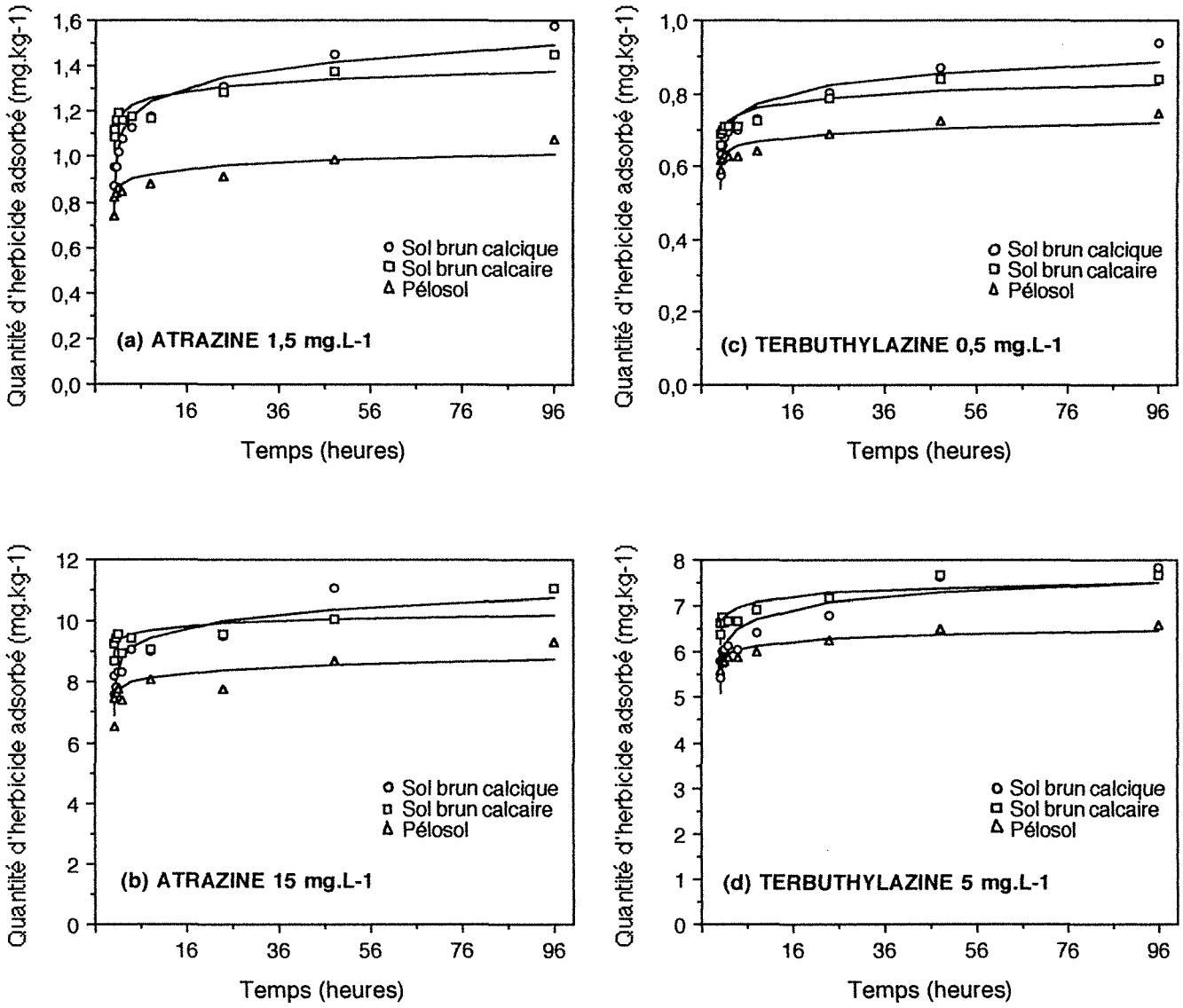



Figure 1-3 : Cinétiques d'adsorption de l'atrazine ((a) et (b)) et la terbuthylazine ((c) et (d)) sur les trois sols.

Les symboles correspondent aux données expérimentales. Les courbes représentent le modèle logarithmique.

La pente b est faible et augmente avec la concentration de l'herbicide en solution. Il semblerait donc que les molécules d'atrazine et de terbuthylazine s'adsorbent plus rapidement pour des concentrations plus élevées de la solution du sol.

Tableau 1-2 : Cinétiques d'adsorption de la terbuthylazine et de l'atrazine dans les 3 sols. Paramètres d'ajustement du modèle logarithmique : Qads = a + b lnt (t exprimé en heure).

| Herbicide | Sol | $C_i$ † $mg.L^{-1}$ | a ‡ | b ‡ | $r^2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Atrazine | Sol brun calcique | 1,5 | 1,04 *(0,99-1,09)* | 0,10 *(0,12-7,80)* | 0,997 |
| | | 15 | 8,42 *(8,00-8,85)* | 0,51 *(0,34-0,68)* | 0,997 |
| | Sol brun calcaire | 1,5 | 1,16 *(1.12-1.21)* | 0,05 *(0,84-0,87)* | 0,998 |
| | | 15 | 9,32 *(8,91-9,72)* | 0,19 *(0,03-0,36)* | 0,998 |
| | Pélosol | 1,5 | 0,85 *(0,82-0,89)* | 0,03 *(0,02-0,05)* | 0,998 |
| | | 15 | 7,66 *(7,31-8,00)* | 0,24 *(0,11-0,37)* | 0,998 |
| Terbuthylazine | Sol brun calcique | 0,5 | 0,68 *(0,65-0,71)* | 0,05 *(0,03-0,06)* | 0.998 |
| | | 5 | 6,05 *(5,79-6,32)* | 0,32 *(0,21-0,43)* | 0,998 |
| | Sol brun calcaire | 0,5 | 0,71 *(0,68-0,73)* | 2,59 *(1,74-3,45)* | 0.999 |
| | | 5 | 6,72 *(6,55-6,89)* | 0,17 *(0,11-0,24)* | 0,999 |
| | Pélosol | 0,5 | 0,63 *(0,61-0,65)* | 0.02 *(0,01-0,03)* | 0.999 |
| | | 5 | 5,87 *(5,76-5,98)* | 0,13 *(0,09-0,18)* | 0,999 |

† Ci : concentration initiale en herbicide
‡ Les chiffres entre parenthèses correspondent à l'intervalle de confiance à 95%

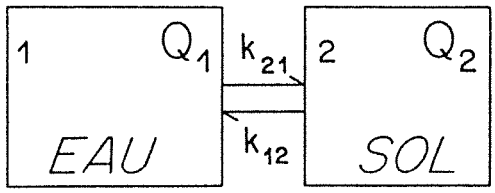
Ce modèle logarithmique, purement empirique ne permet pas d'estimer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, ni la quantité maximale d'herbicide adsorbée sur les sols. Nous avons utilisé pour cela différents modèles (Figure 1-4) proposés par Jamet *et al.* (1985) :

- Le modèle hyperbolique (empirique) déduit de l'allure des courbes de cinétiques d'adsorption.

- Les modèles à compartiments dans lesquels le système sol-eau est assimilé à un système fermé à 2 ou 3 compartiments. Dans ce dernier modèle, le sol comprend un compartiment correspondant à une cinétique d'adsorption "rapide" (compartiment 2), et un autre correspondant à une cinétique d'adsorption "lente" (compartiment 3) ainsi qu'une phase liquide (compartiment 1). Ce modèle suppose qu'aucun échange n'ait lieu entre ces deux compartiments.

$$Q\,ads^{(t)} = \frac{Qmax.\,t}{k + t}$$

Le modèle hyperbolique

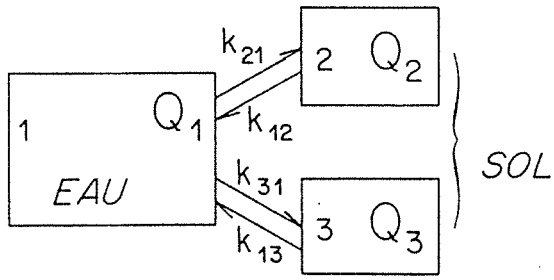



Le modèle à deux compartiments

$$* \quad \frac{dQ_1}{dt} = -k_{21}Q_1 + k_{12}Q_2$$

$$* \quad \frac{dQ_2}{dt} = k_{21}Q_1 - k_{12}Q_2$$

$$Q_2(t) = \frac{k_{21}Q_0}{k_{21}-k_{12}}\left(1 - e^{-(k_{21}+k_{12})t}\right)$$




Le modèle à trois compartiments

$$* \quad \frac{dQ_1}{dt} = -(k_{21}+k_{31})Q_1 + k_{12}Q_2 + k_{13}Q_3$$

$$* \quad \frac{dQ_2}{dt} = k_{21}Q_1 - k_{12}Q_2$$

$$* \quad \frac{dQ_3}{dt} = k_{31}Q_1 - k_{13}Q_3$$

avec $\lambda_2$ et $\lambda_3$ solutions de l'équation suivante:

$$\lambda^2 + \lambda\,(k_{12}+k_{21}+k_{13}+k_{31}) + k_{12}k_{13}+k_{21}k_{13}+k_{12}k_{31}$$

et

$$* \quad \lambda_2 < \lambda_3 < 0 \qquad * \quad \frac{(k_{12}+\lambda_2)(k_{13}+\lambda_2)}{\lambda_2(\lambda_2-\lambda_3)} > 0$$

$$* \quad \frac{(k_{12}+\lambda_3)(k_{13}+\lambda_3)}{\lambda_3(\lambda_3-\lambda_2)} < 0$$

$$Q_2(t)+Q_3(t) = Q_0\left[\frac{k_{21}k_{13}+k_{12}k_{31}}{\lambda_2\lambda_3} - \frac{(k_{12}+\lambda_2)(k_{13}+\lambda_2)}{\lambda_2(\lambda_2-\lambda_3)}e^{\lambda_2 t} + \frac{(k_{12}+\lambda_3)(k_{13}+\lambda_3)}{\lambda_3(\lambda_3-\lambda_2)}e^{\lambda_3 t}\right]$$

Figure 1-4 : Différents modèles de cinétiques d'adsorption d'un pesticide sur le sol (d'après Jamet *et al.*, 1985).

Le modèle à trois compartiments fournit des coefficients de détermination nettement supérieurs aux deux autres modèles. Seuls les paramètres fournis par le modèle à trois compartiments sont donnés ici (tableaux 1-3 et 1-4).

Les constantes d'équilibre de l'atrazine et de la terbuthylazine ($k_{21}/k_{12}$) dans le compartiment à adsorption "rapide" diminuent dans le sens : sol brun calcaire ≈ sol brun calcique > pélosol. Cette observation confirme celle faite sur les quantités d'herbicide adsorbées au temps initial pour le modèle logarithmique. La constante d'équilibre des deux s-triazines ($k_{31}/k_{13}$) dans le compartiment à adsorption "lente" suit l'ordre suivant : sol brun calcique > sol brun calcaire > pélosol. Jamet *et al.* (1985) indiquent qu'une origine physique possible du compartiment 3 proviendrait du fait que la diffusion dans la microporosité du sol permettrait aux molécules d'atteindre des sites non immédiatement accessibles (phase d'adsorption lente). Ainsi, la diffusion de l'atrazine semble plus importante quantitativement dans la microporosité du sol brun calcique que dans les deux autres sols. La forte teneur en argiles du pélosol (62,5%) et du sol brun calcaire (51,3%), contre 31,7% pour le sol brun calcique pourrait être à l'origine d'un volume microporal plus important, ou d'une microporosité plus difficile d'accès aux molécules herbicides dans le cas des deux premiers sols.

Par ailleurs, les vitesses d'adsorption dans les compartiments 2 et 3 sont environ 2 fois plus élevées pour la terbuthylazine que pour l'atrazine. La cinétique d'adsorption de la terbuthylazine dans les trois sols est plus rapide que celle de l'atrazine. Ceci peut être dû à la plus faible solubilité de la terbuthylazine, 8,5 $mg.l^{-1}$ contre 28 $mg.l^{-1}$ pour l'atrazine.

Ce modèle permet d'estimer la quantité maximale d'herbicide adsorbée ($Q_{max}$) par les sols. Lorsque la quantité adsorbée est égale à la valeur 0,95 $Q_{max}$, on estime que le temps d'équilibre est atteint. Les temps d'équilibre sont de 48h pour la terbuthylazine (96h pour le sol brun calcique à la concentration de 0,5 $mg.l^{-1}$), et de 96h et plus dans le cas de l'atrazine. Cependant, le temps d'équilibre de 48h a été retenu pour les deux molécules. En effet, d'autres phénomènes tels que l'hydrolyse de la molécule, pouvant modifier l'adsorption, pourraient intervenir sur une période plus longue.

Tableau 1-3 : Cinétique d'adsorption de l'atrazine dans les trois sols. Paramètres d'ajustement du modèle à trois compartiments.

| Sol | $C_i$ † mg.L$^{-1}$ | $k_{21}$ ‡ | $k_{12}$ ‡ | $k_{31}$ ‡ | $k_{13}$ ‡ | $r^2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Sol brun calcique | 1,5 | 0,864 | 5,538 | 0,003 | 0,030 | 0,982 |
| | | *(0,647-1,081)* | *(3,970-7,107)* | *(0,002-0,005)* | *(0,014-0,046)* | |
| | 15 | 6,336 | 52,837 | 0,002 | 0,038 | 0,929 |
| | | ¶ | ¶ | *(-0,022-0,024)* | *(0,005-0,071)* | |
| Sol brun calcaire | 1,5 | 1,421 | 7,816 | 0,0012 | 0,015 | 0,980 |
| | | *(1,122-1,721)* | *(6,062-9,569)* | *(0,0007-0,0017)* | *(0,003-0,03)* | |
| | 15 | 2,369 | 17,023 | 0,0003 | 0,0000 | 0,853 |
| | | *(-7,86-12,59)* | *(-58,6-92,9)* | *(0,0000-0,0000)* | *(-0,027-0,027)* | |
| Pélosol | 1,5 | 0,798 | 6,241 | 0,0005 | 0,006 | 0,991 |
| | | *(0,713-0,883)* | *(5,512-6,970)* | *(0,0003-0,0007)* | *(0,003-0,014)* | |
| | 15 | 0,642 | 6,291 | 0,0003 | 0,0003 | 0,929 |
| | | *(0,472-0,812)* | *(4,451-8,130)* | *(0,0000-0,0000)* | *(-0,02-0,03)* | |

† $C_i$ : Concentration initiale de l'herbicide.
‡ Les chiffres entre parenthèses correspondent à l'intervalle de confiance à 95%.
¶ Intervalles de confiance très grands.

Tableau 1-4 : Cinétique d'adsorption de la terbuthylazine dans les trois sols. Paramètres d'ajustement du modèle à trois compartiments.

| Sol | $C_i$ † mg.L$^{-1}$ | $k_{21}$ ‡ | $k_{12}$ ‡ | $k_{31}$ ‡ | $k_{13}$ ‡ | $r^2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Sol brun calcique | 0,5 | 1,735 | 4,746 | 0,005 | 0,021 | 0,996 |
| | | *(1,591-1,879)* | *(4,298-5,194)* | *(0,004-0,006)* | *(0,015-0,027)* | |
| | 5 | 1,937 | 6,203 | 0,004 | 0,024 | 0,985 |
| | | *(1,567-2,307)* | *(4,906-7,500)* | *(0,002-0,005)* | *(0,011-0,036)* | |
| Sol brun calcaire | 0,5 | 2,753 | 7,174 | 0,004 | 0,034 | 0,986 |
| | | *(2,224-3,282)* | *(5,698-8,650)* | *(0,003-0,006)* | *(0,019-0,049)* | |
| | 5 | 2,960 | 8,237 | 0,002 | 0,024 | 0,946 |
| | | *(1,856-4,035)* | *(5,100-11,374)* | *(0,004-0,034)* | *(0,001-0,047)* | |
| Pélosol | 0,5 | 2,547 | 7,745 | 0,0026 | 0,0235 | 0,990 |
| | | *(2,145-2,950)* | *(6,449-9,040)* | *(0,001-0,003)* | *(0,014-0,033)* | |
| | 5 | 2,719 | 9,025 | 0,002 | 0,036 | 0,982 |
| | | *(2,174-3,264)* | *(7,134-10,916)* | *(0,001-0,003)* | *(0,018-0,052)* | |

† $C_i$ : Concentration initiale de l'herbicide.
‡ Les chiffres entre parenthèses correspondent à l'intervalle de confiance à 95%.

### 3.2.2. Isothermes d'adsorption de la terbuthylazine et de l'atrazine

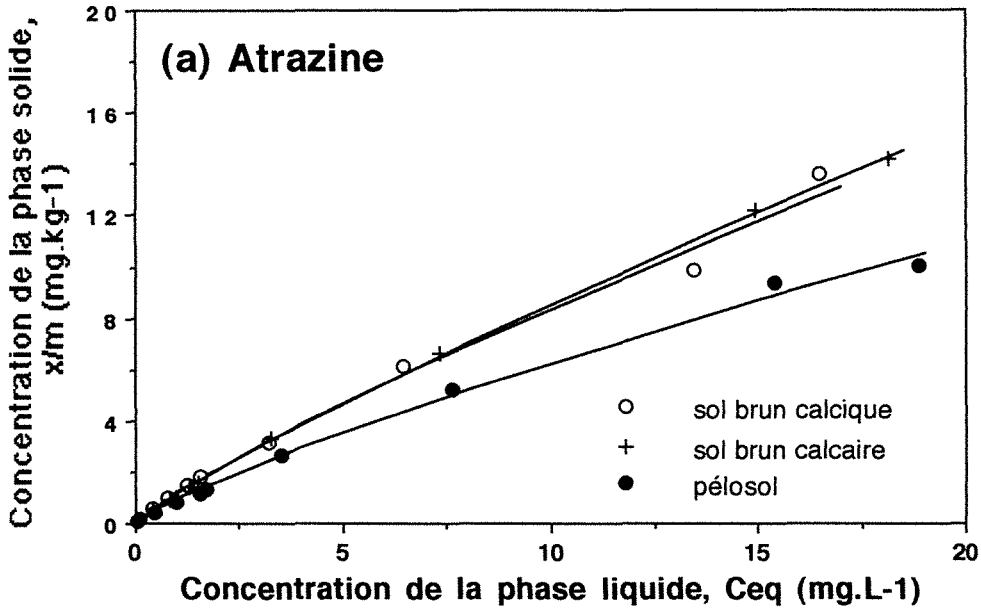
Les isothermes d'adsorption de l'atrazine et de la terbuthylazine sont représentées à la figure 1-5. Pour les trois sols, la terbuthylazine est plus adsorbée que l'atrazine. Les valeurs des $K_f$ de la terbuthylazine sont environ deux fois plus élevées que celles concernant l'atrazine (tableau 1-5) pour les trois sols étudiés. Bowman (1989) et Lennartz *et al.* (1991) obtiennent des résultats similaires pour l'adsorption en batch de ces deux s-triazines sur d'autres sols.

Tableau 1-5 : Paramètres de l'équation de Freundlich { $x/m = K_f\ Ceq^n$ } décrivant les isothermes d'adsorption de l'atrazine et de la terbuthylazine dans les trois sols.

| Herbicide | Sol | $K_f$ † | n † | $r^2$ |
|---|---|---|---|---|
| Atrazine | Sol brun calcique | 1,22 *(1,03-1,41)* | 0,84 *(0,78-0,90)* | 0,990 |
| | Sol brun calcaire | 1,20 *(1,16-1,24)* | 0,86 *(0,84-0,87)* | 0,999 |
| | Pélosol | 0,96 *(0,88-1,05)* | 0,82 *(0,78-0,84)* | 0,997 |
| Terbuthylazine | Sol brun calcique | 2,30 *(2,24-2,37)* | 0,74 *(0,72-0,76)* | 0,999 |
| | Sol brun calcaire | 2,33 *(2,26-2,40)* | 0,79 *(0,77-0,81)* | 0,999 |
| | Pélosol | 1,88 *(1,84-1,94)* | 0,80 *(0,78-0,82)* | 0,999 |

† Les valeurs entre parenthèses correspondent à l'intervalle de confiance à 95%.

L'adsorption de ces molécules est inversement corrélée à leur solubilité dans l'eau, qui est de 28 $mg.l^{-1}$ pour l'atrazine contre 8,5 $mg.l^{-1}$ pour la terbuthylazine. Hassett *et al.* (1983) soulignent que cette relation inverse entre l'adsorption et la solubilité à l'eau serait une tendance générale pour les composés non polaires. La faible solubilité dans l'eau de la terbuthylazine serait un des facteurs pouvant expliquer sa plus forte adsorption par rapport à l'atrazine, mais il ne faut pas négliger le rôle des autres propriétés moléculaires : le pKa, la structure électronique, l'encombrement stérique qui affectent également l'adsorption. Les pentes n, inférieures à 1 (tableau 1-5), des isothermes de l'atrazine et de la terbuthylazine indiquent que le pourcentage adsorbé par le sol diminue lorsque la concentration de l'herbicide augmente. Ceci pourrait s'expliquer par une hétérogénéité des sites d'adsorption, soit du point



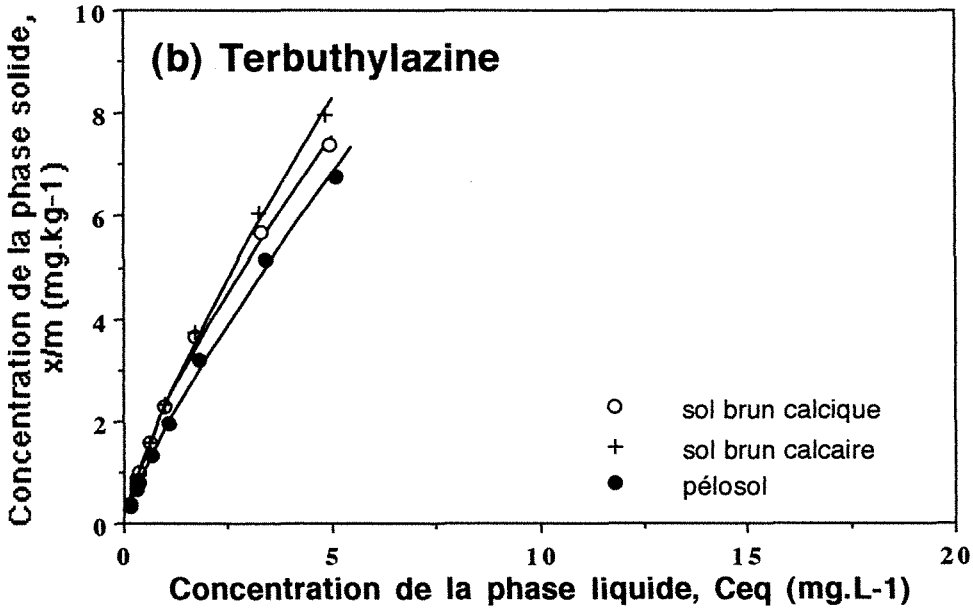




Figure 1-5 : Isothermes d'adsorption de l'atrazine (a) et de la terbuthylazine (b) par les trois sols avec un temps d'équilibre de 48h.

Les symboles correspondent aux données expérimentales. Les courbes représentent le modèle non linéaire (Eq. [1]).

de vue de leur accessibilité, soit du point de vue du type d'interaction mise en jeu.

La même quantité des deux s-triazines est adsorbée par le sol brun calcique et le sol brun calcaire (tableau 1-5) malgré une teneur en argiles différente (31,7% et 51,3%, respectivement) et un taux de carbone organique différent (1,50% et 1,11%, respectivement). Par ailleurs, le pélosol adsorbe significativement moins l'atrazine et la terbuthylazine que les deux sols bruns malgré sa plus forte teneur en argiles (62,5%). En outre, pour un taux en carbone organique similaire, le pélosol (1,08%) et le sol brun calcaire (1,11%) n'adsorbent pas les mêmes quantités d'herbicides. Il n'y aurait donc pas de relation univoque entre l'adsorption de ces deux s-triazines et la teneur en carbone organique et en argiles des sols. Ceci est en contradiction avec la corrélation positive, généralement observée, entre l'adsorption et la teneur en carbone organique ou en argiles (Walker et Crawford, 1968; Liu *et al.*, 1971). Toutefois, d'autres facteurs peuvent expliquer les différences d'affinités observées dans les sols pour l'atrazine et la terbuthylazine parmi lesquels la composition minéralogique des argiles et la nature de la matière organique.

### 3.2.3. Influence de la nature des argiles sur l'adsorption

Le tableau 1-6 montre qu'il n'existe presque pas de différence dans la composition minéralogique des argiles des trois sols.

Tableau 1-6 : Composition minéralogique des argiles des trois sols.

| Sol | Ro † | Illite | Kaolinite |
|---|---|---|---|
| | ———— % ———— | | |
| Sol brun calcique | 79<br>Sm‡ < 40% | 12 | 9 |
| Sol brun calcaire | 81<br>Sm‡ ~ 40% | 2 | 17 |
| Pélosol | 83<br>Sm‡ ~ 50% | 3 | 14 |

† Ro : interstratifié irrégulier smectite-illite avec différents pourcentages smectite-illite.
‡ Sm : smectites.

La plus forte teneur en smectites est observée pour le pélosol qui, parallèlement, possède les plus faibles capacités d'adsorption de la terbuthylazine (1,88) et de l'atrazine (0,96) comparées au sol brun calcique (2,30 et 1,22 respectivement) et au sol brun calcaire (2,33 et 1,20 respectivement). Ceci est en contradiction avec les résultats de Bailey *et al.* (1968) qui montrent, sur des argiles pures, une adsorption préférentielle des s-triazines sur les smectites par rapport aux illites ou aux kaolinites. Il apparaît donc que la nature des argiles ne joue pas de rôle important dans l'adsorption par les sols entiers, bien que celles ci soient supposées contribuer à l'adsorption de l'atrazine dans les sols ayant une teneur en matière organique inférieure à 5% (Walker et Crawford, 1968).

D'autre part, l'adsorption augmente dans le sens pélosol < sol brun calcaire ≈ sol brun calcique, ce qui ne suit pas l'ordre des teneurs en carbone organique qui sont de 1,08%, 1,50% et 1,11%, respectivement. De nombreuses études ont montré que l'adsorption des composés organiques non ioniques est fortement dépendante du taux de carbone organique des sols (Stevenson, 1972 a; Singh *et al.*, 1990). Par conséquent, l'adsorption peut être rapportée au taux de carbone organique (OC en %; Hamaker et Thompson, 1972) : $K_{OC} = 100 \times K_f / OC$. Les valeurs du $K_{OC}$ pour les trois sols et les deux herbicides sont données dans le tableau 1-7. Ce concept du $K_{OC}$ suppose que la capacité d'adsorption d'un sol est seulement contrôlée par le taux de matière organique. Malgré la correction apportée, l'adsorption des deux s-triazines reste différente dans les trois sols. En conséquence, le taux de carbone organique seul, n'expliquerait pas les différences d'adsorption ($K_{OC}$) observées pour les trois sols. Puisque ni la teneur en argiles, ni leur composition minéralogique, ni la teneur en carbone organique n'expliquent les différences d'adsorption observées, il est donc important de connaître le rôle joué par la nature de la matière organique.

### 3.2.4. Influence de la nature de la matière organique sur l'adsorption

Duchaufour (1970) estime le degré de maturité de la matière organique par trois critères : la quantité de carbone extractible, $C_{AF+AH} / C_{total}$, le taux d'humification, $C_{AF+AH+H} / C_{total}$ et le degré de polymérisation, $C_{AF} / C_{AH}$ (tableau 1-7).

Tableau 1-7 : Coefficients d'adsorption $K_{OC}$ et distribution du carbone organique dans les différents compartiments de la matière organique des trois sols.

| Sol | $K_{OC}$ | | $(C_{AF+AH})/C_{total}$ †‡ | $(C_{AF+AH+H})/C_{total}$ †‡ | $C_{AF}/C_{AH}$ †‡ |
|---|---|---|---|---|---|
| | atrazine | terbuthylazine | | | |
| Sol brun calcique | 109,9 | 207,2 | 27,2 | 85,9 | 1,8 |
| Sol brun calcaire | 80,0 | 155,3 | 24,3 | 73,1 | 2,1 |
| Pélosol | 88,9 | 174,1 | 27,5 | 68,3 | 1,4 |

†AF : acides fulviques, AH : acides humiques, H : humine, extraits de la fraction de sol inférieure à 50 $\mu$m.
‡Les valeurs sont données avec une erreur de ± 5%

Les quantités de carbone extractible observées ici correspondent aux valeurs normalement rencontrées pour des sols sous climats tempérés (Duchaufour, 1970). Le sol brun calcique possède la plus forte proportion de matière organique humifiée avec 85,9%, comparée à 73,1% pour le sol brun calcaire et 68,3% pour le pélosol. Cette différence dans la composition de la matière organique expliquerait les plus forts $K_{OC}$ du sol brun calcique, 109,9 pour l'atrazine et 207,2 pour la terbuthylazine (tableau 1-7). Le sol brun calcaire possède les $K_{OC}$ les plus bas, 80,0 pour l'atrazine et 155,3 pour la terbuthylazine. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que les degrés d'humification (73,1%) et de polymérisation (2,1) de sa matière organique sont plus faibles que ceux des autres sols. La matière organique moins humifiée du sol brun calcaire pourrait avoir comme origine le fort pourcentage de calcaire actif (76,6% des carbonates du sol) qui ralentirait l'humification (Chouliaras *et al.*, 1975). Par ailleurs, le calcaire actif formerait des pellicules protectrices autour des agrégats ce qui diminuerait les surfaces accessibles aux molécules herbicides. Les plus faibles $K_{OC}$ du pélosol, 88,9 pour l'atrazine et 174,1 pour la terbuthylazine comparés à ceux du sol brun calcique, 109,9 et 207,2, respectivement, pourrait s'expliquer par la matière organique moins humifiée du pélosol. Avec une composition de sa matière organique équivalente à celle du sol brun calcaire (tableau 1-7), le pélosol possède des $K_f$ inférieurs (tableau 1-5) à cause d'une teneur en carbone organique inférieure 1,08% contre 1,50% pour le sol brun calcaire. Ces résultats, en accord avec ceux de Paya-Perez *et al.* (1992), montrent qu'en plus du taux de carbone organique, le degré de

maturité de la matière organique joue un rôle important dans l'adsorption des pesticides par les sols.

Les résultats des expériences en batch indiquent que les trois sols présentent une affinité plus élevée pour la terbuthylazine que pour l'atrazine. Par ailleurs, les capacités d'adsorption des sols pour les deux molécules augmentent dans le sens : sol brun calcique ≈ sol brun calcaire > pélosol. L'étude de l'adsorption permet d'évaluer les quantités d'herbicides retenues dans un sol. La désorption, quant à elle, renseigne sur l'intensité des interactions sol - pesticides mises en jeu. L'étude de celle-ci fait l'objet de la partie suivante.

### 3.2.5. Isothermes de désorption

Les isothermes de désorption sont également décrites par l'équation de Freundlich : $Qads = K_{fd}\ Ceq^{nd}$. Puisque toutes les isothermes de désorption montrent une allure de courbe similaire, une seule a été représentée avec l'isotherme d'adsorption correspondante (Figure 1-6). Les valeurs de $K_{fd}$, $n_d$ et les quantités d'herbicide non désorbées après cinq pas de désorption sont donnés dans le tableau 1-8.

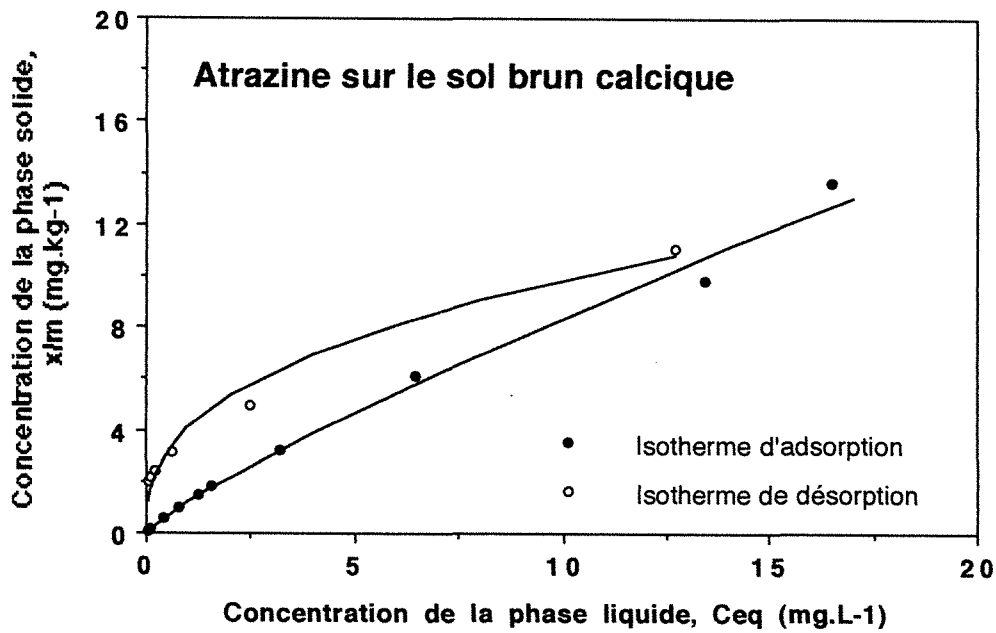



Figure 1-6 : Exemple d'isothermes d'adsorption et de désorption : atrazine sur le sol brun calcique.

Les cercles vides correspondent aux données expérimentales de la désorption, les cercles pleins à celles de l'adsorption. Les courbes représentent les deux modèles utilisés (Eq. [1] et Eq. [2]).

Tableau 1-8 : Paramètres de l'équation de Freundlich {x/m = $K_{fd}$ Ceq $^{nd}$} décrivant les isothermes de désorption de l'atrazine et de la terbuthylazine, et quantités d'herbicides non désorbées après cinq pas de désorption dans les trois sols.

| Sol | $(x/m)_0$ † $mg.kg^{-1}$ | $K_{fd}$ ‡ | $n_d$ ‡ | $r^2$ | non désorbable § |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Atrazine | | | |
| Sol brun calcique | 1,45 | 1,30 *(1,22-1,38)* | 0,46 *(0,41-0,51)* | 0,997 | 13,1 |
| | 11,06 | 4,11 *(3,40-4,81)* | 0,38 *(0,30-0,45)* | 0,990 | 17,7 |
| Sol brun calcaire | 1,41 | 1,21 *(1,11-1,31)* | 0,56 *(0,46-0,66)* | 0,995 | 11,9 |
| | 12,21 | 2,26 *(1,76-2,75)* | 0,62 *(0,53-0,71)* | 0,997 | 7,9 |
| Pélosol | 1,19 | 0,93 *(0,85-1,00)* | 0,55 *(0,46-0,65)* | 0,993 | 9,6 |
| | 9,35 | 1,82 *(1,42-2,22)* | 0,59 *(0,51-0,68)* | 0,995 | 6,7 |
| | | Terbuthylazine | | | |
| Sol brun calcique | 0,87 | 1,39 *(1,34-1,45)* | 0,41 *(0,39-0,43)* | 0,999 | 23,0 |
| | 7,64 | 4,92 *(4,68-5,15)* | 0,37 *(0,33-0,41)* | 0,998 | 24,7 |
| Sol brun calcaire | 0,84 | 1,40 *(1,36-1,44)* | 0,46 *(0,45-0,48)* | 0,999 | 18,7 |
| | 7,65 | 3,96 *(3,90-4,02)* | 0,53 *(0,52-0,55)* | 0,999 | 12,8 |
| Pélosol | 0,76 | 1,18 *(1,13-1,22)* | 0,42 *(0,40-0,43)* | 0,999 | 20,8 |
| | 6,51 | 3,51 *(3,42-3,60)* | 0,48 *(0,46-0,50)* | 0,999 | 14,2 |

† Quantité initiale adsorbée.
‡ Les valeurs entre parenthèses correspondent aux intervalles de confiance à 95%.
§ En % de la quantité initiale adsorbée.

Les désorptions de l'atrazine et de la terbuthylazine montrent un phénomène d'hystérésis pour les trois sols et les deux concentrations initiales du début de la désorption. Ce phénomène est mis en évidence par les pentes (nd) des isothermes de désorption; pour l'atrazine elles sont comprises entre 0,38 et 0,62 alors que les pentes des isothermes d'adsorption sont comprises entre 0,82 et 0,85. Les pentes des isothermes de désorption de la terbuthylazine, de 0,37 à 0,53, sont également inférieures à celles des isothermes d'adsorption, de 0,74 à 0,80. L'hystérésis observée correspond à une fraction d'herbicide non désorbable du sol. Seule une partie de l'herbicide précédemment adsorbée serait disponible pour la désorption (Clay et Koskinen, 1990a).

Les quantités d'atrazine non désorbables après cinq désorptions successives, sont inférieures à celles de la terbuthylazine dans les trois sols, quelque soit la concentration initiale (tableau 1-8). Ceci peut être dû, soit à des liaisons entre le pesticide et le sol plus énergétiques et donc plus stables pour la terbuthylazine que pour l'atrazine, soit à une difficulté d'accès aux sites d'adsorption de la terbuthylazine pour l'eau; ceci peut également s'expliquer par la plus faible solubilité de la terbuthylazine par rapport à l'atrazine. Pour les différentes concentrations initiales, les quantités non désorbées d'atrazine et de terbuthylazine, après cinq désorptions successives, sont plus importantes dans le sol brun calcique (17,7% pour l'atrazine et 24,7% pour la terbuthylazine) que dans le sol brun calcaire et le pélosol (tableau 1-8). Il n'apparaît pas de relation entre la teneur en carbone organique et les quantités d'herbicide non désorbable des trois sols. Toutefois, divers chercheurs soulignent que l'hystérésis est associée à la présence de la matière organique. Des travaux de Kunze (1965) sur la désorption du linuron montrent qu'il n'y a pas d'hystérésis en l'absence de matière organique.

De plus, Peck *et al.* (1980) montre que l'hystérésis est plus prononcée lorsque la teneur en matière organique des sédiments augmente. Il est possible que le degré d'humification plus élevé de la matière organique du sol brun calcique explique la désorption moins aisée de l'atrazine et de la terbuthylazine sur ce sol par rapport aux deux autres sols. Dans le sol brun calcique, les liaisons herbicide - sol sont soit plus stables, soit d'accès plus difficiles à l'eau que dans les deux autres sols.

Les isothermes de désorption sont décrites par un modèle à deux compartiments, $x/m = K_1 C + (x/m)_n (1 - \exp(-K_2 C))$ (figure 1-7). Contrairement à l'équation de Freundlich, ce modèle à deux compartiments peut être utilisé pour interpréter le phénomène de rétention.

Ce modèle suppose que les molécules adsorbées sont distribuées dans deux compartiments. Un premier compartiment est décrit par une isotherme linéaire $K_1$ dans lequel les forces de rétention sont faibles et permettent une désorption facile. Dans l'autre compartiment, les molécules sont fortement adsorbées et ne sont désorbables qu'aux faibles concentrations dans la phase liquide pour un gradient de concentration entre les phases

liquide et solide suffisamment important. En théorie, la taille du premier compartiment n'est pas limitée, tandis que le second compartiment est limité à une valeur asymptotique $(x/m)_n$ (en $mg.kg^{-1}$). Les isothermes de désorption sont décrites par le terme exponentiel du modèle pour les faibles concentrations, tandis que la partie linéaire de l'isotherme renseigne sur l'intensité de la désorption aux fortes concentrations.

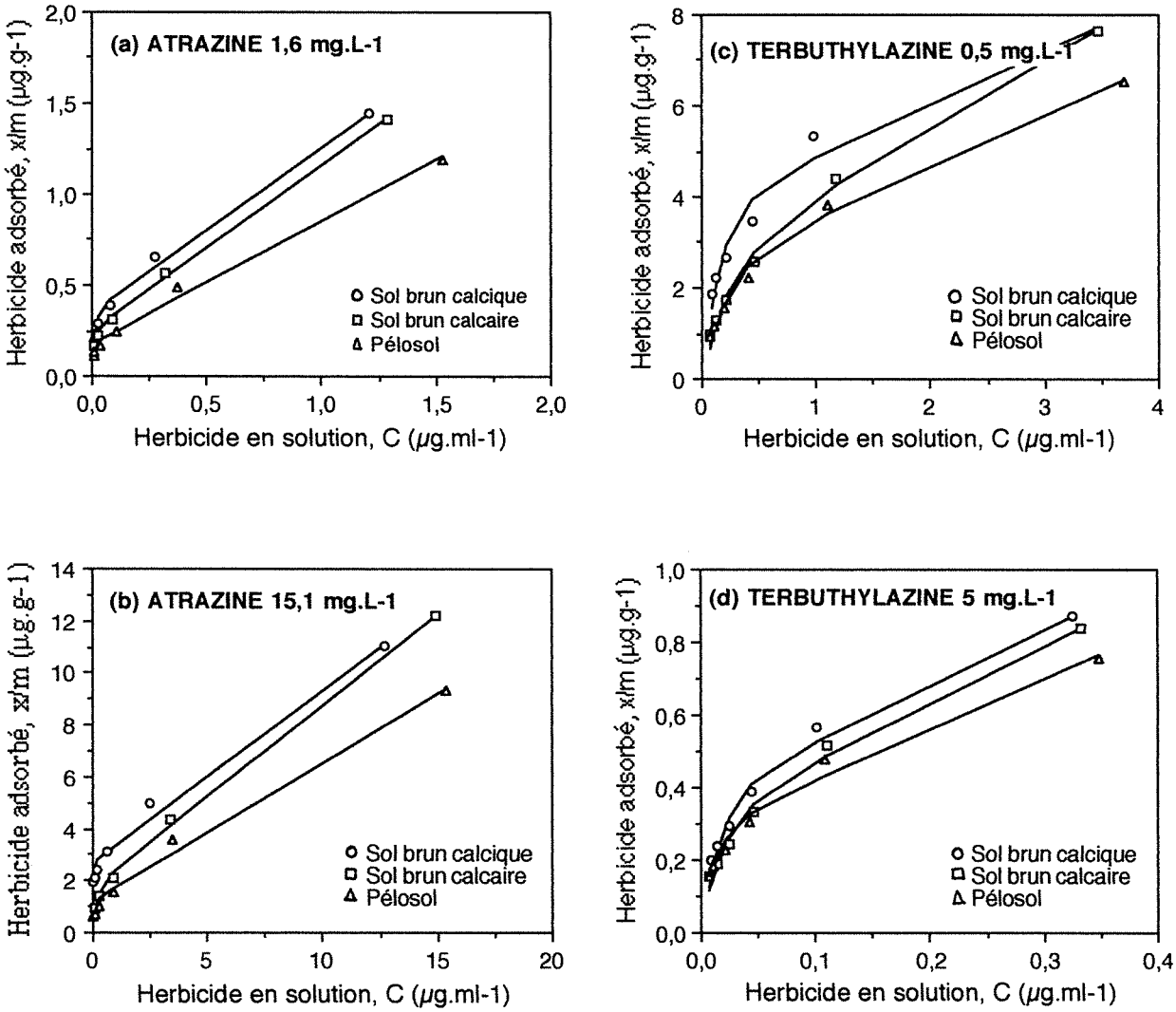



Figure 1-7 : Isothermes de désorption de l'atrazine ((a) et (b)) et la terbuthylazine ((c) et (d)) sur les trois sols.

Les symboles correspondent aux points expérimentaux. Les courbes représentent le modèle à deux compartiments (voir Eq. [3]).

Les résultats fournis par le modèle à deux compartiments sont donnés dans le tableau 1-9.

Tableau 1-9 : Description des isothermes de désorption de l'atrazine et de la terbuthylazine par le modèle à deux compartiments { $x/m = K_1 C + (x/m)_n (1 - \exp(-K_2 C))$ }. Paramètres de l'ajustement numérique.

| Sol | $(x/m)_0$ † | $K_1$ ‡ | $K_2$ ‡ | $(x/m)_n$ ‡ | $(x/m)_n / (x/m)_0$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | $mg.kg^{-1}$ | $L.kg^{-1}$ | $L.mg^{-1}$ | $mg.kg^{-1}$ | % |
| | | | Atrazine | | |
| Sol brun calcique | 1,45 | 0,91 *(0,81-1,01)* | 61,49 *(26,26-96,73)* | 0,35 *(0,28-0,42)* | 24,1 |
| | 11,06 | 0,66 *(0,57-0,75)* | 22,89 *(00,30-00,45)* | 2,73 *(2,15-2,31)* | 24,7 |
| Sol brun calcaire | 1,41 | 0,91 *(0,85-0,97)* | 66,99 *(26,32-107,67)* | 0,25 *(0,20-0,29)* | 17,7 |
| | 12,21 | 0,70 *(1,76-2,75)* | 05,18 *(00,53-00,71)* | 1,75 *(1,31-1,18)* | 14,3 |
| Pélosol | 1,19 | 0,67 *(0,60-0,73)* | 130,38 *(-3,37-264,13)* | 0,18 *(0,13-0,24)* | 15,1 |
| | 9,35 | 0,53 *(0,47-0,60)* | 14,39 *(-08,95-37,73)* | 1,23 *(0,68-1,78)* | 13,1 |
| | | | Terbuthylazine | | |
| Sol brun calcique | 0,87 | 1,55 *(1,14-1,96)* | 57,88 *(26,62-89,15)* | 0,37 *(0,28-0,47)* | 42,5 |
| | 7,64 | 1,15 *(0,66-1,63)* | 05,96 *(01,88-10,04)* | 3,73 *(2,58-4,88)* | 48,8 |
| Sol brun calcaire | 0,84 | 1,60 *(1,22-1,97)* | 52,18 *(21,38-82,98)* | 0,31 *(0,23-0,40)* | 36,9 |
| | 7,65 | 1,48 *(1,20-1,75)* | 03,95 *(01,83-06,06)* | 2,54 *(1,83-3,26)* | 33,2 |
| Pélosol | 0,76 | 1,39 *(1,03-1,75)* | 78,06 *(23,11-133,01)* | 0,28 *(0,20-0,36)* | 36,8 |
| | 6,51 | 1,12 *(0,83-1,40)* | 04,57 *(00,46-00,50)* | 2,42 *(1,66-3,18)* | 37,2 |

† Quantité initiale adsorbée.
‡ Les chiffres entre parenthèses correspondent aux intervalles de confiance à 95%.

Pour un sol et une molécule donnés, la proportion d'herbicide contenue dans le compartiment à forte rétention $(x/m)_n / (x/m)_0$ est constante quelque soit la concentration initiale au début de la désorption (tableau 1-9). Par contre, cette valeur est environ deux fois plus élevée pour la terbuthylazine que pour l'atrazine pour les trois sols. Il semble donc que la terbuthylazine se trouve en plus grande quantité que l'atrazine (environ deux fois plus) dans le compartiment à forte rétention, pour les trois sols. Ces résultats ne vont pas dans le même sens que ceux de Barriuso *et al.* (1992) qui montrent que la taille du compartiment à forte rétention est identique pour les différentes molécules étudiées (diméfuron, atrazine et carbétamide), et serait un paramètre caractéristique du sol. La proportion plus élevée de terbuthylazine par rapport à l'atrazine contenue dans le compartiment à forte rétention expliquerait une désorption

plus difficile de celle-ci, et donc les quantités non désorbables observées (en % de la quantité adsorbée initiale) plus élevées.

La "taille" de ce compartiment est plus importante pour les deux s-triazines, dans le sol brun calcique que dans le sol brun calcaire et le pélosol, ce qui serait à l'origine des quantités d'herbicide désorbables plus faibles dans le cas du sol brun calcique.

L'origine physique de ces deux compartiments à vitesse de désorption différente peut s'expliquer de la manière suivante :

- Le compartiment à désorption "rapide" correspondrait à un accès direct de l'eau au niveau des sites d'adsorption.

- Le compartiment à désorption "lente" correspondrait, au contraire, à des sites d'adsorption difficiles d'accès pour l'eau, et où la diffusion de la molécule serait nécessaire. Cette désorption lente se ferait aux faibles concentrations pour des gradients de concentration entre les phases liquide et solide suffisamment importants.

## 4. CONCLUSION

L'étude comparée de l'adsorption de la terbuthylazine et de l'atrazine a permis de montrer que les cinétiques d'adsorption de la terbuthylazine sur le sol brun calcique, le sol brun calcaire et le pélosol sont plus rapides que celles de l'atrazine. L'équilibre est atteint en 48h pour la terbuthylazine contre 96h et plus pour l'atrazine. D'un point de vue environnemental, l'atrazine tend à rester plus longtemps disponible dans la solution du sol que la terbuthylazine et par conséquent, l'arrivée de précipitations peu après le traitement peut entraîner l'atrazine libre en solution dans les niveaux profonds.

Les résultats des expériences en batch indiquent une plus grande affinité des trois sols pour la terbuthylazine que pour l'atrazine. Les différences de solubilité dans l'eau des deux molécules seraient, en partie, à l'origine de la plus forte adsorption de la terbuthylazine. De plus,

les capacités d'adsorption ($K_f$) des trois sols suivent l'ordre décroissant : sol brun calcaire ≈ sol brun calcique > pélosol. Les résultats montrent que ni la teneur en argiles, ni la composition minéralogique de celles-ci ne semblent jouer un rôle dans l'adsorption de ces deux s-triazines sur les trois sols étudiés. Par contre, il apparaît qu'en plus de la teneur en carbone organique, le degré d'humification de la matière organique influe sur l'adsorption. En effet, pour une même teneur en carbone organique, le sol brun calcique, dont le degré d'humification de la matière organique est plus élevé adsorbe davantage d'atrazine et de terbuthylazine que le pélosol dont la matière organique est moins humifiée. Par ailleurs, lorsque les degrés d'humification et de polymérisation de la matière organique des sols sont équivalents, une teneur en carbone organique plus élevée est à l'origine d'une adsorption plus importante dans le sol brun calcaire que dans le pélosol.

Toutefois, il faut souligner que le mouvement des herbicides dans le sol dépend non seulement des quantités adsorbées correspondant à une rétention temporaire de la molécule, mais aussi des possibilités de désorption du produit dans la solution du sol. L'étude de la désorption montre que l'atrazine est plus facilement désorbée que la terbuthylazine dans les trois sols. De plus, les quantités désorbées des deux s-triazines (en pourcentage de la quantité initiale adsorbée) augmentent dans le sens : sol brun calcique < pélosol ≈ sol brun calcaire. Ces différences de comportement des deux herbicides lors de la désorption proviendraient de l'existence de liaisons d'énergies différentes, et/ou de sites d'adsorption des herbicides dont l'accès serait plus ou moins facile pour l'eau.

Le mouvement de la terbuthylazine dans les sols devrait donc être moins intense que celui de l'atrazine du fait de son adsorption plus rapide et plus importante et de sa moindre désorption. De la même manière, en prenant en compte l'ampleur des phénomènes d'adsorption et de désorption, on peut supposer que le mouvement des deux s-triazines sera d'importance croissante dans l'ordre : sol brun calcique < sol brun calcaire < pélosol.

Outre les processus d'adsorption et de désorption, les molécules sont soumises dans le sol à l'action des microorganismes et à divers facteurs physico-chimiques provoquant une

dégradation partielle ou totale de la molécule. La dégradation, au même titre que l'adsorption et la désorption, affectera les quantités d'herbicides présentes dans la solution du sol et par conséquent le mouvement des molécules dans l'environnement. Le chapitre suivant est donc consacré à l'étude de la dégradation de la terbuthylazine et de l'atrazine dans les trois sols.

## Chapitre 2 :

# DEGRADATION ET IMMOBILISATION DE LA TERBUTHYLAZINE ET DE L'ATRAZINE DANS LES SOLS

## 1. INTRODUCTION

Dans l'environnement, les pesticides peuvent être dégradés par voie physico-chimique sous l'influence de divers facteurs (rayonnement solaire, constituants du sol), et par dégradation biologique sous l'action des microorganismes du sol.

La dégradation est la seule voie de disparition du pesticide de l'environnement. Ce terme de dégradation comprend la minéralisation de la molécule mère, mais aussi sa transformation en dérivés, pas forcément moins toxiques ni moins mobiles que la matière active et susceptibles d'être retrouvés dans le milieu. En ce qui concerne les dérivés chlorés de l'atrazine, leur toxicité est identique voire supérieure à celle de la molécule mère (Anderson, 1990). La cinétique de disparition de la molécule mère rend également compte du fait que le produit devient de moins en moins extractible au cours du temps. Ces résidus non extractibles correspondent à une fraction de pesticide immobilisée dans le sol pouvant constituer une source de pollution suite à leur libération à plus long terme dans le milieu (Hsu et Bartha, 1976; Khan et Ivarson, 1981; Helling *et al.*, 1986). Ainsi la dégradation et l'immobilisation influent sur la concentration de l'herbicide dans la solution du sol, et donc sur les quantités de résidus susceptibles de migrer vers les nappes phréatiques. La mesure de la persistance d'un pesticide dans un sol est donc une donnée essentielle pour évaluer ses possibilités de transfert par l'eau.

L'objectif de cette partie du travail est de comparer la dégradation de la terbuthylazine et de l'atrazine afin d'estimer leur persistance respective dans les trois types de sol retenus pour cette étude.

## 2. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

### 2.1. La dégradation abiotique

Nous n'évoquerons que brièvement les phénomènes de photodécomposition. Les travaux concernant la photodécomposition de l'atrazine sont effectués généralement au laboratoire, par irradiation UV de solution aqueuse de $TiO_2$ (Hustert *et al.*, 1991; Pelizzetti *et al.*, 1992). Les résultats de ces travaux ont permis d'identifier différents dérivés susceptibles d'être présents dans les sols, toutefois il n'existe que très peu de données concernant la photodégradation à l'état adsorbé sur le sol. Par ailleurs il est difficile de dissocier la photodécomposition des autres facteurs aboutissant à la dissipation du pesticide dans l'environnement.

L'atrazine et la terbuthylazine sont stables en solution aqueuse à des valeurs de pH proche de la neutralité, mais peuvent s'hydrolyser en conditions acides ou alcalines. A partir des paramètres d'Arrhénius et de paramètres thermodynamiques de l'hydrolyse de différentes s-triazines, Burkhard et Guth (1981) calculent les demi-vies ($t_{1/2}$) de l'atrazine et de la terbuthylazine à différents pH. A pH 5, les $t_{1/2}$ sont de 86 jours pour les 2 molécules. En conditions acides (HCl 0,1 M), les $t_{1/2}$ sont de 9,5 jours pour l'atrazine et de 7,9 jours pour la terbuthylazine, et de 5 et 12 jours respectivement en conditions alcalines (NaOH 0,1 M). Ainsi de nombreux auteurs observent un accroissement de l'hydrolyse lors d'une baisse de pH (Armstrong *et al.*, 1967; Obien et Green, 1969; Khan, 1978). Ces résultats vont dans le même sens que ceux de Khan (1978) qui montrent que l'énergie d'activation de la réaction d'hydrolyse augmente quand le pH de la solution s'accroît. En comparant plusieurs chloro-s-triazines à chaînes alkyles courtes, Burkhard et Guth (1981) montrent que le groupement

tert-butyl ralentit l'hydrolyse de la molécule en conditions alcalines. Les mécanismes proposés par Horrobin (1963) concernant l'hydrolyse des chloro-s-triazines seraient valables dans le cas de l'atrazine et de la terbuthylazine. L'hydrolyse alcaline impliquerait un déplacement nucléophile du chlore par $OH^-$. L'hydrolyse acide, quant à elle, résulterait d'une protonation de l'azote du noyau ou des chaînes amino-alkyles, suivie par une cassure de la liaison C-Cl par l'eau. En effet, la protonation de l'azote augmenterait la déficience en électrons du carbone lié au chlore et favoriserait le déplacement nucléophile du chlore par l'eau (Armstrong *et al.*, 1967). L'hydrolyse de l'atrazine et de la terbuthylazine intervient donc en conditions acides ou alcalines.

Toutefois, d'autres facteurs influent sur l'hydrolyse. Armstrong *et al.* (1967) ont montré que l'hydrolyse chimique de l'atrazine en hydroxy-atrazine est catalysée par la présence de sol : le temps de demi-vie est de 209 jours en solution aqueuse, alors qu'il est de 22 jours lorsqu'on ajoute 50 g de sol stérilisé à 100 ml de solution d'atrazine à un même pH. L'adsorption de l'atrazine met en jeu des liaisons hydrogène entre l'azote du noyau ou des chaînes aliphatiques du pesticide et les groupements acides faibles de la fraction organique du sol. Cette adsorption catalyserait l'hydrolyse par un mécanisme similaire à celui suggéré pour l'hydrolyse acide. La liaison hydrogène augmenterait la déficience en électrons du carbone en position 2, complètement entouré par les atomes d'azote et de chlore électronégatifs, ce qui augmenterait la tendance à l'attaque par l'eau, faiblement nucléophile, et augmenterait le taux d'hydrolyse.

Par ailleurs, Harris (1967) a montré que l'hydrolyse de l'atrazine est plus rapide dans les sols à haute teneur en matière organique. Les substances humiques catalyseraient l'hydroxylation par leur propriété acide (Stevenson, 1972), plus précisément par l'intermédiaire de centres actifs constitués par des groupes carboxyliques (Maslennikova et Kruglov, 1975). L'adsorption favoriserait l'hydroxylation; toutefois les sites d'adsorption diffèrent dans leur aptitude à catalyser l'hydrolyse (Obien *et al.*, 1969). Ainsi Armstrong *et al.* (1968) ont étudié l'effet de divers adsorbants (résines carboxyliques, sol à 10% de matière organique et 34% d'argiles, résines phénoliques, acétate de cellulose et montmorillonite $Na^+$) sur l'hydrolyse de l'atrazine. Ils constatent une adsorption sur chacun de ces matériaux, mais seuls le sol et la

résine carboxylique sont capables de catalyser l'hydrolyse. Pour une même surface d'adsorption, le taux d'hydrolyse est plus important en présence de résines -COOH qu'en présence de sol. Des résultats analogues sont présentés par Khan (1978) avec des acides fulviques. L'auteur met en évidence l'étroite dépendance de la réaction d'hydrolyse vis-à-vis du pH qui conditionne le degré d'ionisation des groupes -COOH et -OH des acides fulviques. Gamble et Khan (1985) montrent que seuls les ions $H^+$ et les groupements carboxyliques non dissociés des acides fulviques catalysent la réaction.

Cependant, Li et Felbeck (1972) montrent qu'il n'existe pas de corrélation entre l'hydrolyse et le nombre de groupes carboxyliques des acides humiques, ni entre l'hydrolyse et l'acidité totale de ces derniers. L'activité catalytique des acides humiques dépendrait non seulement du nombre de groupes effectifs, mais aussi de l'arrangement de ces groupes sur les acides humiques.

D'autre part, les composés nucléophiles et/ou l'aluminium et le fer dissous sont capables de catalyser l'hydrolyse de l'atrazine. Les composés nucléophiles peuvent se comporter de manière analogue aux bases, et Fe et Al sont capables de former des complexes agissant à la manière d'acides de Lewis (Armstrong *et al.*, 1967).

D'autres auteurs (Russel *et al.*, 1968; White, 1975; Skipper *et al.* 1978) rapportent le rôle joué par les argiles dans le phénomène d'hydrolyse. A l'aide de spectres Infra-Rouge, White (1975) montre que l'interaction des s-triazines avec la montmorillonite $Ca^{2+}$ provoque la protonation et/ou l'hydrolyse de ces molécules grâce à l'acidité de surface des argiles. Skipper *et al.* (1978) montrent que la montmorillonite $Al^{3+}$ et $H^+$ catalyserait également l'hydrolyse de l'atrazine. L'hydroxy-atrazine serait adsorbée sous forme protonée à la surface de l'argile tel un cation organique. Par contre, pour la montmorillonite $Ca^{2+}$ et $Cu^{2+}$, l'hydrolyse n'intervient qu'après augmentation de l'acidité de surface, par chauffage à 75°C (Skipper *et al.*, 1978). La protonation de la molécule s-triazinique et son adsorption par les argiles sont corrélées à sa basicité, celle-ci étant déterminée par la nature des groupements alkyles en position 4 et 6. La protonation et par conséquent l'adsorption des s-triazines est d'autant plus importante que la

basicité de la molécule est élevée. Par contre, l'aptitude à l'hydrolyse est déterminée par la faculté de la molécule à accepter des électrons, ainsi l'hydrolyse suit l'ordre inverse des possibilités de protonation et d'adsorption de la molécule (Brown et White, 1969), à l'inverse de ce qui est postulé pour l'interaction avec la matière organique, où l'adsorption est nécessaire pour que l'hydrolyse intervienne (Armstrong *et al.*, 1967).

On peut donc supposer que la plus forte basicité de la terbuthylazine (pKa = 2,0), comparée à celle de l'atrazine (pKa = 1,7) sera à l'origine d'une adsorption plus importante. D'après les hypothèses émises précédemment, l'hydrolyse de ces deux s-triazines dépendrait donc de l'ampleur de leur adsorption sur les constituants organiques ou minéraux (argiles) des sols. Adsorbée sur la matière organique, la terbuthylazine s'hydrolyserait plus rapidement que l'atrazine et le contraire se produirait pour une adsorption sur les argiles.

### 2.2. La dégradation biologique

La mise en évidence du rôle des microorganismes dans la dégradation des pesticides a fait l'objet de 2 démarches différentes. Certains auteurs ont travaillé sur des milieux de culture avec des souches de champignons, actinomycètes et bactéries. D'autres se sont intéressés à la dégradation dans le sol entier au laboratoire, en faisant varier des paramètres tels que la température, le degré d'humidité... D'autres encore ont étudié la dégradation de molécules sous conditions naturelles, en lysimètres ou en plein champ.

Les études effectuées sur milieux de culture ont permis de définir certaines étapes du métabolisme de l'atrazine et de ses dérivés, et d'identifier les microorganismes responsables. Les incubations réalisées au laboratoire sur sol entier permettent, quant à elles, le suivi de la molécule mère et des métabolites présents dans des conditions beaucoup plus proches de la réalité. Les suivis du métabolisme effectués en lysimètres ou en plein champ sont beaucoup plus délicats à exploiter du fait de la dispersion de la molécule dans l'environnement : perte par lessivage et ruissellement.

La dégradation biologique a été principalement attribuée à une activité fongique (Couch *et al.*, 1965; Kaufman et Blake, 1970; Wolf et Martin, 1975). Dans leur revue

bibliographique, Kaufman et Kearney (1970) répertorient 21 champignons capables de dégrader l'atrazine. Les métabolites détectés étaient la dééthyl-atrazine, la déisopropyl-atrazine, la diamino-atrazine et l'ammélide. Les travaux récents concernant la dégradation microbienne ont été réalisés en très grande majorité avec des bactéries. Tous les progrès réalisés tant en matière de microbiologie qu'en matière de techniques analytiques ont permis d'élucider une partie des voies métaboliques de l'atrazine.

La dégradation par voie biotique de l'atrazine et de ses dérivés fait intervenir des réactions de N-déalkylation, de déhalogénation, de déamination et de clivage du noyau s-triazinique (figure 2-1). Pour des données plus précises concernant une des étapes du métabolisme de l'atrazine, on se référera aux auteurs consignés dans le tableau 2-1.

Le rôle des microorganismes dans l'hydrolyse de l'atrazine n'est pas clair à l'heure actuelle. Kaufman et Kearney (1970) citent les travaux de Couch *et al.* (1965) qui mettent en évidence l'existence d'une souche de *Fusarium roseum* capable de procéder à l'hydroxylation en position 2 de l'atrazine par déplacement du chlore. Mandelbaum *et al.* (1993) montrent l'apparition d'hydroxy-atrazine après 24 heures d'incubation à 30°C, dans des sols préalablement traités à l'atrazine, puis inoculés avec la souche bactérienne LFB6. Par contre, l'hydrolyse enzymatique de l'atrazine en hydroxy-atrazine n'a été démontrée ni dans les travaux de Behki et Khan (1986) ni dans ceux de Cook et Huetter (1984). La présence simultanée des 2 groupements alkyles semblerait inhiber sa déhalogénation.

Cook et Huetter (1984) observent la déhalogénation du déisopropyl-atrazine par des hydrolases de *Rhodococcus corallinus*. D'autres travaux montrent la déhalogénation du dééthyl-atrazine, du déisopropyl-atrazine et du diamino-atrazine par les souches 192 et 194 de *Pseudomonas* (Behki et Khan, 1986).

En outre, les études de dégradation portant sur le sol entier (au champ ou au laboratoire) ont permis de mettre en évidence la présence de certains des métabolites de

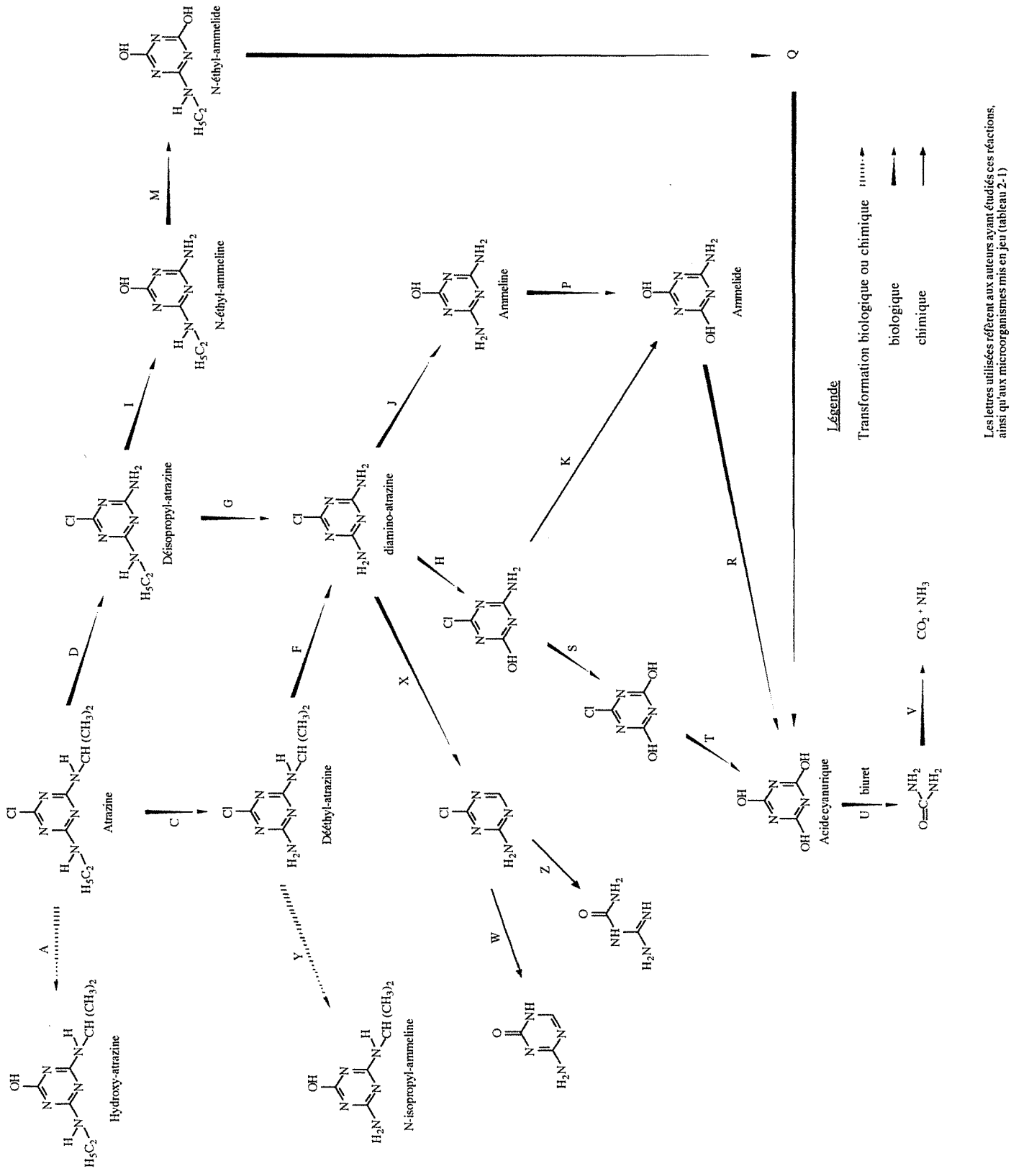



Figure 2-1 : Différentes voies de dégradation de l'atrazine et des composés dérivés.

Tableau 2-1 : Récapitulatif des différents auteurs ayant étudié la dégradation de l'atrazine et de ses dérivés sur milieux de culture.

**1. Dégradation biologique : N-Déalkylation. Déhalogénation. Déamination. Clivage du noyau**

| Réactions impliquées † | Auteurs | Microorganismes mis en jeu |
|---|---|---|
| A | Couch *et al.*, 1965 | *Fusarium roseum* |
| | Mandelbaum *et al.*, 1993 | Bactéries |
| C | Giardina *et al.*, 1980-1982 | *Nocardia sp.* |
| | Giardi *et al.*, 1985 | *Nocardia sp.* |
| | Behki et Khan, 1986 | *Pseudomonas sp.* |
| | Behki *et al.*, 1993 | *Rhodococcus sp.* |
| D | Giardi *et al.*, 1985 | *Nocardia sp.* |
| | Behki et Khan, 1986 | *Pseudomonas sp.* |
| | Behki *et al.*, 1993 | *Rhodococcus sp.* |
| F | Giardina *et al.*, 1980-1982 | *Nocardia sp.* |
| | Giardi *et al.*, 1985 | *Nocardia sp.* |
| G | Giardina *et al.*, 1980-1982 | *Nocardia sp.* |
| | Giardi *et al.*, 1985 | *Nocardia sp.* |
| H | Grossenbacher *et al.*, 1984 | *Pseudomonas sp.* |
| I | Cook et Huetter, 1984 | *Rhodococcus corallinus* |
| | Behki et Khan, 1986 | *Pseudomonas sp.* |
| J | Behki et Khan, 1986 | *Pseudomonas sp.* |
| M | Cook et Huetter, 1984 | *Rhodococcus corallinus* |
| N, P, R | Jutzi *et al.*, 1982 | *Pseudomonas sp., Klebsiella pneumoniae* |
| S | Grossenbacher *et al.*, 1984 | *Pseudomonas sp.* |
| T | Cook *et al.*, 1983 dans Grossenbacher *et al.*, 1984 | microorganismes |
| Q | Cook *et al.*,84 | *Pseudomonas sp.* |
| U, V | Cook *et al.*, 1985 dans Erickson *et al.*, 1989 | bactéries |
| | Jessee *et al.*, 1983 | bactérie anaérobie facultative |
| X | Giardi *et al.*, 1985 | *Nocardia sp.* |
| Y | Behki et Khan, 1986 | *Pseudomonas sp.* |

**2. Dégradation chimique : hydroxylation du carbone en position 2. Clivage du noyau**

| | | |
|---|---|---|
| K | Grossenbacher *et al.*, 1984 | |
| W, Y, Z | Giardi *et al.*, 1985 | |

† Les lettres utilisées pour identifier les réactions sont communes aves celles de la figure 2-1.

l'atrazine : le dééthyl-atrazine, le déisopropyl-atrazine, le diamino-atrazine et les hydroxylés correspondants, ainsi que l'hydroxy-atrazine (Schiavon, 1988 a). On n'observe pas dans les sols la présence des autres produits de dégradation susceptibles de se former (figure 2-1). Ils sont soit non extractibles, soit dégradés trop rapidement pour être dosés, soit présents à des concentrations trop faibles par rapport aux limites de détection des appareils de mesure actuels.

Le processus de clivage du noyau de l'atrazine est d'importance variable suivant les auteurs. Le taux de minéralisation varie de 0,005% après 12 semaines d'incubation (Burnside *et al.*, 1971) à 28 % après 24 semaines (Frank et Sirons, 1985). Après 30 jours d'incubation, Goswami et Green (1971) récupèrent 0,02 à 0,59 % de la radioactivité sous forme de $^{14}CO_2$ pour l'atrazine suivant la teneur en matière organique et les populations microbiennes des sols. Mc Cormick *et al.* (1966) ainsi que Ortuño *et al.* (1973) constatent également une plus forte minéralisation de l'atrazine lorsque le taux de carbone du sol est important. En ce qui concerne la terbuthylazine, Schroll *et al.* (1992) montrent que 4 à 6% de la molécule (sous forme gardoprim) sont biominéralisés en 32 jours.

Roeth *et al.* (1969) ont montré, par ailleurs, que l'atrazine est dégradée 2 à 3 fois plus rapidement en surface que dans les horizons profonds (120 cm). Ces résultats sont confirmés par Kruger *et al.* (1993). Des résultats analogues sont rapportés par Nordmeyer *et al.* (1991) pour la terbuthylazine. Cette diminution de la dégradation avec la profondeur peut s'expliquer par un taux de carbone plus faible, et/ou par une population microbienne moins importante et moins active dans les horizons profonds.

D'autres auteurs (Roeth *et al.*,1969; Fusi et Franci,1971) rapportent les effets dus à l'état d'humectation du sol. Une augmentation d'humidité de 40 à 80% de la capacité au champ multiplie par six le dégagement de $^{14}CO_2$ en provenance de la chaîne éthyl (Roeth *et al.*, 1969). Ces auteurs suggèrent une activité microbienne plus intense lorsque l'humidité du sol est élevé.

D'autre part, une élévation de la température favorise la dégradation (Mc Cormick *et al.*, 1966; Obien et Green, 1969) : toute élévation de 10°C, pour une température comprise entre

10°C et 30°C entraîne une minéralisation 2 fois plus rapide de l'atrazine (Roeth *et al.*, 1969; Ortuño *et al.*, 1973). Mc Cormick *et al.* (1966) relient l'augmentation de la dégradation de l'atrazine en fonction de la température, avec une décomposition de la matière organique des sols plus importante à des températures élevées. D'autres travaux montrent que la corrélation positive entre la dégradation de l'atrazine et l'élévation de la température serait due à une dégradation chimique de l'atrazine en hydroxy-atrazine (Obien et Green, 1969).

Les travaux réalisés sur les dérivés de l'atrazine ont mis en évidence une dégradation bien plus rapide de ceux-ci par rapport à la molécule mère. En 66 jours d'incubation, 0,64% d'atrazine est dégradé contre 26% pour le diamino, et 86% (en 16 jours) pour l'acide cyanurique (Wolf et Martin, 1975). D'autres travaux montrent qu'après 180 jours d'incubation, le $^{14}CO_2$ dégagé représente 25% de la radioactivité pour le dééthyl-atrazine, 16% pour le déisopropyl-atrazine, 59% pour le diamino-atrazine, 21% pour l'hydroxy-atrazine et de 12% pour l'atrazine (Winkelmann et Klaine, 1991 a et 1991 b). En ce qui concerne l'hydroxy-atrazine, Skipper et Volk (1972) ont montré que le clivage du noyau est de 20 à 40 fois plus important que celui de la matière active suivant les sols. Ces auteurs pensent que l'hydrolyse des s-triazines serait prérequise pour que le clivage du noyau s-triazinique ait lieu. Ces travaux sont confirmés par ceux de Goswami et Green (1971) qui montrent une minéralisation plus rapide de l'hydroxy-atrazine par rapport à l'atrazine dans des sols submergés.

D'après l'analyse des travaux cités et pour ce qui concerne la dégradation de l'atrazine ou de la terbuthylazine, il est difficile d'attribuer un rôle plus important aux microorganismes qu'aux réactions physico-chimiques se déroulant dans le sol. En effet, ces phénomènes seront d'importance variable suivant les caractéristiques biophysicochimiques des sols et des facteurs extérieurs: humidité, température...

Les principaux métabolites de l'atrazine détectés sous conditions naturelles dans les sols et/ou les eaux sont le dééthyl-atrazine, le déisopropyl-atrazine et la diamino-atrazine provenant de la dégradation microbienne, ainsi que les dérivés hydroxylés correspondants, provenant en grande partie de la dégradation chimique. De nombreux chercheurs ont rapporté,

dans leurs travaux, la présence du dééthyl-atrazine dans l'environnement à des teneurs élevées (Adams et Thurman, 1991; Squillace *et al.*, 1993). En plus du métabolite dééthylé, deux dérivés de l'atrazine sont fréquemment retrouvé dans le milieu naturel : l'hydroxy-atrazine (Muir et Baker, 1978; Raju *et al.*, 1993) et le déisopropyl-atrazine (Pereira et Rostad, 1990; Pionke et Glotfelty, 1990; Thurman *et al.*, 1991).

En ce qui concerne la terbuthylazine, le nombre limité de travaux ne permet de citer comme métabolite présent dans l'environnement que le dééthyl-terbuthylazine dosé dans les sols lors d'expérience au champ (Lahm *et al.*, 1991).

### 2.3. Immobilisation de l'atrazine dans les sols

La persistance d'un pesticide dans le sol dépend de sa dégradation et d'un phénomène d'immobilisation d'une fraction du xénobiotique qui se superpose à la dégradation. L'immobilisation de xénobiotiques dans le sol a été mise en évidence depuis plus d'une vingtaine d'années. Cette immobilisation se traduit par une diminution dans le temps de l'extractibilité des résidus, avec apparition de résidus non extractibles ou résidus "liés" (Lichtenstein *et al.*, 1977; Schiavon *et al*, 1977; Khan, 1980; Bertin, 1989). L'U.S.Environmental Protection Agency (1975) propose une définition des résidus "liés" : "résidus non extractibles par les solvants organiques, non identifiables chimiquement et restant, après extraction exhaustive, au sein des fractions "acides fulviques", "acides humiques" et "humines". Dans une nouvelle définition, publiée en 1984, l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) considère que doivent être exclus de la fraction "résidus non extractibles" les fragments de molécule pesticide recyclés par des voies métaboliques et conduisant à des produits naturels."

Etant donné les difficultés d'extraction et d'identification de ces résidus, leur présence ne peut être démontrée que par l'utilisation de molécules marquées. Il est important de préciser que cette fraction non extractible comporte à la fois la molécule mère et ses produits de dégradation (Khan, 1982 b; Khan, 1990).

Divers travaux concernant les résidus "liés" ont été réalisés sur de nombreuses molécules organiques, nous ne rapporterons ici de manière sommaire, que les principales recherches portant sur l'atrazine et ses produits de dégradation.

Schiavon (1988 b) mesure un taux de résidus non extractibles pour l'atrazine de 40% de la quantité appliquée après un an dans l'horizon 0-6 cm d'un sol brun lessivé. Winkelmann et Klaine (1991 a) rapportent quant à eux un taux de formation des résidus "liés" de 39% en 180 jours. En ce qui concerne les dérivés de l'atrazine, Schiavon (1988 b) observe des taux de formation de résidus non extractibles de : 45% pour le dééthyl-atrazine, 35% pour le déisopropyl-atrazine, 30% pour le diamino-atrazine après un an. Par contre, seulement 6,5% de l'hydroxy-atrazine initialement appliquée sont non extractibles. L'hydroxy-atrazine adsorbée serait immobilisée sur des sites d'adsorption faciles d'accès pour le solvant, et ne pourrait pas diffuser vers d'autres sites de fixation qui seraient plus difficiles d'accès et à l'origine de la non extractibilité d'une partie du xénobiotique. Ceci expliquerait le pourcentage important d'hydroxy-atrazine extrait (60% de la quantité initialement appliquée) un an après le traitement et le faible pourcentage de résidus non extractibles de 6,5% (Schiavon, 1988b). Winkelmann et Klaine (1991b) obtiennent des résultats allant dans le même sens. Baluch *et al.* (1993) montrent également, à partir d'incubations de sol à 25°C pendant 63 jours, que l'hydroxy-atrazine formerait moins de résidus liés que le dééthyl-atrazine, de 6,5 à 19,7% contre 28,8 à 46,3% suivant les sols, respectivement.

Cette fraction du xénobiotique intimement liée à la matière organique du sol s'accumule de manière plus ou moins irréversible au sein de l'écosystème. Cette fraction de résidus "non extractibles", immobilisée dans l'horizon de surface des sols ne participe pas, au moins temporairement, au transfert de la molécule.

# 3. ETUDE EXPERIMENTALE

## 3.1. Matériel et méthodes

Etant donné le grand nombre d'échantillons à traiter, l'atrazine et la terbuthylazine ont dû être étudiées lors de deux expériences successives. Afin de pouvoir comparer ces deux incubations, l'expérience relative à la terbuthylazine a comporté également quelques échantillons de sol traités à l'atrazine. L'incubation de l'atrazine a été effectuée dans un premier temps sous forme non radioactive. Une seconde incubation avec de l'atrazine radioactive a permis de compléter certains des résultats obtenus lors de la première expérience. L'incubation de la terbuthylazine a été également réalisée avec la molécule marquée.

### 3.1.1. Mise en place des incubations

Les sols (décrits précédemment) prélevés dans l'horizon de surface (0-30 cm) sont séchés à l'air, puis tamisés à 3,15 mm. La fraction inférieure à 1 mm est éliminée pour éviter la mise en place de conditions anaérobies défavorables à l'activité microbienne et rarement présente au niveau de la couche de labour des sols agricoles.

Après homogénéisation manuelle du prélèvement, le sol sec est réparti par fractions de 35 g dans des cristallisoirs (diamètre intérieur : 46 mm). L'humidité des échantillons est ramenée à 80% de la capacité au champ (1) par une solution aqueuse d'atrazine (1% de méthanol) de manière à apporter 0,35 mg d'atrazine par échantillon (soit l'équivalent de 2 $kg.ha^{-1}$ de matière active). Dans l'incubation des échantillons de sol traité à la terbuthylazine, 0,17 mg de terbuthylazine (ou d'atrazine) en solution aqueuse (10% de méthanol) sont apportés par échantillons (soit l'équivalent de 1 $kg.ha^{-1}$). En effet, il n'était pas possible d'apporter 0,35 mg de terbuthylazine par échantillon en ramenant l'humidité à 80% de la capacité au champ sans ajouter un fort pourcentage de méthanol étant donné la faible solubilité de la terbuthylazine dans l'eau (8,5 $mg.l^{-1}$). Nous avons donc opté pour un compromis entre la quantité de produit

(1) Les capacités au champ sont mesurées à l'aide d'une presse à membrane à pF 3. Les valeurs obtenues sont de 23,04%, 26,45% et 35,05% pour le sol brun calcique, le sol brun calcaire et le pélosol respectivement.

apporté (5 $\mu$g par g de sol) et la teneur en méthanol (solution à 10% de méthanol). En effet un trop fort taux de méthanol peut être néfaste au développement de souches microbiennes.

Chaque cristallisoir est placé dans un bocal en verre de 1,5 l. Ces récipients hermétiquement fermés, contiennent, outre l'échantillon de sol, un flacon à scintillation contenant 10 ml de soude 0,5 N afin de piéger le $CO_2$ dégagé, et un flacon d'eau destiné à maintenir l'humidité constante. L'ouverture périodique de ce récipient pour le dosage du $CO_2$ dégagé permet le renouvellement de l'air.

Pour chaque sol, vingt et un échantillons sont mis en place de manière à pouvoir effectuer 7 prélèvements (avec 3 répétitions) étalés dans le temps. De plus, 4 témoins (sols non traités) ont été mis en place pour chacun des sols. Les témoins n'ont pas fait l'objet de répétitions. Le dispositif entier comporte donc 75 échantillons ainsi que 3 blancs (récipient sans sol) pour l'ensemble des 3 types de sols. Le dispositif d'incubation est maintenu à 20°C ± 1°C dans une chambre thermostatée, et ceci pendant une période de 45 jours.

### 3.1.2. Dosage du $CO_2$ total

Le $CO_2$ dégagé par chaque échantillon lors de l'incubation et piégé par 10 ml de soude 0,5 N est dosé par titrimétrie avec HCl 0,2 N en présence de 3 ml de $BaCl_2$ à 20% et 3 gouttes de thymolphtaléine. Le $CO_2$ dégagé est dosé tous les 2 jours en début d'expérience, puis de manière plus espacée à la fin de l'incubation. La limite de détection est de 0,04 mg de carbone.

### 3.1.3. Dosage du $^{14}CO_2$

Lors de la récupération des flacons contenant la soude afin de doser le $CO_2$ dégagé, on effectue parallèlement deux prélèvements de 1 ml de soude pour doser le $^{14}CO_2$ provenant de la dégradation du noyau s-triazinique. La radioactivité correspondant au $^{14}CO_2$ est mesurée par comptage en scintillation liquide (CSL) d'un ml de soude dans 10 ml d'Ultima Gold $^{TM}$ (Packard) avec un Packard Tri-carb 460 CD.

### 3.1.4. Extraction des deux s-triazines et de leurs métabolites, dosage de la radioactivité

Les résidus s-triaziniques issus de la dégradation de la terbuthylazine et de l'atrazine sont extraits à l'aide de méthanol à froid (3 extractions successives) par agitation rotative pendant 12 heures. Les 35 g de sol sont extraits par 70 ml de méthanol à chaque extraction. Le dosage de la radioactivité de chaque extrait, puis de la radioactivité globale de l'extrait, après mélange des 3 extractions, est réalisé par comptage en scintillation liquide de 1 ml de méthanol dans 10 ml d'Ultima Gold $^{TM}$ à l'aide d'un Packard Tri-carb 460 CD. Les prélèvements de sol en vue des extractions sont effectués aux 0 -3$^{ème}$ -6$^{ème}$ -11$^{ème}$ -18$^{ème}$ -25$^{ème}$ -35$^{ème}$ et 45$^{ème}$ jours (fin d'incubation). Les extraits sont ensuite évaporés à sec au rotovapor, puis repris dans 4 ml de méthanol.

### 3.1.5. Dosage des s-triazines et de leurs métabolites

L'atrazine et la terbuthylazine, ainsi que leurs métabolites chlorés respectifs sont dosés dans l'extrait méthanolique par chromatographie en phase gazeuse (CPG) dans les conditions suivantes :

| Appareil Varian 3300, équipé d'un détecteur TSD et d'une colonne en verre de 1,2 m de long et 2,2 mm de diamètre remplie de Chromosorb G 60-80 mesh imprégné par 2% de NPGS. | | |
|---|---|---|
| Températures : | Colonne : | 200°C (terbuthylazine, atrazine et ses dérivés)/ 180°C (dérivés de la terbuthylazine) |
| | Injecteur : | 230°C |
| | Détecteur : | 250°C |
| Débits des gaz : | Hydrogène : | 4,5 ml. mn$^{-1}$ |
| | Air : | 180 ml.mn$^{-1}$ |
| | Azote : | 30 ml.mn$^{-1}$ |

Les chromatogrammes des différents composés sont donnés dans l'annexe 2. Les limites de détection exprimées par rapport au sol ($\mu$g.g$^{-1}$) pour les conditions indiquées sont les suivantes :

Atrazine : 1,48.10$^{-2}$ $\mu$g.g$^{-1}$

Dééthyl-atrazine : 0,03 $\mu$g.g$^{-1}$

Déisopropyl-atrazine : 0,04 $\mu$g.g$^{-1}$

Diamino-atrazine : 0,10 $\mu g.g^{-1}$

Terbuthylazine : 0,01 $\mu g.g^{-1}$

Dééthyl-terbuthylazine : 0,02 $\mu g.g^{-1}$

Des composés interférant avec le dééthyl-terbuthylazine dans certains échantillons lors du dosage en CPG ont conduit à des vérifications en HPLC. Les conditions adoptées ont été les suivantes : longueur d'onde : 220 nm, colonne RP 18 Merck (25 cm), phase éluante : méthanol/eau (60/40, v/v), débit : 0,8 $ml.min^{-1}$. Dans ces conditions, la limite de détection du dééthyl-terbuthylazine est de 0,01 $\mu g.g^{-1}$.

Pour l'évaluation globale des métabolites hydroxylés, nous avons procédé à une séparation par partage, à pH 3, entre le chloroforme et l'extrait méthanolique/eau (Goswami et Green, 1973). L'extrait méthanolique/eau est obtenu par mélange d'un ml d'extrait méthanolique de sol avec 4 ml d'eau et une goutte d'HCl N/10 pour obtenir un pH de 3. L'atrazine ainsi qu'une forte proportion des dérivés chlorés passent dans le chloroforme, alors que les hydroxylés restent dans la phase aqueuse. La radioactivité présente dans chacune des 2 phases est dosée par comptage direct en scintillation liquide de 1 ml de chacune des phases dans 10 ml d'Ultima Gold $^{TM}$. Les résultats des tests de rendements d'extraction sont reportés dans le tableau 2-2.

Tableau 2-2 : Séparation par partage de différents composés s-triaziniques à pH 3

| Composés séparés | Chloroforme | Phase polaire |
|---|---|---|
| Atrazine | 99,6 | 0,4 |
| Dééthyl-atrazine | 90,6 | 9,4 |
| Déisopropyl-atrazine | 76,8 | 23,2 |
| Diamino-atrazine | 27,0 | 73 |
| Hydroxy-atrazine | - | 100 |

Les différents composés ont été dosés par HPLC dans les conditions suivantes pour l'atrazine et les trois dérivés chlorés : longueur d'onde : 220 nm, colonne RP 18 Merck (25 cm), phase éluante : méthanol/eau (70/30, v/v), débit : 0,8 $ml.min^{-1}$. En ce qui concerne l'hydroxy-

atrazine, les conditions employées ont été les suivantes : longueur d'onde : 220 nm, colonne C8 Merck (12,5 cm), phase éluante : méthanol/eau/acide acétique (69,8/30/0,2, v/v/v), débit : 0,8 ml.min$^{-1}$. Les chromatogrammes des différents composés dosés par HPLC sont donnés dans l'annexe 3.

## 3.2. Résultats et discussion

### 3.2.1. Incubation des échantillons de sol traités avec l'atrazine

#### 3.2.1.1. Minéralisation de la matière organique du sol

Le dégagement du $CO_2$ présente un maximum de minéralisation aux environs du 5ème jour pour les échantillons traités, puis une diminution tout au long de l'incubation (figure 2-2).

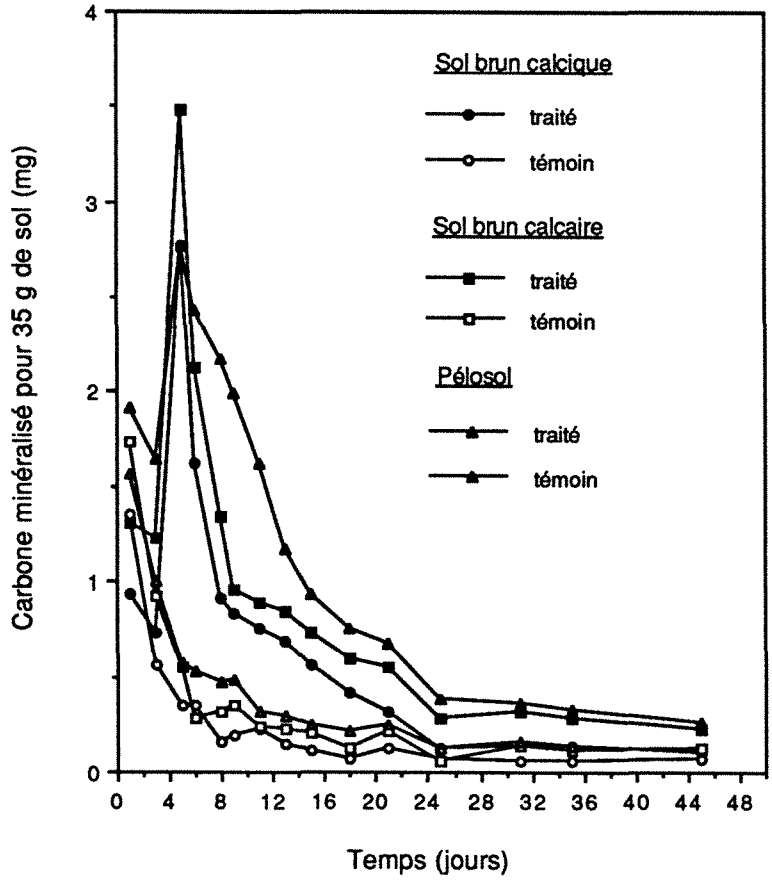



Figure 2-2 : Minéralisation de la matière organique des trois sols en présence ou non d'atrazine, au cours d'une incubation de 45 jours.

Les courbes cumulatives de la minéralisation (figure 2-3) montrent une respiration plus importante des échantillons traités par rapport aux témoins. Les quantités de carbone apportées par l'atrazine sont négligeables (de l'ordre du dixième de mg) par rapport à la quantité de carbone minéralisé. Les quantités de carbone minéralisées plus importantes dans les échantillons traités à l'atrazine par rapport aux témoins s'expliqueraient par la minéralisation du carbone provenant du méthanol apporté (les témoins ont été ramenés à 80% de la capacité au champ par un apport d'eau distillée).

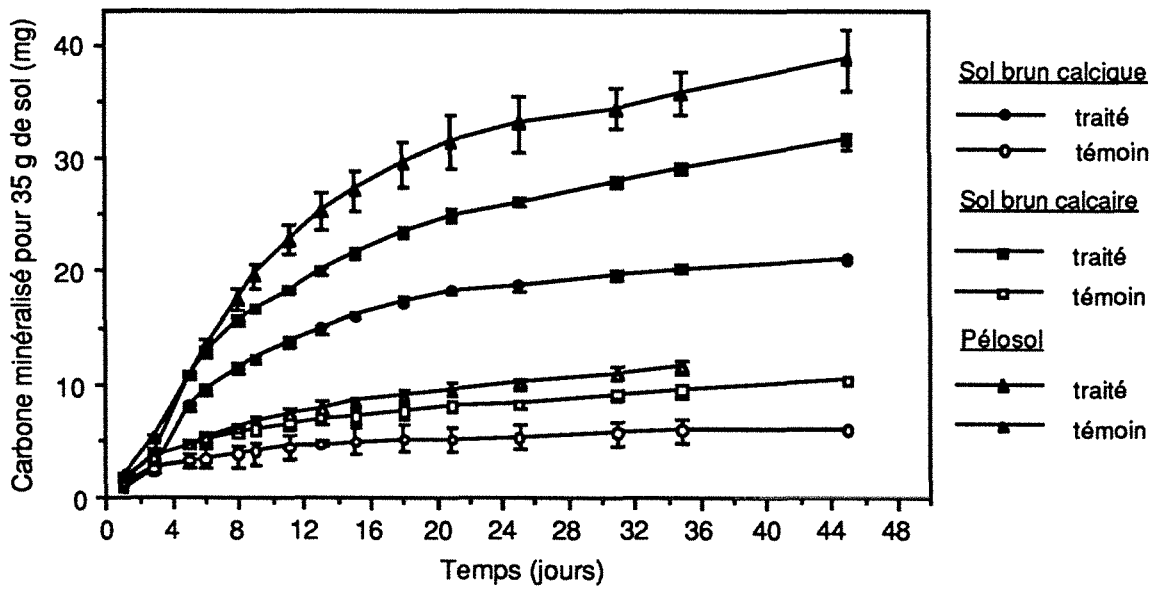



Figure 2-3 : Courbes cumulatives de la minéralisation de la matière organique des trois sols en présence ou non d'atrazine.

En fin d'incubation, les sols bruns calcique et calcaire (témoins) ont minéralisé respectivement 1,6% et 1,9% du carbone organique initialement présent, tandis que le pélosol en a minéralisé deux fois plus : 3,3%. Ces différences peuvent provenir d'une population microbienne plus active, d'une matière organique plus facilement minéralisable ou de la présence de matière organique fraîche plus abondante dans le cas du pélosol.

Une respiration plus intense de la microflore du pélosol reflète des capacités métaboliques supérieures aux populations microbiennes des deux autres sols, et pourrait laisser envisager une dégradation plus intense de l'atrazine dans ce sol.

### 3.2.1.2. Cinétiques de dégradation de l'atrazine

Les courbes représentant l'évolution de la concentration en atrazine dans les trois sols au cours du temps (figure 2-4) présentent 3 phases. A une phase de décroissance rapide de l'herbicide (jusqu'au 6ème jour), succède une phase stationnaire jusqu'au 11ème jour. Puis la disparition de l'atrazine se poursuit lentement au cours du temps.

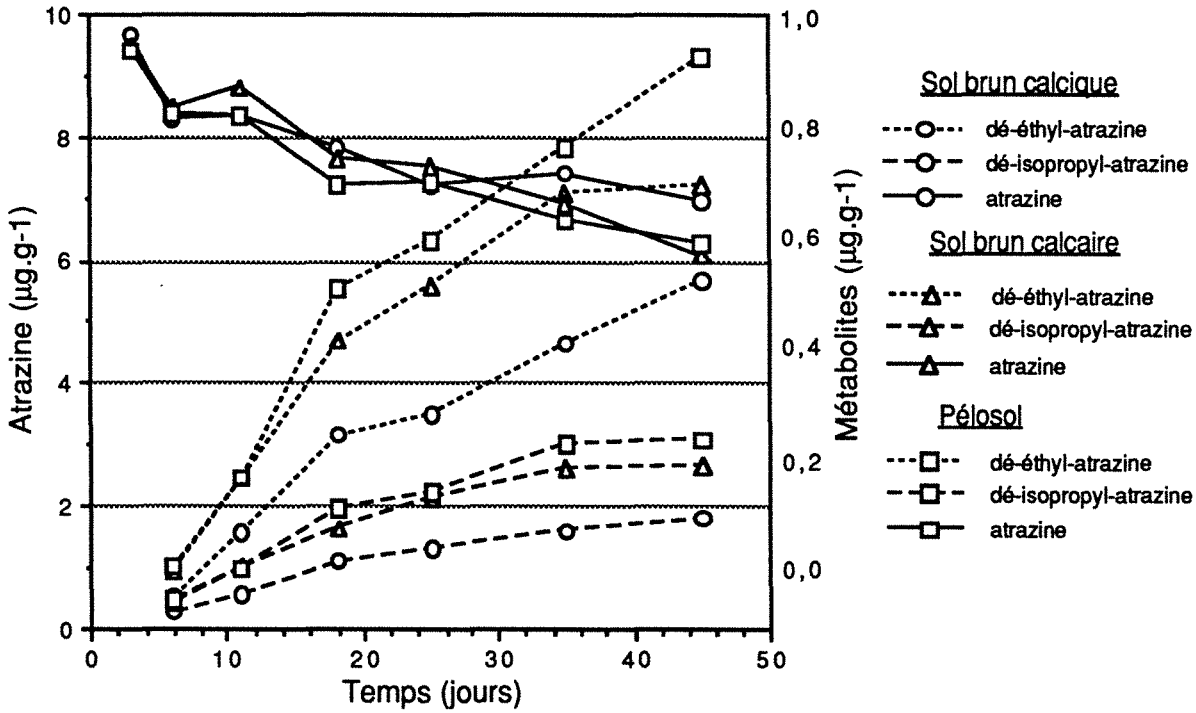



Figure 2-4 : Evolution des concentrations d'atrazine et de ses métabolites, dans les trois sols incubés à 20°C pendant 45 jours.

On n'observe pas de différence significative entre les trois sols (tableau 2-3) jusqu'au 25ème jour. A partir du 35ème jour, la diminution de la concentration d'atrazine est plus importante dans le sol brun calcaire et le pélosol que dans le sol brun calcique. La dégradation semble donc plus rapide dans le sol brun calcaire et le pélosol que dans le sol brun calcique. Ce résultat est confirmé par des concentrations de dééthyl-atrazine et de déisopropyl-atrazine supérieures dans le sol brun calcaire et le pélosol que dans le sol brun calcique. Ceci est dû à l'action soit de populations microbiennes plus aptes à dégrader l'atrazine, soit à des populations microbiennes plus nombreuses dans le sol brun calcaire et le pélosol que dans le sol brun calcique.

Tableau 2-3 : Evolution des quantités d'atrazine et de métabolites présents dans les 3 sols au cours d'une incubation de 45 jours à 20°C.

| Temps (jours) | 3 | 6 | 11 | 18 | 25 | 35 | 45 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Atrazine †** | | | | | | | |
| Sol brun calcique | 9,68 a | 8,13 a | 8,37 a | 7,82 a | 7,23 a | 7,40 a | 6,98 a |
| Sol brun calcaire | 9,52 a | 8,15 a | 8,83 a | 7,67 a | 7,54 a | 6,91 b | 6,07 b |
| Pélosol | 9,43 a | 8,18 a | 8,37 a | 7,23 a | 7,25 a | 6,63 b | 6,25 b |
| **Dééthyl-atrazine †** | | | | | | | |
| Sol brun calcique | - | 0,05 b | 0,15 b | 0,31 b | 0,35 c | 0,46 b | 0,56 c |
| Sol brun calcaire | - | 0,09 a | 0,24 a | 0,47 a | 0,56 b | 0,71 a | 0,72 b |
| Pélosol | - | 0,10 a | 0,25 a | 0,55 a | 0,63 a | 0,78 a | 0,93 a |
| **Déisopropyl-atrazine †** | | | | | | | |
| Sol brun calcique | - | 0,03 a | 0,06 b | 0,11 b | 0,13 b | 0,16 b | 0,18 b |
| Sol brun calcaire | - | 0,05 a | 0,10 a | 0,16 ab | 0,21 a | 0,26 a | 0,26 a |
| Pélosol | - | 0,05 a | 0,10 a | 0,20 a | 0,22 a | 0,30 a | 0,31 a |

† Les valeurs sont exprimées en mg de produit par kg de sol.
Les valeurs d'une colonne suivies d'une même lettre ne sont pas significativement différentes à un seuil de 5% (Test de Student-Newman-Keuls).

Par ailleurs il a été montré précédemment que les microorganismes du pélosol possèdent des capacités minéralisatrices, en ce qui concerne le carbone organique, supérieures à celles des deux autres sols. Il n'existerait donc pas de lien direct entre l'activité minéralisatrice des populations microbiennes du sol et la dégradation de l'atrazine. Ces résultats sont en accord avec ceux de Schiavon (1980) qui montrent que la dégradation de l'atrazine est indépendante du métabolisme du carbone, contrairement aux travaux de Mc Cormick et Hiltbold (1966) et de Hance (1974). Schiavon (1980) suggère que les molécules organiques labiles libérées au cours de l'incubation favorisent temporairement le développement de souches microbiennes inaptes à la dégradation de l'atrazine.

#### 3.2.1.3. Cinétique de formation des métabolites

Dès le 3ème jour d'incubation (figure 2-4), des traces de dééthyl-atrazine et de déisopropyl-atrazine sont présentes ce qui indique une intervention rapide des

microorganismes. Par contre, aucune trace de diamino-atrazine n'est détectée au cours de l'incubation dans les trois sols.

On constate d'autre part, que pour ces sols, les quantités de dééthyl-atrazine sont supérieures à celles du déisopropyl-atrazine. Ceci peut s'expliquer par une rupture préférentielle de la chaîne éthyl par rapport à celle isopropyl. Ceci confirme les observations de Skipper et Volk (1972). Ces auteurs ont observé au cours d'une incubation de 27 jours que 7,5% de la radioactivité liée au groupe éthyl est dégagée sous forme $^{14}CO_2$ contre 0,29 à 0,99% pour la chaîne isopropyl, soit 8 à 12 fois moins. Ils attribuent cette disparité à l'encombrement stérique plus important du radical isopropyl par rapport au groupement éthyl, ce qui pourrait gêner l'attaque de ce radical par les microorganismes.

La baisse de recouvrement de l'atrazine au cours du temps n'est pas compensée par la formation des 2 métabolites chlorés (tableau 2-4). Ce phénomène peut être dû à une immobilisation de la molécule mère ou de ses métabolites qui augmenterait au cours du temps. Une autre explication serait la formation de métabolites hydroxylés, ou la minéralisation totale de l'herbicide. Pour lever cette ambiguité, une deuxième expérience a été réalisée avec de l'atrazine marquée. Elle a permis d'une part le dosage du $^{14}CO_2$ provenant du noyau s-triazinique, et d'autre part l'estimation des résidus hydroxylés formés.

La dégradation complète de l'atrazine varie entre 0,5 et 1% suivant les sols (figure 2-5). Des valeurs du même ordre de grandeur, 0,02 à 0,59 % suivant le taux de matière organique et la population microbienne des sols ont été trouvées par Goswami et Green (1971). Les dosages des métabolites hydroxylés au 45$^{ème}$ jour d'incubation montrent que la radioactivité présente dans la phase aqueuse comprenant les hydroxylés est faible, de l'ordre de 4 à 5% dans les sols bruns calcique et calcaire et 7% dans le pélosol.

Mais ce pourcentage est surestimé car une partie des métabolites chlorés reste présente dans l'eau (tableau 2-2). La quantité réelle de produits hydroxylés dans la phase aqueuse est donc insignifiante. Ces dérivés s-triaziniques hydroxylés sont donc peu représentés dans ces sols, les conditions favorables à leur hydroxylation n'étant pas réunies.

Le pH élevé : 8 de ces sols serait un argument en faveur de cette dernière hypothèse. En effet, les métabolites hydroxylés se formeraient dans les sols en conditions plutôt acides (Armstrong *et al.*, 1967; Stevenson 1972).

Tableau 2-4 : Dégradation de l'atrazine au cours d'une incubation de 45 jours
Bilan quantitatif de la molécule mère et de ses dérivés chlorés.

| temps | atrazine | dé-éthyl-A | dé-isopropyl-A | total |
|---|---|---|---|---|
| **Sol brun calcique †** | | | | |
| 0 | 100 | - | - | |
| 3 | 96,8 ± 2,3 | traces | traces | 96,8 |
| 6 | 83,1 ± 2,7 | 0,5 ± 0,0 | 0,3 ± 0,0 | 83,9 |
| 11 | 83,8 ± 0,6 | 1,5 ± 0,1 | 0,6 ± 0,01 | 85,9 |
| 18 | 78,2 ± 4,1 | 3,1 ± 0,5 | 1,1 ± 0,2 | 82,4 |
| 25 | 72,3 ± 3,5 | 3,5 ± 0,1 | 1,3 ± 0,3 | 77,1 |
| 35 | 74,0 ± 2,9 | 4,6 ± 1,3 | 1,6 ± 0,2 | 80,2 |
| 45 | 69,8 ± 0,3 | 5,6 ± 0,1 | 1,8 ± 0,1 | 77,2 |
| **Sol brun calcaire †** | | | | |
| 0 | 100 | - | - | |
| 3 | 95,2 ± 2,2 | traces | traces | 95,2 |
| 6 | 84,9 ± 4,4 | 0,9 ± 0,06 | 0,5 ± 0,01 | 86,3 |
| 11 | 88,3 ± 4,2 | 2,4 ± 0,1 | 1,0 ± 0,07 | 91,7 |
| 18 | 76,7 ± 2,4 | 4,7 ± 0,2 | 1,6 ± 0,09 | 83 |
| 25 | 75,4 ± 4,8 | 5,6 ± 0,1 | 2,1 ± 0,1 | 83,1 |
| 35 | 69,1 ± 0,2 | 7,1 ± 0,2 | 2,6 ± 0,09 | 78,8 |
| 45 | 60,7 ± 3,2 | 7,2 ± 0,5 | 2,6 ± 0,4 | 70,5 |
| **Pélosol †** | | | | |
| 0 | 100 | - | - | |
| 3 | 94,3 ± 1,9 | traces | traces | 94,3 |
| 6 | 83,9 ± 0,5 | 1,0 ± 0,05 | 0,5 ± 0,06 | 85,4 |
| 11 | 83,6 ± 0,5 | 2,5 ± 0,5 | 1,0 ± 0,1 | 87,1 |
| 18 | 72,3 ± 0,6 | 5,5 ± 0,9 | 2,0 ± 0,4 | 79,8 |
| 25 | 72,5 ± 0,3 | 6,3 ± 0,1 | 2,2 ± 0,06 | 81 |
| 35 | 66,3 ± 1,5 | 7,8 ± 0,2 | 3,0 ± 0,2 | 77,1 |
| 45 | 62,5 ± 0,7 | 9,3 ± 0,4 | 3,1 ± 0,06 | 74,9 |

† Les résultats sont exprimés en pourcentage de la quantité introduite

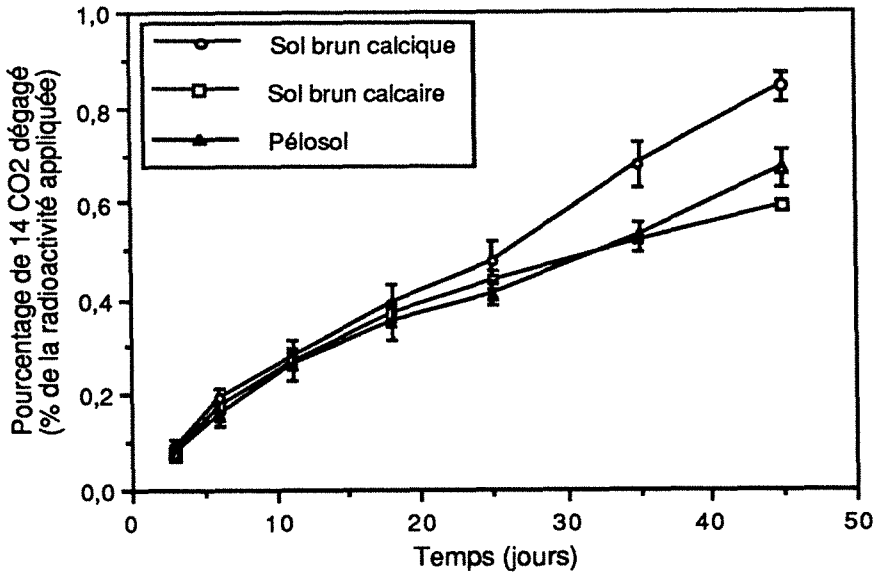



Figure 2-5 : Courbes cumulées de la minéralisation de l'atrazine $^{14}C$ dans les sols au cours d'une incubation de 45 jours.

La baisse du taux de récupération de l'atrazine n'est donc pas compensée par la formation des produits intermédiaires de dégradation, ni par la minéralisation de la molécule. Elle ne peut s'expliquer que par une immobilisation au cours du temps de la molécule mère ou de ses dérivés. Les résultats de l'expérience utilisant de l'atrazine marquée confirment cette hypothèse. En effet, l'extractibilité de la radioactivité globale diminue avec le temps, ce qui montre parallèlement, une formation de résidus "non extractibles" ou "résidus liés" dans chacun des trois sols.

#### 3.2.1.4. Immobilisation de l'atrazine

La cinétique de formation des résidus non extractibles (figure 2-6) comporte 2 phases:

- une première phase de formation rapide de résidus "non extractibles" (jusqu'au 6$^{ème}$ jour).

- une seconde phase plus lente pendant laquelle la quantité de résidus "non extractibles" ne varie plus significativement, hormis une lègère augmentation entre les 35$^{ème}$

et 45ème jours pour le sol brun calcique et le pélosol. La proportion de résidus liés formés représentent 25 à 30% de la radioactivité appliquée initialement dans les trois sols.

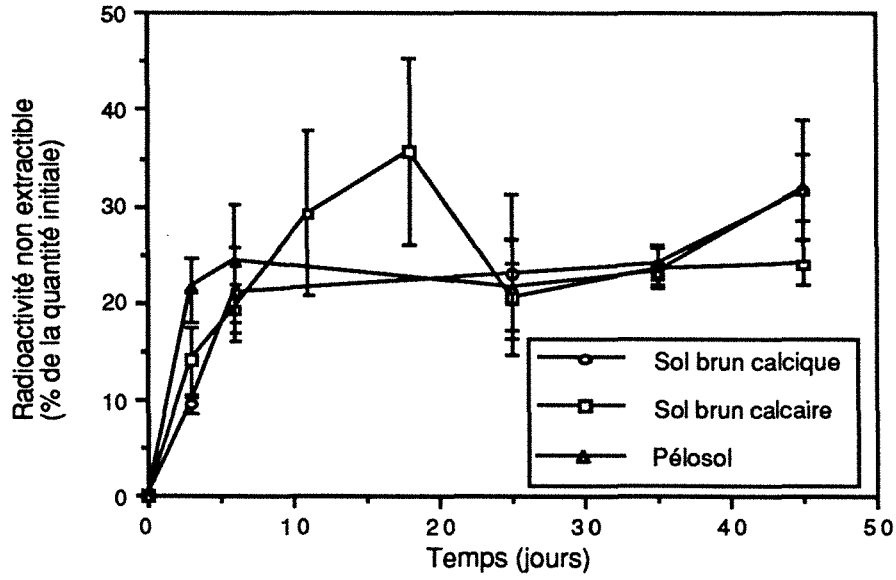



Figure 2-6 : Evolution du pourcentage de la radioactivité s-triazinique non extractible dans les trois sols pendant 45 jours d'incubation.

La formation de ces résidus liés soustrait donc, temporairement au moins (Bertin, 1989), une partie du xénobiotique de la solution du sol.

Dans la partie suivante, nous présenterons les résultats de l'incubation relative à la terbuthylazine, ce qui nous permettra de comparer la dégradation de ces deux s-triazines.

### 3.2.2. Incubation des échantillons de sol traités avec la terbuthylazine

#### 3.2.2.1. Minéralisation de la matière organique des sols

Chaque échantillon de 35 g de sol comporte 0,17 mg de terbuthylazine contre 0,35 mg dans les incubations relatives à l'atrazine. Afin de comparer les deux s-triazines, trois échantillons supplémentaires traités à 0,17 mg d'atrazine ont été mis en place. Cette expérience comprend également trois témoins pour lesquels l'humidité a été ramenée à 80%

de la capacité au champ par une solution aqueuse à 10% de méthanol, ainsi seule la présence de la terbuthylazine (ou de l'atrazine) diffère entre les échantillons témoins et les traités.

La minéralisation du carbone organique est similaire entre les témoins (témoins à 10% de méthanol) et les sols traités (Figure 2-7 et 2-8), il n'y aurait donc pas d'influence des deux s-triazines sur la minéralisation du carbone organique, et ceci pour les trois sols. De plus, les témoins à 10% de $CH_3OH$ montrent par rapport aux témoins à 0% de $CH_3OH$ une minéralisation du carbone plus importante qui s'expliquerait par la minéralisation du carbone méthanolique.

En 45 jours d'incubation, le sol brun calcique et le sol brun calcaire (témoins 0%) minéralisent respectivement 1,9% et 2,5% du carbone organique initialement présent, alors que le pélosol minéralise environ 4,8 % du carbone organique présent. La microflore du pélosol est plus active que celle du sol brun calcique et du sol brun calcaire, de la même manière que lors de la première incubation avec l'atrazine (cf 2.1.1.).

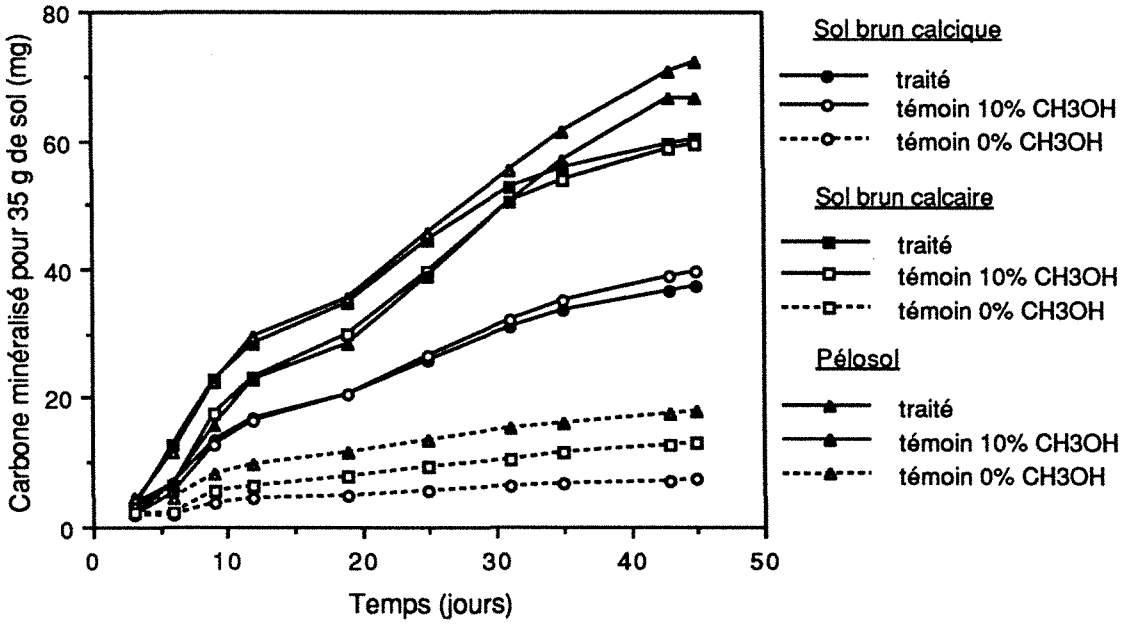



Figure 2-7 : Courbes cumulées de la minéralisation de la matière organique des trois sols, en présence ou non de terbuthylazine, pendant 45 jours d'incubation.

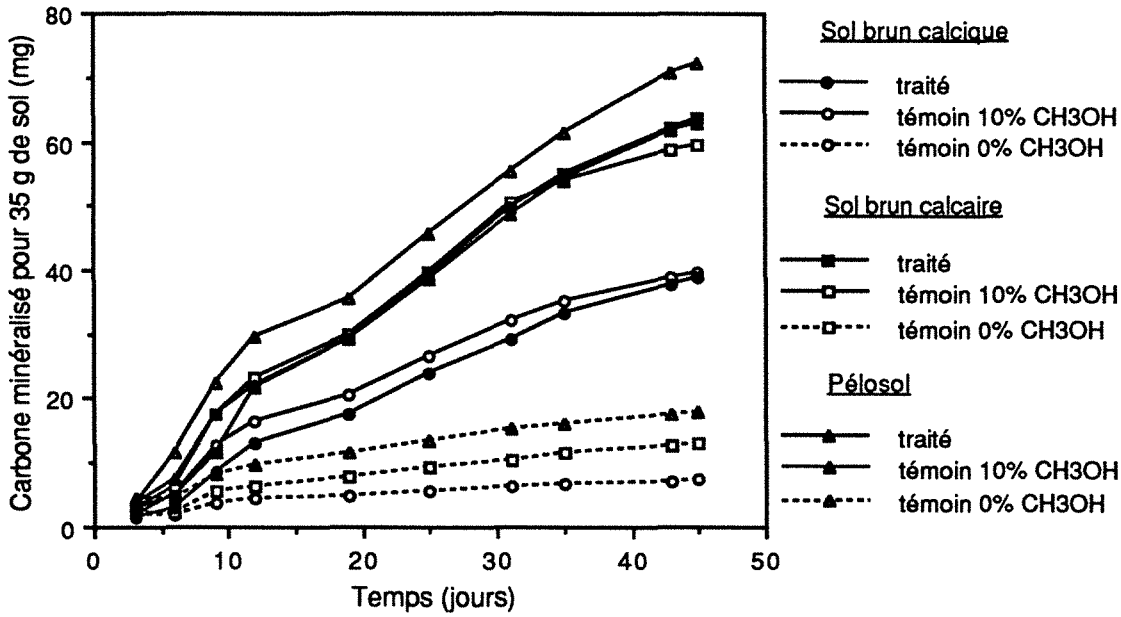



Figure 2-8 : Courbes cumulées de la minéralisation de la matière organique des trois sols, en présence ou non d'atrazine, pendant 45 jours d'incubation.

### 3.2.2.2. Minéralisation de la terbuthylazine et de l'atrazine

Les courbes cumulées de dégagement de $^{14}CO_2$ (figure 2-9) montrent qu'il n'y a pas de différence de minéralisation entre les trois sols aussi bien pour l'atrazine que la terbuthylazine, hormis peut être pour le sol brun calcique dans le cas de l'atrazine (les derniers points correspondent à un nombre réduit d'échantillons). La minéralisation de la terbuthylazine est plus importante que celle de l'atrazine. Le $^{14}CO_2$ dégagé représente 3% de la radioactivité initialement appliquée pour la terbuthylazine en 43 jours, contre 0,3 à 0,8% pour l'atrazine (Figure 2-9).

Toutefois, les courbes non cumulées de $^{14}CO_2$ dégagé montrent que la quantité de $^{14}CO_2$ provenant de l'atrazine augmente au cours du temps pour atteindre 0,3 à 0,8% de la radioactivité initialement appliquée. En ce qui concerne la terbuthylazine, une quantité importante de $^{14}CO_2$ (0,7 à 0,9%) est dosée dès le troisième jour (Figure 2-10), puis la quantité de $CO_2$ diminue jusqu'au 15$^{ème}$ jour pour reprendre jusqu'en fin d'incubation. Cette première phase correspondant à un fort dégagement de $^{14}CO_2$ pourrait correspondre à une dégradation rapide d'une impureté de synthèse de la terbuthylazine. La minéralisation de la

terbuthylazine commencerait à partir du 15ème jour lorsque la quantité de $^{14}CO_2$ augmente. En supprimant la quantité de $^{14}CO_2$ provenant de la dégradation d'impuretés, la minéralisation de la terbuthylazine serait donc semblable à celle de l'atrazine, de 0,5 à 0,8% de la radioactivité appliquée en 45 jours d'incubation. On notera, d'autre part, que les teneurs de $^{14}CO_2$ provenant de l'atrazine sont similaires à celles qui ont été observées lors de la première incubation de l'atrazine.

Ces résultats sont plus faibles que ceux de Winkelmann et Klaine (1991a) qui montrent que 2,5 à 7% de l'atrazine se minéralisent pendant 45 jours d'incubation. Mais dans ce cas les auteurs utilisent une température d'incubation de 25°C, ce qui pourrait expliquer, par suite d'une activité microbienne plus intense, un taux de minéralisation un peu plus élevé que dans notre incubation. En ce qui concerne la minéralisation de la terbuthylazine, Schroll *et al.* (1992) montrent que 0,004% de la terbuthylazine se dégrade en $^{14}CO_2$ sous conditions contrôlées en 7 jours. Ce taux de minéralisation plus faible (0,02% en extrapolant sur 45 jours) par rapport à celui observé lors de notre incubation (0,5 à 0,8%) serait dû à la courte durée d'incubation, la microflore commençant seulement à être active.

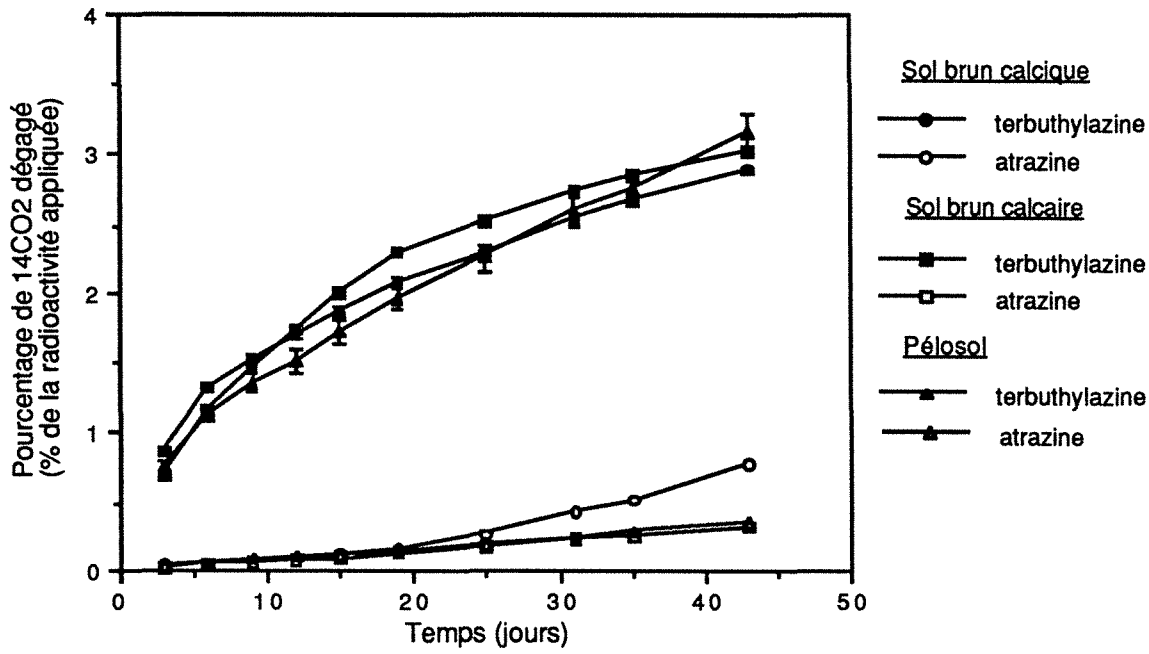



Figure 2-9 : Courbes cumulées de la minéralisation de la terbuthylazine et de l'atrazine pendant 43 jours d'incubation à 20°C.

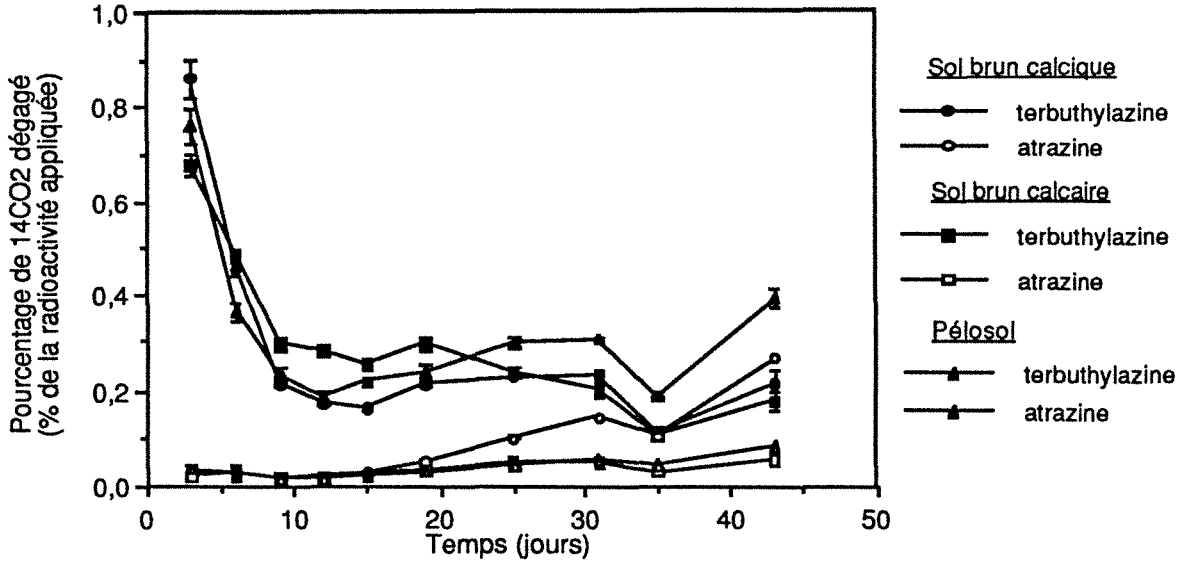



Figure 2-10 : Minéralisation de la terbuthylazine et de l'atrazine pendant 43 jours d'incubation.

### 3.2.2.3. Persistance et dégradation de la terbuthylazine et de l'atrazine

La concentration en terbuthylazine décroît pendant les 45 jours d'incubation. Elle passe de 4,7 $\mu g.g^{-1}$ au temps 3 jours à 3,7 $\mu g.g^{-1}$ en fin d'incubation (figure 2-11) sans différence significative entre les trois sols (tableau 2-5).

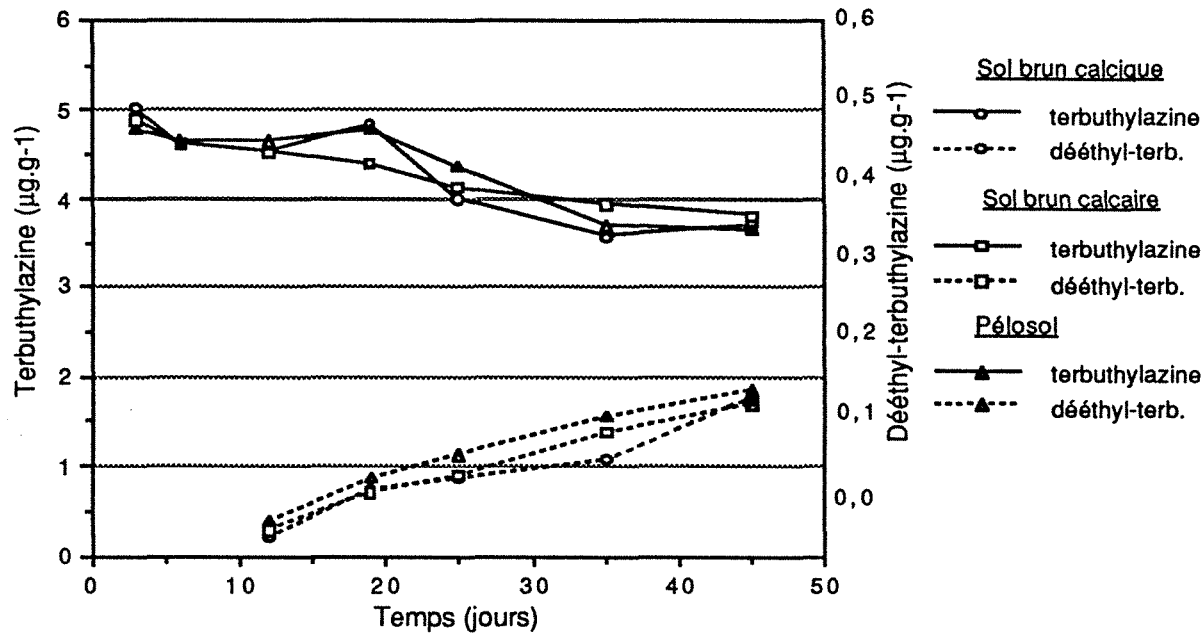



Figure 2-11 : Evolution des teneurs en terbuthylazine et son dérivé dééthylé, dans les trois sols incubés à 20°C pendant 45 jours.

Tableau 2-5 : Evolution des quantités de terbuthylazine et d'atrazine et de leurs métabolites présents dans les 3 sols au cours d'une incubation de 45 jours à 20°C.

| Temps (jours) | 3 | 6 | 11 | 18 | 25 | 35 | 45 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Terbuthylazine †** | | | | | | | |
| Sol brun calcique | 5,03 a | 4,63 a | 4,54 a | 4,82 a | 3,99 a | 3,58 a | 3,69 a |
| Sol brun calcaire | 4,89 a | 4,62 a | 4,53 a | 4,40 a | 4,13 a | 3,94 a | 3,80 a |
| Pélosol | 4,77 a | 4,66 a | 4,64 a | 4,77 a | 4,35 a | 3,71 a | 3,64 a |
| **Dééthyl-terbuthylazine †** | | | | | | | |
| Sol brun calcique | nd ‡ | nd | 0,02 b | 0,07 b | 0,09 a | 0,11 b | 0,18 a |
| Sol brun calcaire | nd | nd | 0,03 a | 0,07 b | 0,09 a | 0,14 a | 0,17 a |
| Pélosol | nd | nd | 0,04 a | 0,09 a | 0,11 a | 0,15 a | 0,19 a |
| **Atrazine †** | | | | | | | |
| Sol brun calcique | | 4,69 | | | 4,08 | | 3,73 |
| Sol brun calcaire | | 5,11 | | | 4,24 | | 3,67 |
| Pélosol | | 5,09 | | | 4,31 | | 3,75 |
| **Dééthyl-atrazine †** | | | | | | | |
| Sol brun calcique | | 0,07 | | | 0,08 | | 0,28 |
| Sol brun calcaire | | 0,04 | | | 0,09 | | 0,21 |
| Pélosol | | nd | | | 0,14 | | 0,41 |
| **Déisopropyl-atrazine †** | | | | | | | |
| Sol brun calcique | | nd | | | 0,04 | | 0,07 |
| Sol brun calcaire | | nd | | | 0,04 | | 0,10 |
| Pélosol | | nd | | | 0,06 | | 0,10 |

† Les valeurs sont exprimées en mg de produit par kg de sol.
‡ nd : non détecté.
Les valeurs d'une colonne suivies d'une même lettre ne sont pas significativement différentes à un seuil de 5% (Test de Student-Newman-Keuls). Les échantillons de sol traités à l'atrazine n'ont pas fait l'objet de répétitions.

Afin de pouvoir effectuer une comparaison quantitative entre les deux s-triazines, les résultats des cinétiques de dégradation seront interprétés en utilisant une cinétique d'ordre 1, dans laquelle le taux de dégradation est directement proportionnel à la concentration :

$$C = C_0 e^{-kt}$$

C : concentration de l'herbicide au temps t (en % de la quantité introduite)

$C_0$ : concentration de l'herbicide au temps $t_0$

k : constante d'ordre 1 (en jour $^{-1}$)

t : temps (en jours)

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 2-6.

Tableau 2-6 : Paramètres de la cinétique de dégradation d'ordre 1 de la terbuthylazine et de l'atrazine.

| | $C_0$ † en % de la quantité introduite | k (x $10^3$) † en jour $^{-1}$ | $t_{1/2}$ en jour | $r^2$ |
|---|---|---|---|---|
| | | *Atrazine* | | |
| Sol brun calcique | 0,94 *(0,88-1,00)* | 7,98 *(4,73-11,23)* | 87 *(62-146)* | 0,996 |
| Sol brun calcaire | 0,97 *(0,98-1,05)* | 10,36 *(8,19-12,54)* | 66 *(55-851)* | 0,999 |
| Pélosol | 0,95 *(0,90-1,00)* | 10,57 *(7,76-13,39)* | 66 *(52-89)* | 0,998 |
| | | *Terbuthylazine* | | |
| Sol brun calcique | 0,87 *(0,82-0,92)* | 7,85 *(5,03-10,67)* | 88 *(65-138)* | 0,998 |
| Sol brun calcaire | 0,85 *(0,84-0,87)* | 5,95 *(5,15-6,76)* | 116 *(102-134)* | 0,999 |
| Pélosol | 0,85 *(0,81-0,89)* | 6,74 *(4,52-8,96)* | 103 *(77-153)* | 0,998 |

† Les valeurs entre parenthèses correspondent aux intervalles de confiance à 95%.

Les temps de demi-vie extrapolées varient de 66 à 87 jours pour l'atrazine et de 88 à 116 jours pour la terbuthylazine, sans différence significative pour les trois sols et les deux molécules (tableau 2-6). Dans des conditions analogues d'incubation, Dibbern et Pestemer (1992) obtiennent un temps de demi-vie similaire de 68 jours pour la terbuthylazine dans un sol

limoneux à 1,3% de carbone organique. Pour une température d'incubation de 25°C, Obrador *et al.* (1993) calculent également des valeurs de demi-vie de 55 jours pour l'atrazine dans un sol limoneux à 0,5% de carbone organique.

#### 3.2.2.4. Formation des métabolites de la terbuthylazine et de l'atrazine

La diminution de la concentration en terbuthylazine s'accompagne, dans les trois sols étudiés, d'une augmentation de la concentration en dééthyl-terbuthylazine. Ce métabolite est détecté à partir du 12$^{ème}$ jour d'incubation à des teneurs de 0,022 $\mu g.g^{-1}$ pour le sol brun calcique, de 0,030 $\mu g.g^{-1}$ pour le sol brun calcaire et 0,039 $\mu g.g^{-1}$ pour le pélosol. La concentration en dééthyl-terbuthylazine augmente au cours des 45 jours d'incubation pour atteindre 0,18 $\mu g.g^{-1}$ pour les trois sols. La cinétique de formation du dééthyl-terbuthylazine ne montre pas de différences significatives entre les trois sols.

Les 2 autres métabolites chlorés de la terbuthylazine n'ont été détectés dans aucun des trois sols incubés. La diamino-atrazine est également absente dans les échantillons traités à l'atrazine, par contre il se forme du déisopropyl-atrazine (tableau 2-5). De la même manière que dans la première incubation relative à l'atrazine, le dééthyl-atrazine se forme en plus grande quantité que le déisopropyl-atrazine. Par ailleurs, le dé-tert-butyl-terbuthylazine n'est pas détecté au cours des 45 jours d'incubation de la terbuthylazine. Ces résultats indiquent que la rupture des chaînes alkyles par les microorganismes est d'autant plus difficile que le groupement carboné possède un fort encombrement stérique et se trouve donc difficile d'accès pour les microorganismes. La cassure des groupements serait facilitée dans le sens suivant : éthyl > isopropyl > tert-butyl. Esser *et al.* (1975) observent également que la facilité de clivage du groupement alkyle décroît avec une augmentation de la taille de la chaîne carbonée.

D'autre part, si l'on compare la formation des métabolites pour l'atrazine et la terbuthylazine, on observe que le dééthyl-atrazine apparaît dès le 3$^{ème}$ jour contre le 12$^{ème}$ jour pour le dééthyl-terbuthylazine. De plus, le dééthyl-atrazine se forme en quantité plus importante que le dééthyl-terbuthylazine. L'adsorption plus importante de la terbuthylazine sur

les trois sols, $K_f$ de 1,88 à 2,33 contre des $K_f$ de 0,96 à 1,22 pour l'atrazine protégerait la molécule de l'attaque par les microorganismes. Ce phénomène a été souligné par Hance (1970) et Barriuso *et al.* (1988). L'adsorption plus importante de la terbuthylazine par rapport à l'atrazine expliquerait l'apparition plus tardive et en plus faible concentration du dérivé dééthylé de la terbuthylazine par rapport au dééthyl-atrazine.

L'incubation de la terbuthylazine ne révèle pas de différences entre les sols (tableau 2-5), alors que lors des premières incubations la population microbienne du sol brun calcaire et du pélosol dégradent plus facilement l'atrazine que celle du sol brun calcique. Cette tendance se confirme pour le pélosol dans la deuxième incubation avec les échantillons correspondant à l'atrazine , mais pas pour le sol brun calcaire (tableau 2-5). Ceci peut s'expliquer par le développement d'une population microbienne différente lors des deux incubations (cf 3.2.2.1.). Par ailleurs, en ce qui concerne la terbuthylazine, il est possible que l'apparition plus tardive du dééthyl-terbuthylazine ($12^{ème}$ jour) ne permette pas de déceler de différences entre les sols, différences qui pourraient apparaître sur un temps d'incubation plus long.

La baisse de recouvrement des deux s-triazines n'est pas compensée par la formation de leur métabolites respectifs, ni par la minéralisation du noyau s-triazinique (tableau 2-7). Elle s'expliquerait par une immobilisation de la molécule mère et de ses dérivés augmentant au cours du temps. Le dosage de la radioactivité présente dans les extraits de sol nous permettra de quantifier ce phénomène.

#### 3.2.2.5. Extraction de la radioactivité s-triazinique dans les 3 sols

L'extractibilité de la radioactivité décroît au cours du temps pour la terbuthylazine et l'atrazine (figure 2-12). Cette diminution de l'extractibilité de la radioactivité ne peut pas s'expliquer par la minéralisation du noyau s-triazinique, représentant moins de 1% de la radioactivité initialement appliquée. Au temps $t_0$, 87% de la radioactivité provenant de la terbuthylazine sont extractibles alors qu'il n'en reste que 62% d'extractibles au $45^{ème}$ jour d'incubation. Cette baisse d'extractibilité au cours du temps s'expliquerait par une formation de résidus liés, qui correspond en 45 jours d'incubation à 38% de la quantité initialement

introduite. En ce qui concerne l'atrazine, 100% de la radioactivité est extractible au temps $t_0$, contre 78% en fin d'incubation. La quantité de résidus liés formés est de 22 % dans le cas de l'atrazine.

Tableau 2-7 : Dégradation de la terbuthylazine au cours d'une incubation de 45 jours. Bilan quantitatif de la molécule mère, du dérivé dééthylé et de la minéralisation du noyau triazinique.

| | | **Sol brun calcique †** | | |
|---|---|---|---|---|
| temps | terbuthylazine | dééthyl-terb. | $^{14}CO_2$ | total |
| 0 | 87,0 | - | - | 87,0 |
| 3 | 87,2 ± 3,5 | - | - | 87,2 |
| 6 | 80,3 ± 1,4 | - | - | 80,3 |
| 11 | 78,6 ± 3,5 | 0,4 | - | 79,0 |
| 18 | 83,6 ± 3,9 | 1,3 ± 0,0 | 0,2 ± 0,00 | 85,1 |
| 25 | 69,1 ± 2,9 | 1,5 ± 0,1 | 0,4 ± 0,00 | 71,0 |
| 35 | 62,0 ± 6,3 | 1,9 ± 0,2 | 0,8 ± 0,02 | 64,8 |
| 45 | 63,9 ± 1,6 | 3,0 ± 0,8 | 1,0 ± 0,01 | 68,0 |
| | | **Sol brun calcaire †** | | |
| 0 | 86,0 | - | - | 86,0 |
| 3 | 85,5 ± 5,1 | - | - | 85,5 |
| 6 | 80,8 ± 1,5 | traces | - | 80,8 |
| 11 | 79,2 ± 1,0 | 0,5 ± 0,1 | - | 79,7 |
| 18 | 76,9 ± 13,2 | 1,2 ± 0,04 | 0,3 ± 0,01 | 78,4 |
| 25 | 72,3 ± 0,8 | 1,5 ± 0,09 | 0,5 ± 0,01 | 74,3 |
| 35 | 69,0 ± 2,4 | 2,4 ± 0,2 | 0,8 ± 0,02 | 72,2 |
| 45 | 66,5 ± 0,5 | 2,9 ± 0,5 | 1,0 ± 0,03 | 70,4 |
| | | **Pélosol †** | | |
| 0 | 85,0 | - | - | 85,0 |
| 3 | 81,4 ± 2,9 | - | - | 81,4 |
| 6 | 79,4 ± 2,8 | - | - | 80,6 |
| 11 | 79,2 ± 1,3 | 0,7 ± 0,02 | - | 72,3 |
| 18 | 81,4 ± 1,6 | 1,5 ± 0,07 | 0,2 ± 0,02 | 72,6 |
| 25 | 74,2 ± 1,8 | 1,9 ± 0,6 | 0,5 ± 0,02 | 71,9 |
| 35 | 63,2 ± 1,5 | 2,6 ± 0,2 | 1,0 ± 0,02 | 63,6 |
| 45 | 62,1 ± 2,7 | 3,2 ± 0,5 | 1,4 ± 0,05 | 65,4 |

† Les résultats sont exprimés en pourcentage de la quantité introduite

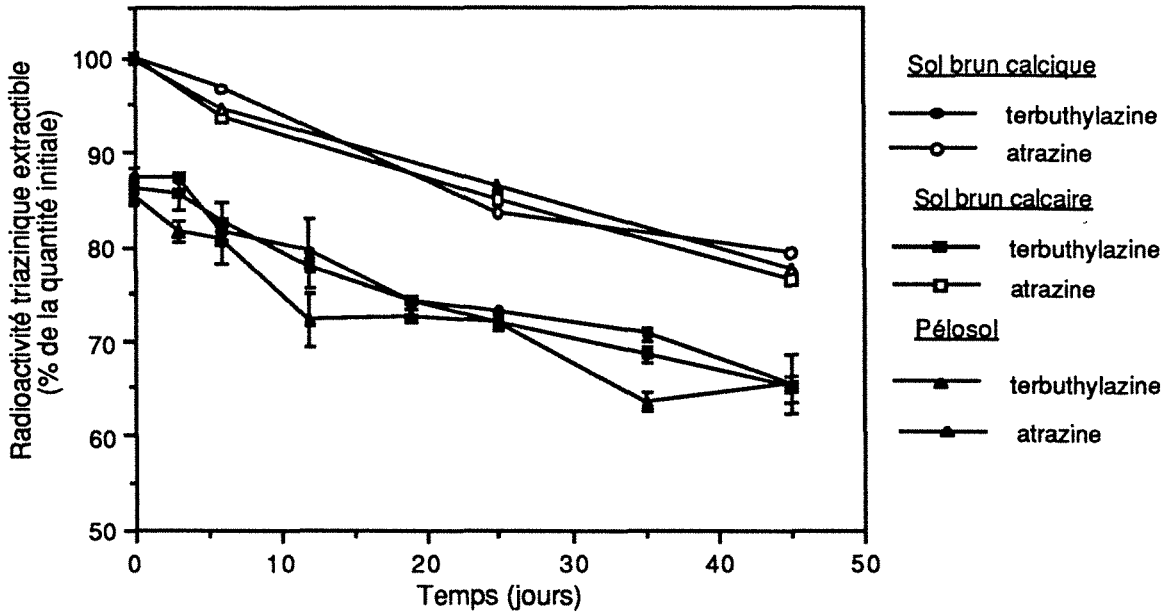



Figure 2-12 : Evolution de la radioactivité triazinique extractibles de l'atrazine et de la terbuthylazine pendant une incubation de 45 jours.

Des valeurs semblables (26 %) sont obtenues par Winkelmann et Klaine (1991a) lors d'une incubation de 63 jours à 25°C. Il n'existe pas dans la littérature de travaux relatifs à la formation de résidus liés dans le cas de la terbuthylazine. Cette formation de résidus liés plus importante pour la terbuthylazine que pour l'atrazine pourrait être due à une adsorption plus importante de la terbuthylazine. En effet, l'adsorption par les constituants du sol est considérée comme une des étapes préliminaire de la stabilisation des résidus qui pourront évoluer vers des formes de moins en moins extractibles (Calderbank, 1989).

## 4. CONCLUSION

Les résultats des incubations à 20°C montrent que la dégradation de la terbuthylazine et de l'atrazine résulte en grande partie de l'activité microbienne au cours des 45 jours d'incubation. En effet, l'absence des dérivés hydroxylés atteste de la non-intervention de processus physico-chimiques dans les trois sols étudiés, dans nos conditions de laboratoire.

En ce qui concerne la dégradation biologique, l'action des micro-organismes est rapide. Des traces de dééthyl-atrazine et de déisopropyl-atrazine sont détectées dès le troisième jour d'incubation dans le cas de l'atrazine, et le dérivé dééthylé apparaît après 11 jours d'incubation dans le cas de la terbuthylazine. La plus grande quantité formée de dééthyl-atrazine par rapport au déisopropyl-atrazine, et l'absence de formation de dé-tert-butyl-terbuthylazine suggère une rupture des chaînes alkyles par les micro-organismes d'autant plus difficile que le groupement carboné présente un fort encombrement stérique. La coupure des groupements se ferait plus facilement dans le sens : éthyl > isopropyl > tert-butyl.

De plus, le dérivé dééthylé de l'atrazine est détecté plus tôt et se forme en plus grande quantité que le dééthyl-terbuthylazine. Il apparaît donc que l'atrazine se dégrade plus rapidement que la terbuthylazine dans les trois sols. La dégradation de la matière active donne naissance à des dérivés déalkylés, pas forcément moins toxiques ni moins mobiles que la molécule mère dont le devenir dans le milieu doit être pris en compte.

D'autre part, les résultats ont montré qu'une partie importante du produit (molécule mère et/ou ses dérivés) est immobilisée, environ 38% pour la terbuthylazine contre 22% pour l'atrazine dans les trois sols. Ces résidus liés sont une source potentielle de contamination des eaux par libération au cours du temps de résidus biodisponibles à plus long terme (Hsu et Bartha, 1976; Khan et Ivarson, 1981; Helling *et al.*, 1986).

En fait, d'un point de vue environnemental, seule la minéralisation de la matière active et/ou de ses dérivés ne laisse pas de résidus de pesticides. Le dosage du $^{14}CO_2$ dégagé par les échantillons de sol traités à la terbuthylazine ou à l'atrazine renseigne sur la minéralisation globale du noyau s-triazinique, mais ce n'est qu'un indicateur de la minéralisation totale de la molécule. En effet, le pourcentage de radioactivité dégagée sous forme de $^{14}CO_2$ ne correspond pas à un nombre donné de molécules totalement dégradées. Les résultats montrent qu'environ 1% des deux s-triazines est minéralisé en 45 jours. Un calcul approximatif permet d'estimer la persistance de ces molécules à une vingtaine d'années.

Cependant ces incubations au laboratoire ne prennent pas en compte le mouvement vertical de l'herbicide. En effet, au terrain, les quantités de produit exportées par lessivage influencent la persistance du xénobiotique dans l'environnement. C'est pourquoi l'étude du transfert de ces deux molécules a été abordée au laboratoire en colonne de sol. Il paraissait opportun de connaître leurs potentialités respectives de lessivage.

# Chapitre 3 :

# ETUDE DU LESSIVAGE DE LA TERBUTHYLAZINE ET DE L'ATRAZINE DANS TROIS SOLS

## 1. A l'aide de colonnes de sol au laboratoire en conditions contrôlées.

## 2. En lysimètres sous conditions naturelles.

## 1. INTRODUCTION

D'un point de vue environnemental, il est essentiel de connaître les quantités de pesticides susceptibles de migrer dans les horizons profonds du sol et d'atteindre la nappe phréatique. Ces quantités de résidus dépendent de la vitesse de dégradation de la molécule mère, de la formation de résidus non extractibles et de ses possibilités de transport par volatilisation, ruissellement et lessivage.

Les aspects concernant la dégradation de la terbuthylazine et de l'atrazine ont été examinés précédemment au chapitre 2. Pour ce qui concerne le phénomène de volatilisation, il semble limité dans le cas des s-triazines ceci, vraisemblablement en relation avec leur faible tension de vapeur : 0,15 mPa pour la terbuthylazine et 0,04 mPa pour l'atrazine. Ainsi Schroll *et al.* (1992) montrent que 0,3% de la terbuthylazine se volatilise en 32 jours sous conditions naturelles. Au terrain, la volatilisation de l'atrazine est de 1 à 2,4% de l'herbicide 25 jours après l'application (Glotfelty *et al.*, 1989; Whang *et al.*, 1992).

Compte tenu des faibles pertes par volatilisation et d'une dégradation très lente, de fortes quantités d'herbicides demeurent dans le sol et sont susceptibles d'être entraînées vers les eaux souterraines. Il est donc essentiel d'évaluer les potentialités de lessivage de ces deux produits.

Les travaux présentés dans ce chapitre ont pour objectif de comparer le mouvement vertical de la terbuthylazine et de l'atrazine en colonnes de sol remanié, au laboratoire, sous conditions contrôlées (élution de l'herbicide - profil de distribution du produit dans le sol en fin de percolation). Le lessivage des deux s-triazines est effectué dans les trois sols cités précédemment afin d'étudier le rôle des propriétés physico-chimiques des sols dans le mouvement vertical de ces herbicides. Par ailleurs, le lessivage de l'atrazine a été étudié pour les trois sols à l'aide de lysimètres, sous conditions naturelles, pendant une période de dix mois. Etant donné la faible quantité de terbuthylazine radioactive disponible, il n'a pas été possible d'étendre cette étude à cet herbicide. L'étude en lysimètres permet d'estimer les quantités d'herbicide exportées dans des conditions beaucoup plus proches du terrain que ne le permettent les colonnes de laboratoire. En effet, cette étude prend en compte divers facteurs intervenant au terrain qui influencent les quantités d'herbicide exportées. L'étude en lysimètres intègre au mouvement vertical de l'herbicide une dégradation de la molécule sous conditions naturelles, des conditions climatiques réelles et une structure des sols non perturbée.

## 2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

L'étude du mouvement vertical des pesticides dans le sol a fait l'objet de nombreux travaux, soit sous conditions naturelles à l'échelle de la parcelle ou en lysimètres (colonnes - cases lysimétriques), soit sous conditions contrôlées en colonnes de sol au laboratoire. Cependant, si les travaux concernant le mouvement vertical de l'atrazine sont nombreux, il n'existe que peu de données pour ce qui concerne la terbuthylazine.

### 2.1. Etudes à l'échelle de la parcelle

#### 2.1.1. Mouvement vertical dans les différents horizons du sol

Sept mois après un traitement à 1,25 $kg.ha^{-1}$ d'atrazine et des précipitations de 463,2 mm, Schiavon et Jacquin (1973) montrent une diminution de la concentration de

l'herbicide en surface d'un sol brun lessivé et d'un pélosol, et son augmentation (0,17 $\mu g.g^{-1}$) dans le niveau 18-24 cm du pélosol , contrairement à ce qui est observé pour le sol brun lessivé (< 0,02 $\mu g.g^{-1}$). Les auteurs mettent en relation cette différence de migration du produit avec un mode de circulation de l'eau distinct dans les deux sols. Six mois après un traitement à 1,63 $kg.ha^{-1}$ d'atrazine et des précipitations cumulées de 922 mm, Southwick *et al.* (1990) observent, dans un sol argilo-limoneux, que la concentration d'atrazine diminue en surface, 0,08 $\mu g.g^{-1}$ dans le niveau 0-2,5 cm et également en profondeur, 0,009 $\mu g.g^{-1}$ dans le niveau 15-30 cm. Divers facteurs peuvent être à l'origine des valeurs plus faibles observées par Southwick *et al.* (1990) parmi lesquels la nature des sols étudiés, les précipitations cumulées plus importantes que dans l'expérimentation de Schiavon et Jacquin (1973), mais aussi tous les autres facteurs agissant sur la dégradation et le transport.

D'autres auteurs ont recherché la présence éventuelle de résidus s-triaziniques dans les horizons situés au dessous de la couche de labour. Ainsi, Burnside *et al.* (1963) observent 0,2 $\mu g.g^{-1}$ d'atrazine dans l'horizon 30-45 cm, 4 mois après une application d'atrazine à la dose de 5,7 $kg.ha^{-1}$, et 0,1 $\mu g.g^{-1}$ à une profondeur de 45-60 cm seize mois après l'application. L'atrazine, appliquée à une dose de 2,2 $kg.ha^{-1}$ est détectée jusqu'à une profondeur de 76 cm deux mois après son application sur un sol sablo-argilo-limoneux, mais pas au delà de 46 cm quatre mois après l'application (Hall et Hartwig, 1978). Dans ce cas la dégradation serait à l'origine de la disparition de l'herbicide dans les couches comprises entre 46 et 76 cm. Lorsque la dose appliquée est de 9,0 $kg.ha^{-1}$, l'atrazine est retrouvée à une profondeur de 122 cm, contre 76 cm pour une dose de 2,2 $kg.ha^{-1}$ pour des précipitations cumulées de 212,8 mm, deux mois après le traitement. La dose d'application de l'atrazine et la date à laquelle le produit est appliqué par rapport aux précipitations sont des facteurs conditionnant la profondeur à laquelle les résidus sont détectés (Hall et Hartwig, 1978, 1990). Dans des sols sablo-limoneux et limono-argilo-sableux, Muir et Baker (1978) détectent l'atrazine à une profondeur de 40 cm 12 mois après un traitement à 2,5 $kg.ha^{-1}$ et retrouvent seulement 3,7 % des résidus sous forme d'atrazine dans la couche 20-40 cm. Dans le niveau 0-40 cm, ils récupèrent après un an 9,4% des résidus sous forme d'atrazine, 77,6% d'hydroxy-atrazine, 4,4% de dééthyl-atrazine,

8,2% de dééthyl-hydroxy-atrazine et 0,4% de déisopropyl-atrazine. Sirons *et al.* (1973) signalent également la présence du dééthyl-atrazine et du déisopropyl-atrazine dans la couche 0-6 cm, deux mois après une application d'atrazine à 3,36 $kg.ha^{-1}$. L'atrazine a été détectée jusqu'à 2,3 m à une concentration de 0,8 $\mu g.g^{-1}$ dans un sol limono-sableux et de 9,3 $\mu g.g^{-1}$ dans un sol sablo-limoneux (Huang et Frink, 1989) traités à 1 $kg.ha^{-1}$ au cours des deux années (une fois par an) précédant le dosage. Ces auteurs indiquent que les concentrations de résidus diminuent avec la profondeur lorsque les teneurs en matière organique et en argiles décroissent.

Ce sont les études les plus récentes qui révèlent la présence d'atrazine dans les sols à des profondeurs importantes. Ceci peut s'expliquer par les performances de plus en plus élevées des méthodes analytiques utilisées.

Par ailleurs, de nombreuses études ont montré que la dégradation microbienne des s-triazines est plus lente dans les couches profondes du sol que dans les horizons de surface (Roeth *et al.*, 1969; Nordmeyer *et al.*, 1991; Kruger *et al.* 1993). De plus, la teneur en matière organique des sols diminue avec la profondeur, ce qui entraîne une baisse de leur adsorption. Il semblerait donc que les s-triazines soient plus mobiles dans les horizons profonds du sol. Les quantités de pesticides (molécule mère et / ou ses produits de dégradation) détectées en profondeur sont sans aucun doute des sources de contamination des nappes phréatiques. En effet, les résidus de pesticide ayant migré vers les couches profondes, constituent une réserve qui sera progressivement transférée vers la nappe phréatique (Huang et Frink, 1989). Dans leurs conditions de travail, ces auteurs ont évalués cette réserve à 1,45 $kg.ha^{-1}$.

La contamination des eaux souterraines peut avoir également comme origine un apport assuré par les eaux de drainage de xénobiotiques ayant traversé les 80-100 premiers cm du sol. Par ailleurs, la mesure des concentrations en s-triazines présentes dans les eaux de drainage peut donner des informations sur les quantités de produits pouvant atteindre la nappe phréatique. En effet, on peut penser que leur teneur en pesticide est semblable à celle de l'eau qui s'achemine vers la nappe.

### 2.1.2. Résidus s-triaziniques détectés dans les eaux de drainage

Sur une période de deux ans (72-73 et 73-74), Schiavon (1980) dose l'atrazine à des concentrations comprises entre 0,01 $\mu g.l^{-1}$ et 0,05 $\mu g.l^{-1}$ dans les eaux de drainage d'un pélosol, et des concentrations variant de 0,003 $\mu g.l^{-1}$ à 0,03 $\mu g.l^{-1}$ pour un sol brun lessivé après une application de 1,25 $kg.ha^{-1}$ de l'herbicide. Sur une période également de deux ans, Muir et Baker (1976) détectent l'atrazine, dans les eaux de drainage de sols limono-sableux, à des concentrations allant de 0,3 à 10,8 $\mu g.l^{-1}$ après une application de 2,5 kg. $ha^{-1}$ du produit (drains à une profondeur de 1,2-1,6m). Von Stryk et Bolton (1977) observent des concentrations variant de 0,6 à 3,5 $\mu g.l^{-1}$, suivant l'époque de l'année et les pratiques culturales, dans les eaux de drainage (drains à 0,70 m) d'un sol argileux sur une période de quatre ans pour une dose appliquée de 1,2 $kg.ha^{-1}$ par an. Etant donné la variation d'un grand nombre de facteurs dans ces expérimentations, parmi lesquels la profondeur des drains, la nature des sols, et les conditions climatiques, il n'est pas possible de comparer les résultats obtenus par ces différents auteurs.

En ce qui concerne la terbuthylazine, elle est retrouvée dans les eaux de drainage à des concentrations comprises entre 0,06 $\mu g.l^{-1}$ et 1,92 $\mu g.l^{-1}$ par Hurle *et al.* (1987), entre 0,1 $\mu g.l^{-1}$ et 1,0 $\mu g.l^{-1}$ par Meinert and Häfner (1987) et à une concentration allant jusqu'à 0,17 $\mu g.l^{-1}$ par Rekolainen (1988).

Sept mois après une application de 1,25 $kg.ha^{-1}$ d'atrazine et des précipitations cumulées de 463,2 mm, Schiavon et Jacquin (1973) récupèrent 1,6% de l'atrazine dans les eaux de drainage d'un pélosol, et 0,73% dans un sol brun lessivé. Ces auteurs expliquent le plus faible pourcentage d'atrazine récupéré dans les eaux de drainage du sol brun lessivé, par une dégradation plus rapide de l'atrazine dans ce sol, et par un mode de circulation de l'eau différent dans les deux sols. Pour une parcelle donnée, les exportations d'atrazine dans les eaux de drainage augmentent avec les quantités de précipitations cumulées : Von Stryk et Bolton (1977) observent des pertes d'atrazine de 1,43 $g.ha^{-1}$ pour des précipitations de 760 mm (période du 15 mai au 31 décembre 1972) et de 0,78 $g.ha^{-1}$ pour des précipitations de

527 mm (période du 15 mai au 31 décembre 1973). Le taux d'exportation de l'atrazine mesuré par Schiavon et Jacquin (1973) dans le pélosol est supérieur à celui observé par Von Stryk et Bolton (1977), 1,6% (précipitations de 463 mm) contre 0,27% (527 mm). La valeur plus élevée observée par Schiavon et Jacquin (1973) pourrait s'expliquer par des teneurs en matière organique moins élevées dans le sol utilisé par Schiavon et Jacquin (1973). Mais il ne faut pas négliger le rôle des conditions climatiques différentes dans ces expériences et qui influent sur les quantités exportées de résidus. Southwick *et al.* (1990) observent que 0,038% de l'atrazine appliquée est récupérée dans les drains (situés à 1m de profondeur) 243 jours après avoir appliqué une dose de 1,63 $kg.ha^{-1}$ d'herbicide. Ces auteurs soulignent que 97% de ces pertes ont lieu 78 jours après application de l'atrazine et avec des précipitations cumulées de 530 mm. Ces pertes d'atrazine plus faibles que celles observées par Schiavon et Jacquin (1973) et Von Stryk et Bolton (1977) pourraient s'expliquer par des drains plus profonds dans le cas de Southwick *et al.* (1990). Dans les eaux de drainage d'un sol sablo-limoneux (drains entre 1,2 m et 1,6 m), 0,07% de l'atrazine, appliquée à la dose de 2,5 $kg.ha^{-1}$, est exportée en 9 mois pour des précipitations cumulées de 940 mm (Muir et Baker, 1976). Ces auteurs rapportent d'autre part, des quantités exportées de dééthyl-atrazine et de déisopropyl-atrazine de 0,08% et de 0,007% de la quantité d'atrazine appliquée. Ils expliquent les fortes concentrations de dééthyl-atrazine dans les eaux de drainage par une mobilité plus importante du dérivé dééthylé par rapport à la molécule mère.

Il faut souligner que les résultats des différents auteurs sur la profondeur à laquelle les résidus sont détectés ou les quantités exportées par les eaux de drainage sont difficilement comparables du fait du grand nombre de paramètres ayant une incidence sur ces valeurs : les caractéristiques physico-chimiques du sol, l'adsorption et la demi-vie de la molécule dans le sol considéré, la date de prélèvement des échantillons et le temps écoulé entre le traitement et l'intervention des précipitations, la profondeur et l'écartement des drains, la quantité et la distribution des précipitations, et les conditions climatiques.

Ces valeurs observées au terrain sont fondamentales dans la mesure où elles fournissent des valeurs réelles en ce qui concerne le profil vertical de distribution des résidus

s-triaziniques dans le sol et les quantités d'herbicide exportées dans les eaux de drainage, mais dans la plupart des cas, il est impossible d'attribuer à un facteur précis les écarts existants entre les différentes valeurs données par la littérature.

Le mouvement vertical des pesticides sous conditions naturelles a également été étudié en lysimètres (colonnes de sol - cases lysimétriques). Ce mode d'investigation, relativement courant (Schiavon, 1980 et 1988a; Jarczyk, 1983; 1987; Führ, 1985; Brumhard *et al.*, 1987;) date, pour ce qui concerne les pesticides, essentiellement des dix dernières années. Cet intérêt relativement récent pour les lysimètres, peut s'expliquer par le fait que les nombreuses recherches antérieures en colonne de laboratoire avaient fourni des valeurs assez éloignées de celles observées au terrain. Ce mode d'étude présente divers avantages par rapport aux expérimentations en plein champ. Les études en lysimètres permettent un suivi du pesticide en système quasi-fermé (si on exclut les phénomènes de volatilisation) et donc de faire un bilan de toutes les formes du pesticide, ce qui est difficilement réalisable à l'échelle de la parcelle. De plus, contrairement aux études en plein champ, les expérimentations en lysimètres permettent l'utilisation de molécules radioactives ce qui est un avantage considérable pour le dosage des résidus (les molécules mères et/ou leurs produits de dégradation) à des seuils de détection bien inférieurs à ceux des techniques classiques (CPG, HPLC), et pour quantifier les résidus non extractibles du sol (ce qui n'est possible qu'avec des molécules radioactives).

### 2.2. Etude en lysimètres sous conditions naturelles

Ces recherches permettent non seulement de connaître le profil vertical de distribution du pesticide dans le sol mais aussi d'estimer les quantités de produit exportés par lessivage (correspondant aux quantités de produit récupéré dans les percolats) dans des conditions proches de celles du terrain (Kubiak *et al.*, 1988).

Les travaux effectués en lysimètre pour suivre le mouvement vertical de l'atrazine et de la terbuthylazine sont peu nombreux.

### 2.2.1. Mouvement vertical dans les différentes couches de sol

L'utilisation d'atrazine marquée au $^{14}C$ a permis à Schiavon et Soulas (1983) d'observer une distribution des résidus s-triaziniques sur l'ensemble d'une colonne de sol (60 x 9,5 cm, hauteur x diamètre intérieur). Les résidus sont détectés à 60 cm de profondeur dans un sol brun lessivé un an après une application d'atrazine à la dose de 1,6 $kg.ha^{-1}$ et des précipitations cumulées de 850 mm. Dans ces conditions, Schiavon (1988a) observe que 50% de la radioactivité reste dans le niveau de surface 0-12 cm. En ce qui concerne la terbuthylazine, Schroll *et al.* (1992) montrent que 90% de la radioactivité de la couche 0-20 cm sont localisés dans les 10 premiers cm de sol 244 jours après une application à la dose de 0,89 $kg.ha^{-1}$. Dans la couche 0-10 cm, 41% de la radioactivité est extractible dont 11,2% est identifié comme étant de la terbuthylazine, 87,2% des composés fortement polaires et 1,6% des métabolites moins polaires. Bowman (1989) étudie le transfert de la terbuthylazine et de l'atrazine dans des lysimètres de 75 x 15 cm rempli de 18 kg d'un sol sableux. La profondeur de migration de l'atrazine et de la terbuthylazine est respectivement de 30 et de 20 cm vingt et une semaines après un traitement à une dose de 2,25 $kg.ha^{-1}$ des deux produits, et des précipitations cumulées de 325 mm. La mobilité de l'atrazine supérieure à celle de la terbuthylazine est en accord avec les coefficients d'adsorption de 0,35 et 0,84 et les solubilités de 28 et 8,5 $mg.l^{-1}$, respectivement pour l'atrazine et la terbuthylazine. Ce même auteur montre que la vitesse d'élution des deux herbicides dépend de l'importance des précipitations. Des apports d'eau complémentaires, par rapport aux précipitations de 325 mm ont été effectués sur certains lysimètres de manière fractionnée sur les 21 semaines. Dans ce cas, l'atrazine et la terbuthylazine migrent, à des concentrations dosables, jusqu'à des profondeurs respectives de 70 et 50 cm. D'autre part, les pesticides seraient plus sujets au lessivage pendant la période qui suit le traitement (Bowman, 1989).

### 2.2.2. Dosage des résidus s-triaziniques dans les percolats

Schiavon (1988a) montre qu'un an après une application d'atrazine à 1,6 $kg.ha^{-1}$ et 850 mm de précipitations, 5,62% de la radioactivité appliquée est exporté dans les eaux de

percolation sous forme de divers composés s-triaziniques où la dééthyl-atrazine représente 30 et 50% de la radioactivité contenue dans les percolats, respectivement 4 et 12 mois après application. L'atrazine, quant à elle ne représente que 10% de la radioactivité, soit 0,6% de l'atrazine appliquée. Ce résultat est comparable à ceux d'Albanis *et al.* (1988) en cases lysimétriques de 1 m de côté qui récupèrent 0,47, 0,54 et 0,66% de l'atrazine appliquée, respectivement pour un sol argilo-limoneux, un sol argileux et un sol limoneux 247 jours après une application à 1,2 $kg.ha^{-1}$ d'atrazine et des précipitations cumulées de 1324 mm. En comparant la mobilité de la terbuthylazine par rapport à celle de l'atrazine, Bowman (1989) indique que l'atrazine apparaît plus souvent et en quantité plus importante que la terbuthylazine dans les percolats de colonnes de sol sableux. Ceci est en accord avec les profils de distribution de l'atrazine et de la terbuthylazine qu'il observe dans les couches de ce même sol (cf 2.2.1.).

D'autre part, l'apport de pluies simulées en complément de pluies naturelles a permis à Bowman (1989) de montrer que la mobilité de la terbuthylazine et de l'atrazine augmentait avec l'importance des précipitations et avec la diminution de la période séparant le moment du traitement et la date des précipitations.

Les lysimètres permettent donc d'effectuer des études comparatives de lessivage d'une molécule dans plusieurs sols, ou de diverses molécules dans un même sol, ce qui est beaucoup plus difficile à mettre en œuvre à l'échelle de la parcelle. Il est possible également de faire un bilan des diverses formes de la molécule : molécule mère, produits de dégradation dans les différents horizons du sol ainsi que dans les eaux percolées.

Par ailleurs, d'autres auteurs ont étudié le lessivage des pesticides en colonnes de sol au laboratoire. Comme les lysimètres, elles rendent possible la comparaison de la mobilité de diverses molécules dans un même sol et / ou dans des sols différents mais en présentant l'avantage de n'être aucunement tributaire des conditions climatiques extérieures, aléatoires d'une année à l'autre. Ainsi, de nombreux facteurs susceptibles d'influencer le lessivage ont

été étudiés sur des colonnes de sol au laboratoire sous conditions contrôlées. Ces colonnes présentent, par rapport aux lysimètres, l'avantage d'une mise en œuvre et d'un suivi plus faciles.

## 2.3. Etude en colonnes de sol sous conditions contrôlées

Plusieurs types de colonnes sont disponibles au laboratoire suivant les facteurs que l'on désire étudier. Les colonnes utilisées sont souvent constituées de sols remaniés (Grover, 1977; Blumhorst et Weber, 1989; Achik et Schiavon, 1991), mais peuvent aussi être composées de sols à structure non perturbée (Schiavon et Jacquin, 1973; Moreale et Van Bladel, 1982; Zsolnay, 1991; Edwards *et al.*, 1992).

L'utilisation de colonnes de sol au laboratoire a permis à de nombreux auteurs (Moreale et Van Bladel, 1982; Gaspar-Dautrebande *et al.*, 1983; Behrendt *et al.*, 1990) de modéliser le transfert des pesticides par des modèles mathématiques dont les divers paramètres sont maîtrisés.

### 2.3.1. Profil de distribution de l'herbicide dans le sol

A l'aide de colonne de sol remanié de 35 x 5 cm, Blumhorst et Weber (1989) montrent que la mobilité de l'atrazine diminue lorsque la teneur en matière organique et la CEC des sols augmentent. Dans un sol limono-sableux à 5,5% de matière organique, 78% de la radioactivité reste dans la couche 0 - 10 cm après un apport de 500 mm d'eau, contre 20% dans un sol sableux à 0,3% de matière organique (Blumhorst et Weber, 1989). Des résultats similaires sont montrés par Zsolnay (1991) dans un sol limono-sableux et un sol argilo-limoneux dont les teneurs en carbone organique sont respectivement de 1,9 % et 11,9%. Dans des cubes de sol à structure non perturbée, après un apport d'eau fractionné de 550 mm, Schiavon et Jacquin (1973) récupèrent respectivement dans la couche 0-10 cm d'un pélosol et d'un sol brun lessivé 20 et 10,2% de l'atrazine appliquée à une dose de 2,5 $kg.ha^{-1}$. De plus, les teneurs en résidus dans les niveaux profonds du pélosol sont inférieures à celles du sol brun calcaire. La porosité plus fine et la teneur en carbone organique plus élevée dans le pélosol par rapport au sol brun

lessivé expliqueraient l'entraînement en profondeur plus important de l'herbicide dans le sol brun calcaire.

### 2.3.2. Résidus s-triaziniques détectés dans les percolats

Edwards *et al.* (1992) montrent à l'aide de cubes de sol non perturbé que le transport de l'atrazine dépend du volume d'eau percolé et ne serait pas affecté par l'intensité des pluies. Dans les mêmes conditions que celles citées précédemment, Schiavon et Jacquin (1973) récupèrent 76,7% et 82,3% de l'atrazine appliquée à une dose de 2,5 $kg.ha^{-1}$ dans les percolats d'un pélosol et d'un sol brun lessivé respectivement. Ces résultats sont en accord avec une vitesse de migration de l'atrazine plus importante dans le sol brun lessivé que dans le pélosol. Après un apport d'eau de 500 mm sur une période de 10 jours, Blumhorst *et al.* (1989) montrent que 42% de la radioactivité s-triazinique est lessivé dans un sol sableux contre 1% dans un sol limono-sableux dont les teneurs en matière organique sont respectivement de 0,5% et 5,5%. Des résultats similaires sont rapportés dans des colonnes de sol non perturbé par Zsolnay (1991) qui montre par ailleurs qu'il n'y a pas de différence de comportement du pesticide entre des colonnes de sol remanié et des colonnes de sol non perturbé. Smith (1992) et Alhajjar *et al.* (1990) utilisent un type de lysimètres permettant de collecter l'eau circulant à travers la colonne, à diverses profondeurs du sol, à l'aide de petites bougies poreuses. Dans des colonnes de sol non perturbé de 115 x 19,1 cm, Smith (1992) récupère 0,16% de la radioactivité dans les percolats d'un sol sableux à 0,3% de matière organique pendant les 2 mois suivant l'application d'atrazine à 3,3 $kg.ha^{-1}$ après un apport de 234 mm d'eau. Il montre également qu'au cours du temps la concentration en $^{14}C$ de la solution du sol diminue en surface pour augmenter en profondeur. Comparant les courbes d'élution de la terbuthylazine et de l'atrazine, Häfner (1990) montre que la terbuthylazine, en accord avec un coefficient d'adsorption plus important que l'atrazine, est moins mobile.

Ainsi, il apparaît qu'une forte teneur en matière organique et une microporosité importante du sol sont des facteurs limitant la mobilité de la terbuthylazine et de l'atrazine. D'autres facteurs influençant la mobilité d'un xénobiotique ont été étudiés sur divers pesticides.

Ainsi, Grover (1973) montre que la mobilité du piclorame est affectée par la quantité d'eau apportée dans un sol argileux, mais pas dans un sol limono-sableux. Par ailleurs, l'état d'humidité du sol au départ influe sur la mobilité du pesticide, mais cette influence est variable suivant la nature du sol (Grover, 1973). White *et al.* (1986) observent que les pertes de napropamide et de bromacil sont plus importantes en conditions de lessivage continu qu'en lessivage discontinu. Grover (1977) montre pour le dicamba, le piclorame et le 2,4-D que le coefficient de distribution dans la colonne de sol (Kd) varie dans le même sens que le coefficient d'adsorption ($K_f$ de Freundlich), et qu'il existe une relation inverse entre la mobilité du pesticide et son coefficient d'adsorption. Dekkers et Barbera (1977) ont étudié l'influence de la taille des agrégats sur la mobilité de la metribuzine. Ils observent dans des colonnes de sol remanié que la pénétration de la métribuzine est plus faible avec de gros agrégats qu'avec des petits. Ce résultat s'expliquerait par des effets cinétiques sur le transfert de l'eau induits par la structure du sol, et qui domineraient les effets de l'adsorption. Achik *et al.* (1991) observent, au contraire, une pénétration plus faible du carbofuran avec des petits agrégats. Ces résultats contraires peuvent être dus aux différences existant entre les sols et les produits étudiés.

De ces études concernant le lessivage des pesticides (à l'échelle de la parcelle - du lysimètre ou de la colonne de laboratoire) se dégage un certain nombre de facteurs influençant la migration du produit à travers les horizons du sol vers les nappes phréatiques. La mobilité d'un produit est influencé par la nature de la molécule dont dépendra son adsorption et par les caractéristiques physico-chimiques du sol (porosité, teneur en matière organique). Pour un sol donné, une teneur en carbone organique élevée et une microporosité importante seront des facteurs limitant la migration des s-triazines. Les conditions climatiques (la température, les quantités, la fréquence et l'intensité des précipitations) sont des paramètres dont il faut également tenir compte. Il apparaît qu'une période d'autant plus courte entre l'application de l'herbicide et le moment des précipitations, ainsi que des précipitations importantes sont des facteurs favorisant la migration d'un pesticide dans le sol. Par contre, le rôle joué par l'intensité des pluies n'est pas encore très clair.

## 3. Etude expérimentale du lessivage de la terbuthylazine et de l'atrazine en colonnes de sol au laboratoire

### 3.1. Matériels et méthodes

#### 3.1.1. Conditionnement du sol

La préparation des échantillons de sol est identique à celle décrite dans le paragraphe 3.1.1. du chapitre 2.

#### 3.1.2. Préparation des colonnes de sol remanié

Les colonnes sont constituées par des tubes de PVC de 30 cm de haut et de 63 mm de diamètre intérieur. Chaque colonne est remplie de 750 g de sol sec, tamisé entre 1 et 3,15 mm, puis vibrée légèrement sur toute sa hauteur. Les hauteurs moyennes des colonnes obtenues sont respectivement de 21 cm, 22 cm et 21,5 cm pour le sol brun calcique, le sol brun calcaire et le pélosol. La densité des sols est sensiblement de 1,1. Le montage d'une colonne est représenté à la figure 3-1. Pour chaque sol, ont été mis en place 3 colonnes traitées à l'atrazine, 3 colonnes traitées à la terbuthylazine ainsi qu'une colonne non traitée correspondant au témoin. L'ensemble du dispositif comporte donc 21 colonnes.

#### 3.1.3. Traitement des colonnes

On dépose à la surface du sol à l'aide d'une pipette 5 ml d'une solution méthanolique à 93,4 $mg.l^{-1}$ de terbuthylazine ou d'atrazine (soit l'équivalent de 1,5 $kg.ha^{-1}$ de matière active), ou 5 ml de méthanol seul pour les trois colonnes témoins. Les solutions méthanoliques apportent $12,5.10^4$ Bq d'atrazine ou de terbuthylazine marquée au $^{14}C$ sur le noyau s-triazinique par colonne, soit 166,7 Bq par g de sol. Les deux s-triazines restent 48h en contact avec le sol sec avant la saturation en eau de la colonne. On dépose également à la surface du sol 5 ml d'une solution aqueuse de KBr à 7,44 $g.l^{-1}$, soit un apport de 25 mg de bromure par colonne. Le bromure, n'interagissant pas avec le sol, est utilisé comme traceur pour caractériser le transfert de l'eau.

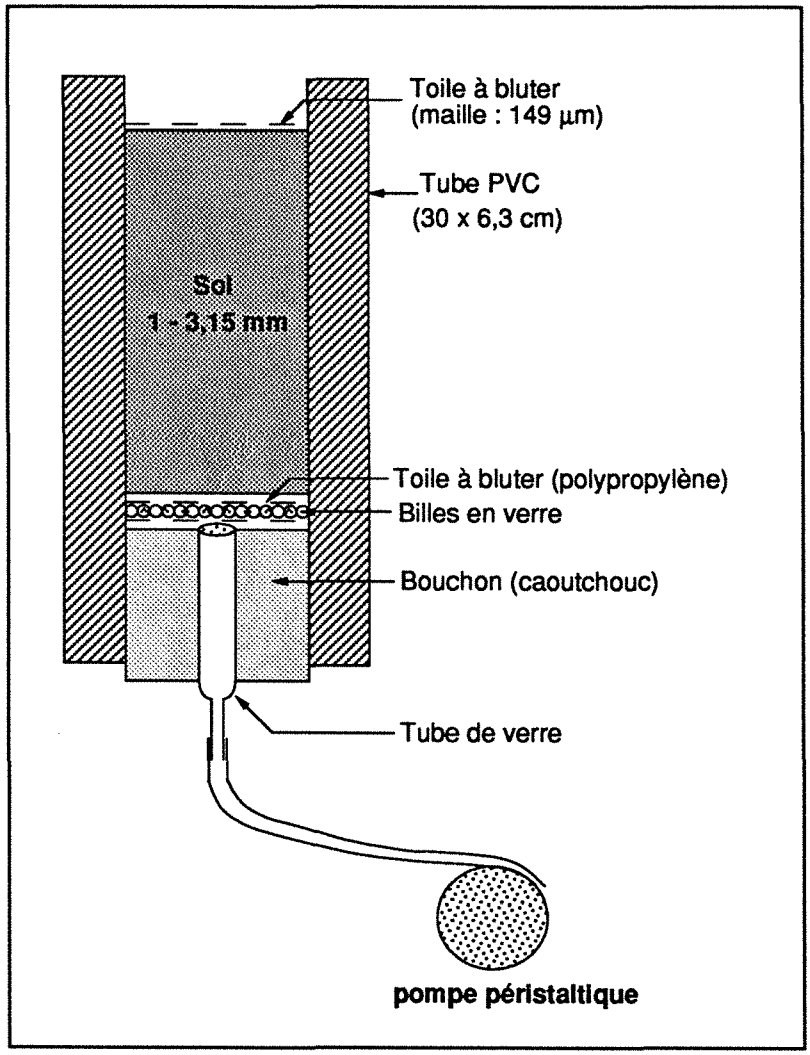



Figure 3-1 : Descriptif d'une colonne de sol.

### 3.1.4. Régime de percolation

Chaque colonne est imbibée avec de l'eau distillée du bas vers le haut à l'aide d'une pompe péristaltique ISMATEC MP 25 reliée à la sortie de la colonne et assurant un débit de 0,09 $ml.min^{-1}$ environ. Lorsque les colonnes sont saturées en eau, on apporte à chaque colonne 270 ml d'eau distillée de manière continue afin que la lame d'eau en tête de colonne conserve une hauteur constante de 1 cm au cours de la percolation, puis le sens de fonctionnement de la pompe péristaltique est inversé. Le volume d'eau total passant à travers le sol correspond à un écoulement de 86,5 mm, soit 270 ml d'eau pour chacune des colonnes.

Cette hauteur d'eau a été retenue par référence à l'écoulement calculé [1] à partir de la pluviométrie et de l'évapotranspiration (ETP) pendant la période comprise entre le 8 juillet 1992 et le 11 mai 1993, correspondant à la période des expériences en lysimètres menées antérieurement.

Les percolats sont fractionnés et récupérés à la sortie de la pompe toutes les 4h pendant la période de percolation. L'expérience est arrêtée lorsque les 270 ml d'eau ont été apportés, et que l'eau ne percole plus en sortie de pompe, soit en moyenne après 70 heures (± 4) pour les trois sols.

### 3.1.5. Analyse des résidus s-triaziniques

#### 3.1.5.1. Dans les percolats

La radioactivité s-triazinique présente dans les percolats est dosée par scintillation liquide de 1 ml d'éluat dans 10 ml de Scintran avec un Packard Tri-carb 2250 CA.

#### 3.1.5.2. Dans les fractions de sol

A la fin du régime de percolation, les colonnes de sol sont congelées, puis découpées en section de 0-3, 3-6, 6-11, 11-16, 16-21 cm. Les différentes fractions sont séchées à l'étuve à 50°C, pesées puis homogénéisées manuellement. Les résidus s-triaziniques sont extraits à partir de 50 g de sol avec 100 ml d'un mélange méthanol/eau (80/20, v/v) par agitation rotative pendant 12h. Une seule extraction est réalisée. Connaissant les rendements d'extraction pour chaque sol et chaque molécule, on corrige les valeurs à 100%. Les volumes des extraits sont mesurés, puis la radioactivité de chaque extrait est mesurée par scintillation liquide de 1 ml de l'extrait dans 10 ml de Scintran avec un Packard Tri-carb 2250 CA.

---

[1] L'écoulement est calculé de la manière suivante :

Pluviométrie - ETP = Bilan hydrique.

Lorsque la réserve en eau du sol est remplie, un bilan hydrique positif correspond à un écoulement, si le bilan hydrique devient négatif la réserve en eau diminue et l'écoulement ne se fait plus.

### 3.1.6. Dosage des bromures dans les percolats

Après filtration des percolats (filtres Sartorius 0,45 $\mu$m), 1 ml est prélevé afin de doser par chromatographie ionique haute pression (HPIC) les concentrations en bromure. Les conditions adoptées ont été les suivantes : Appareil Dionex 4500 I, colonne Ionpac AS 4A-SC, éluant : $NaHCO_3$ 1,7 mM + $Na_2CO_3$ 1,8 mM, débit de 2 $ml.min^{-1}$, détecteur conductivité 0-30 $\mu$S. Dans les conditions employées, la limite de détection de l'appareil pour les bromures est de 0,5 $mg.l^{-1}$.

## 3.2. Résultats et discussion

### 3.2.1. Courbes d'élution des deux s-triazines et des bromures

La terbuthylazine et l'atrazine ont été retrouvées dans les éluats de toutes les colonnes (annexe 4). Les quantités de $^{14}C$ récupérées dans les éluats du sol brun calcique sont significativement plus importantes, 0,56% et 1,51% pour l'atrazine et la terbuthylazine que celles du sol brun calcaire, 0,23% et 0,88% et celles du pélosol, 0,07 et 0,74% (tableau 3-1 page 97). Les quantités de terbuthylazine et d'atrazine dosées dans le sol brun calcaire ne sont pas significativement différentes de celles du pélosol. Les coefficients d'adsorption de 1,2 pour les sols bruns et de 0,9 pour le pélosol (chapitre 1) laissaient envisager des quantités de $^{14}C$ éluées plus importantes dans le pélosol par rapport aux deux autres sols, or ce n'est pas le cas. Il apparaît que l'adsorption n'a pas un rôle prédominant lors du lessivage et qu'un autre facteur interviendrait. Les différences entre sols en ce qui concerne les pertes par lessivage pourrait faire intervenir la dynamique de l'eau dans les colonnes de sol.

Pour aider à la compréhension des phénomènes, certaines caractéristiques physiques des sols ont été mesurées (tableau 3-2). La microporosité correspond à un même pourcentage de porosité dans chacun des trois sols, ce qui s'expliquerait par la manière dont les colonnes ont été constituées avec des agrégats compris entre 1 et 3,15 mm pour chaque sol. De plus, l'écoulement de l'eau se fait à la même vitesse 0,09 $ml.min^{-1}$ dans les trois sols.

Tableau 3-2 : Microporosité et macroporosité des trois sols remaniés (agrégats compris entre 1 et 3,15 mm).

| Sol | Volume poral † (ml) | volume élué (ml) | Microporosité ‡ (ml) | porosité (%) | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | microporosité | macroporosité |
| Sol brun calcique | 311,5 ± 7,0 | 382,5 ± 11,4 | 199,0 | 64 | 36 |
| Sol brun calcaire | 353,7 ± 1,5 | 405,4 ± 2,6 | 218,3 | 62 | 38 |
| Pélosol | 388,6 ± 5,6 | 406,9 ± 7,9 | 251,7 | 65 | 35 |

† Volume d'eau apportée pour amener les colonnes de sol à saturation.
‡ Correspond à l'eau retenue dans la colonne en fin de percolation, c'est à dire au volume poral + 270 ml apportés - volume élué

Les courbes comparatives d'élution des bromures dans les trois sols sont données à la figure 3-2. Cette figure présente une colonne représentative de chaque sol et chaque molécule, et non pas une courbe moyenne qui est difficile à réaliser et qui masquerait certains phénomènes. Les temps d'apparition des bromures correspondent respectivement à 0,29 $v_p$[(1)], à 0,46 $v_p$ et à 0,30 $v_p$ dans le sol brun calcique, le sol brun calcaire et le pélosol. Un plus grand volume de pores est déplacé dans le sol brun calcaire pour voir apparaître les bromures dans les éluats par rapport aux deux autres sols. De plus, en fin de percolation, on récupère 77% des bromures dans 1,23 vp pour le sol brun calcique, 55% dans 1,15 vp pour le sol brun calcaire et 70% dans 1,05 vp pour le pélosol. Rapporté à un même volume poral élué, on récupère moins de bromures dans le sol brun calcaire que dans les deux autres sols. Deux hypothèses peuvent être à l'origine du déplacement plus lent des bromures dans le sol brun calcaire. Il peut s'expliquer par le passage des bromures dans la microporosité du sol. Il peut également être dû à une interaction des bromures avec certains des constituants de ce sol parmi lesquels le $CaCO_3$, ou la matière organique. Cette plus faible récupération des bromures dans le sol brun calcaire a été également vérifiée dans les percolats des lysimètres de ce même sol sous conditions naturelles (annexe 5). En ce qui concerne le sol brun calcique, les courbes de sortie des bromures se caractérisent par un palier intermédiaire et une sortie précoce. Cette arrivée des bromures en deux temps peut s'interpréter par un passage préférentiel d'une partie des bromures avec l'eau de la macroporosité, la seconde "vague" pouvant correspondre à des bromures ayant migré dans la microporosité au contact de la matière organique. Cette

(1) vp = volume poral = volume d'eau apporté pour amener la colonne à saturation.

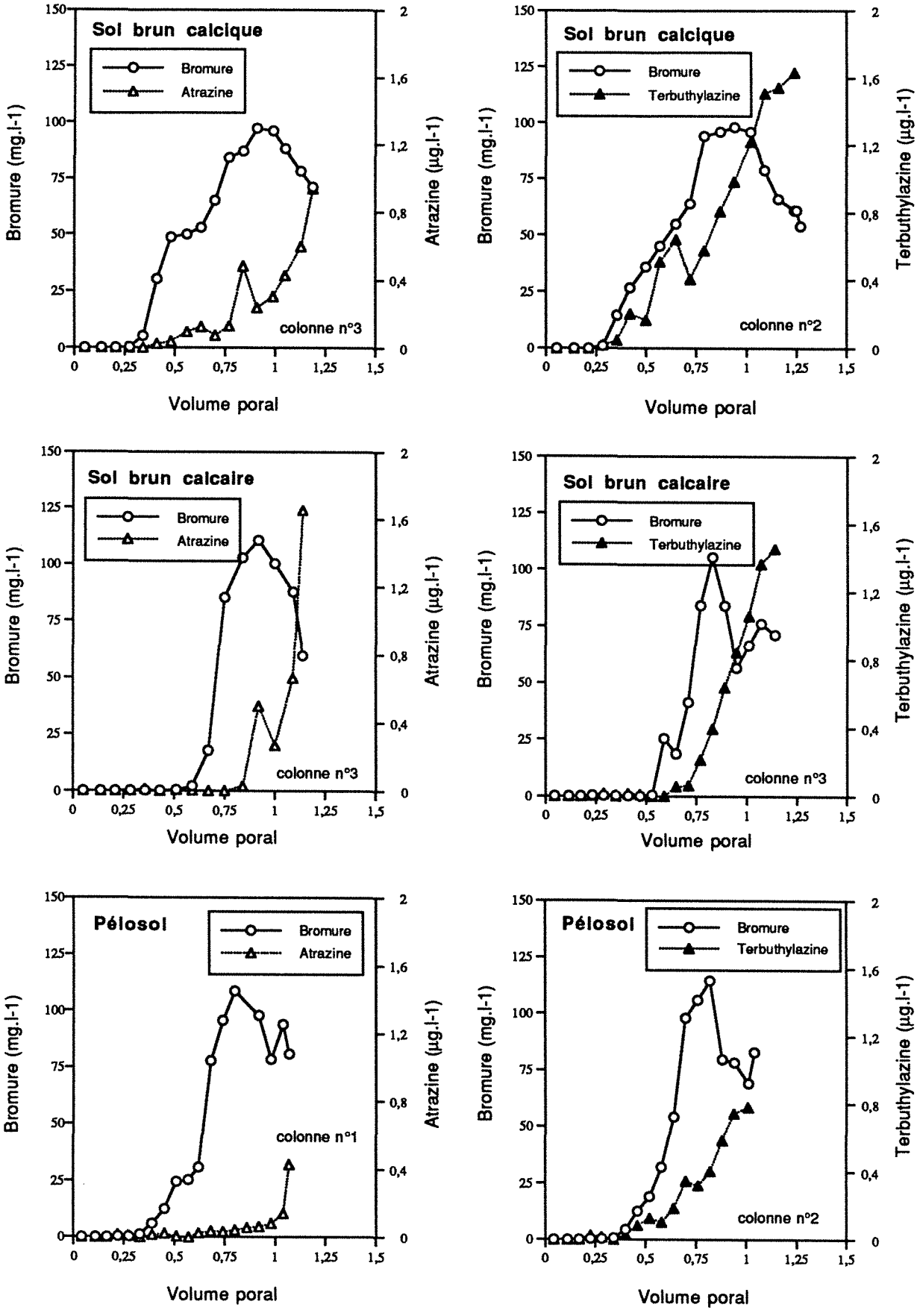



Figure 3-2 : Courbes d'élution des bromures et de la radioactivité triazinique dans les trois sols.

hypothèse expliquerait également le plus fort taux de récupération des s-triazines dans les percolats du sol brun calcique par rapport aux deux autres sols. En effet, une fraction d'herbicide circulerait plus rapidement avec l'eau de la macroporosité et les équilibres d'adsorption n'auraient pas le temps de se mettre en place. Dans les percolats du pélosol, les bromures sortent rapidement après 0,30 $v_p$, probablement avec l'eau de la macroporosité sans diffuser dans la microporosité.

Dans les trois sols, les quantités de terbuthylazine récupérées sont significativement plus importantes que celles de l'atrazine (tableau 3-1). Les coefficients d'adsorption plus importants de la terbuthylazine, 2,3 pour les sols bruns et 1,9 pour le pélosol contre 1,2 et 0,9 dans le cas de l'atrazine (chapitre 1) auraient pu laisser envisager le contraire. Ces quantités importantes de terbuthylazine récupérées dans les percolats s'expliquent par un temps de sortie par rapport aux bromures plus rapide que dans le cas de l'atrazine. La terbuthylazine sort avec un facteur de retard (ce facteur de retard par rapport aux bromures permet de comparer les molécules entre elles mais pas les sols s'il existe des interactions entre les bromures et les constituants des sols) de 1,1 pour le sol brun calcique et de 1,2 pour les deux autres sols alors que l'atrazine présente un facteur de retard respectivement de 1,6, 1,8 et 2,7 pour le sol brun calcique, le sol brun calcaire et le pélosol. Ces facteurs de retard ne sont pas en accord avec les coefficients d'adsorption plus élevés pour la terbuthylazine que pour l'atrazine. Une hypothèse à ne pas exclure serait la possibilité d'un transport physique des s-triazines associées aux particules de sol, aux colloïdes ou à la matière organique soluble. Dans ce cas, l'adsorption plus importante de la terbuthylazine sur ces composés expliquerait un plus fort taux de récupération d'herbicide dans les éluats que pour l'atrazine. Une autre explication serait l'élution des impuretés radiochimiques plus mobiles que les deux molécules herbicides. Dans ce cas la pureté radiochimique plus élevée de l'atrazine serait à l'origine de quantités d'impuretés radioactives éluées plus faible que pour la terbuthylazine.

Dans des colonnes de sol à même type de porosité et avec une vitesse d'écoulement de l'eau identique, les pertes par lessivage des deux s-triazines sont plus importantes dans le sol brun calcique que dans le pélosol et le sol brun calcaire. Par ailleurs, les quantités exportées

par les eaux sont plus grandes pour la terbuthylazine que pour l'atrazine. Ceci n'est pas en accord avec les résultats auxquels on aurait pu s'attendre suite aux études d'adsorption en batch. Dans ces expériences en colonnes de sol, la dynamique de l'eau serait un facteur prédominant sur l'adsorption. Certaines courbes d'élution des bromures suggèrent qu'ils soient plus interactifs avec le sol qu'il n'est généralement supposé. Le transport physique des s-triazines adsorbées sur les particules du sol est un facteur à ne pas écarter.

### 3.2.2. Profil de distribution de la radioactivité s-triazinique totale dans les différents niveaux de sol

Les profils de distribution de l'atrazine et de la terbuthylazine sont différents pour les trois types de sol (figure 3-3). L'application de l'herbicide 48h avant l'apport d'eau permet son adsorption dans la couche supérieure du sol. L'apport d'eau désorbe une partie du produit qui migrera à travers le sol.

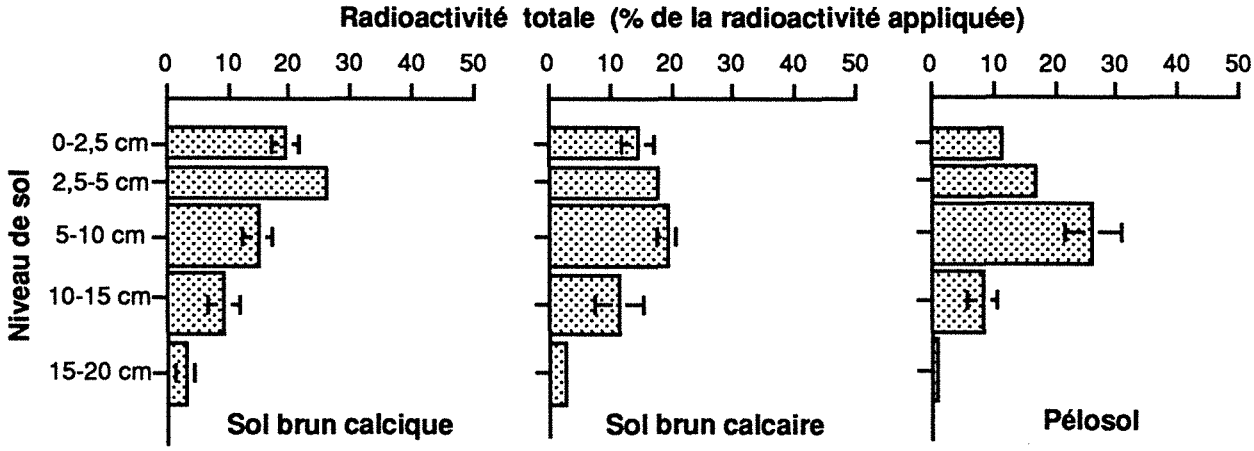
Les quantités d'atrazine [1] présentes dans les couches supérieures 0-2,5 cm et 2,5-5 cm du sol brun calcique sont significativement supérieures à celles du sol brun calcaire et du pélosol (tableau 3-1). Une plus grande proportion d'atrazine est donc désorbée dans le pélosol et le sol brun calcaire que dans le sol brun calcique. Ceci est en accord avec les résultats de désorption obtenus en batch qui montraient que le sol brun calcaire et le pélosol présentaient une capacité à désorber l'atrazine plus importante que le sol brun calcique. La désorption plus importante dans le sol brun calcaire et le pélosol permet à l'eau de transporter au départ une plus grande quantité d'herbicide désorbé que dans le cas du sol brun calcique. La redistribution du produit se fera dans les couches inférieures du sol par l'intermédiaire des phénomènes d'adsorption - désorption, mais aussi par le transfert de l'eau et des solutés dans la macroporosité des sols.

La redistribution de l'atrazine se fait sur toute la hauteur de la colonne pour les trois sols. Toutefois, les plus grandes quantités d'herbicide redistribuées se situent dans la couche 2,5-5 cm du sol brun calcique et dans les couches 2,5-5 et 5-10 cm du sol brun calcaire (figure 3-3).

---

(1) Les résultats sont identiques lorsqu'on travaille sur les concentrations de produit.

**(a) Atrazine**




**(b) Terbuthylazine**

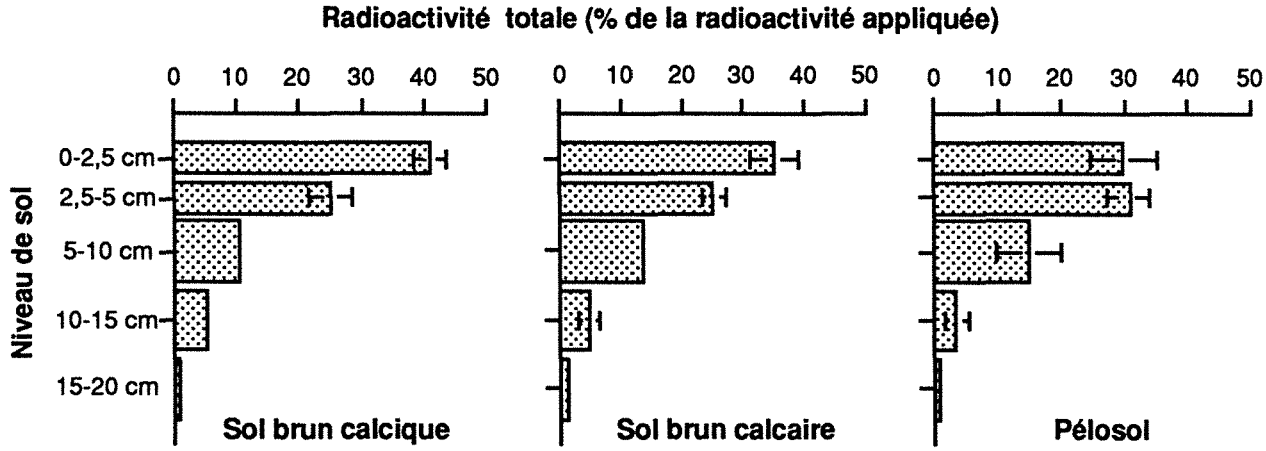



Figure 3-3 : Profil de distribution des deux triazines dans les colonnes de sol en fin d'expérience.

Les valeurs représentées correspondent à la moyenne des trois répétitions, sauf dans le cas du sol brun calcique et de l'atrazine, où elles correspondent à la moyenne de deux répétitions.
Les pourcentages sont représentés en fonction de la masse de sol de l'horizon considéré, les valeurs utilisées sont celles corrigées du tableau 15.

Tableau 3-1 : Répartition de l'atrazine et de la terbuthylazine dans les différents niveaux de sol et dans l'eau de percolation en fin d'expérience (en % de la radioactivité appliquée).

| Niveau du sol | Sol brun calcique | | Sol brun calcaire | | Pélosol | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | *(a) Atrazine* | | | |
| | † | ‡ | † | ‡ | † | ‡ |
| 0-2,5 cm | 15,92 | 19,28 $^{a}_{b}$ | 10,64 | 14,29 $^{b}_{b}$ | 8,85 | 11,62 $^{b}_{b}$ |
| 2,5-5 cm | 21,54 | 26,06 $^{a}_{a}$ | 14,00 | 18,86 $^{b}_{b}$ | 13,76 | 18,06 $^{b}_{b}$ |
| 5-10 cm | 24,56 | 29,65 $^{c}_{a}$ | 28,48 | 38,36 $^{b}_{b}$ | 39,58 | 51,91 $^{a}_{b}$ |
| 10-15 cm | 15,31 | 18,47 $^{a}_{a}$ | 16,96 | 22,95 $^{a}_{a}$ | 12,46 | 16,35 $^{a}_{b}$ |
| 15-20 cm | 4,93 | 5,99 $^{a}_{a}$ | 3,93 | 5,32 $^{a}_{a}$ | 1,51 | 1,98 $^{b}_{a}$ |
| *Eaux* | *0,56* | *0,56* $^{a}_{a}$ | *0,23* | *0,23* $^{b}_{b}$ | *0,07* | *0,07* $^{b}_{b}$ |
| | | | *(b) Terbuthylazine* | | | |
| 0-2,5 cm | 35,55 | 40,88 $^{a}_{a}$ | 27,76 | 35,03 $^{ab}_{a}$ | 24,34 | 29,79 $^{b}_{a}$ |
| 2,5-5 cm | 21,80 | 25,00 $^{a}_{a}$ | 19,93 | 25,14 $^{a}_{a}$ | 25,52 | 31,23 $^{a}_{a}$ |
| 5-10 cm | 17,94 | 20,60 $^{b}_{b}$ | 21,58 | 27,22 $^{a}_{a}$ | 24,14 | 29,53 $^{a}_{a}$ |
| 10-15 cm | 8,68 | 9,97 $^{a}_{b}$ | 7,64 | 9,63 $^{a}_{b}$ | 5,78 | 7,06 $^{a}_{a}$ |
| 15-20 cm | 1,78 | 2,04 $^{a}_{b}$ | 1,77 | 2,24 $^{a}_{b}$ | 1,23 | 1,50 $^{b}_{a}$ |
| *Eaux* | *1,51* | *1,51* $^{a}_{b}$ | *0,74* | *0,74* $^{b}_{a}$ | *0,88* | *0,88* $^{b}_{a}$ |

†Les valeurs de ces colonnes correspondent aux pourcentages obtenus.
‡Les valeurs de ces colonnes sont les valeurs corrigées à 100%. Les valeurs d'une ligne suivies d'une même lettre en exposant ne sont pas significativement différentes à un seuil de 5% (test de Student-Newman-Keuls). Les lettres en indice correspondent à la comparaison entre les deux molécules pour un sol donné et un même niveau (test de Student-Newman-Keuls).

Les quantités d'atrazine dosées dans les couches 10-15 cm et 15-20 cm de ces mêmes sols ne sont pas significativement différentes. Ceci peut s'interpréter par une migration de l'atrazine à travers le sol brun calcaire plus facile que dans le sol brun calcique. Mais les courbes d'élution (figure 3-2) ont montré une sortie plus rapide de l'atrazine dans le sol brun calcique que dans le sol brun calcaire. Ceci peut être dû à une circulation plus rapide d'une partie de l'atrazine désorbée du niveau de surface dans la porosité de transfert (correspondant à la macroporosité) du sol brun calcique. La sortie plus tardive de l'atrazine dans les percolats du sol brun calcaire montre que celle-ci est plus fortement retenue dans ce sol. Une hypothèse

envisageable pourrait être le passage de l'herbicide dans la microporosité du sol ce qui ralentirait son transfert. Cette hypothèse a été émise également pour le transfert des bromures dans ce sol (cf 3.2.1). En ce qui concerne le pélosol, le maximum d'atrazine se situe dans la couche 5-10 cm et de faibles quantités d'atrazine sont redistribuées dans les niveaux inférieurs 10-15 cm et 15-20 cm. Ceci se traduit par une migration plus lente de l'atrazine au travers de la colonne de sol que dans les deux autres sols, ce qui est confirmé par une sortie plus tardive de l'atrazine dans les éluats (figure 3-2). Le transfert de l'atrazine se ferait plus rapidement dans le sens : sol brun calcique > sol brun calcaire > pélosol.

En ce qui concerne la terbuthylazine, les quantités les plus importantes de produit sont récupérées dans la couche supérieure (0-2,5 cm) des trois sols. Zucha *et al.* (1991) montrent également que la terbuthylazine reste majoritairement dans l'horizon de surface d'un sol sableux à 0,74% de carbone organique. Des résultats identiques sont rapportés par Gomez de Barreda *et al.* (1993) dans un sol sableux à 0,5% de carbone organique. Le sol brun calcique retient plus la terbuthylazine en surface (0-2,5 cm) que le pélosol, 40,88% contre 29,79%. Ceci est dû à une adsorption de la terbuthylazine plus importante et une capacité de désorption plus faible dans le sol brun calcique que dans le pélosol (chapitre 1). Le sol brun calcaire et le pélosol présentent des quantités de terbuthylazine non significativement différentes dans la couche 0-2,5 cm. Ceci est dû, pour la même raison que l'atrazine, à une désorption identique de la terbuthylazine dans ces deux sols (chapitre 1).

Par contre, contrairement à ce qui a été observé pour l'atrazine, les quantités de terbuthylazine présentes en surface (0-2,5 cm) dans le sol brun calcaire ne sont pas significativement différentes de celles présentes dans le sol brun calcique et le pélosol. Il est possible que la vitesse de transfert de l'eau ne permettent pas l'établissement des conditions nécessaires à l'équilibre. Le transport rapide de l'eau impliquerait un laps de temps réduit pour le transfert de l'herbicide de la phase solide vers la phase liquide et donc une déviation importante par rapport aux conditions d'équilibre (Dekkers et Barbera, 1977).

Les facteurs de retard réels des s-triazines correspondent aux facteurs de retard donnés précédemment (cf 3.2.1.) entre la molécule et les bromures. Pour la terbuthylazine, les valeurs sont de 1,1 pour le sol brun calcique et de 1,2 pour les deux autres sols. Quant à l'atrazine, elle présente un facteur de retard respectivement de 1,6, 1,8 et 2,7 pour le sol brun calcique, le sol brun calcaire et le pélosol. Cette valeur doit être égale au facteur de retard à l'équilibre $R_{eq}$ si l'équilibre entre la phase liquide et solide pour l'herbicide est maintenu pendant le transport (Dekkers et Barbera, 1977).

$$Req = 1 + P_{S/L} \times \rho / \theta \qquad (1)$$

$P_{S/L}$ : Coefficient de partage liquide - solide à l'équilibre ($cm^3.g^{-1}$) (1)

$\rho$ : Densité apparente du sol ($g.cm^{-3}$)

$\theta$ : Teneur volumique en eau du sol ($cm^3.cm^{-3}$) (2)

Les facteurs de retard à l'équilibre de la terbuthylazine sont de 7,3 pour les deux sols bruns et de 4,8 pour le pélosol. Pour l'atrazine, ils sont respectivement de 4,3, 3,8 et 3,0 pour le sol brun calcique, le sol brun calcaire et le pélosol. Ces valeurs sont toutes supérieures aux facteurs de retard réel, ce qui montre que les conditions d'équilibre ne sont pas conservées pendant le transport de l'herbicide.

La redistribution de la terbuthylazine désorbée du niveau de surface 0-2,5 cm se fait de la même manière dans le sol brun calcaire et le sol brun calcique. Mais la sortie de la terbuthylazine est plus tardive dans les éluats du sol brun calcaire que dans ceux du sol brun calcique, ce qui a été également observée précédemment pour l'atrazine dans ces deux mêmes sols. Par conséquent, les mêmes hypothèses peuvent être émises pour expliquer la migration plus rapide de la terbuthylazine dans le sol brun calcique que dans le sol brun calcaire. En ce qui concerne le pélosol, la redistribution de la fraction de terbuthylazine désorbée du niveau 0-2,5 cm se fait en plus grande partie dans les couches 2,5-5 cm et 5-10 cm. Les quantités de produit redistribué dans les niveaux 10-15 cm et 15-20 cm sont inférieures à celles des deux sols bruns. La migration de la terbuthylazine est donc plus lente dans le pélosol.

---

(1) Les coefficients de partage liquide - solide ont été assimilés aux $K_f$ obtenus lors des études d'adsorption.

(2) $\theta$ = volume d'eau apporté pour saturer la colonne / volume de sol.

La rapidité de migration des deux s-triazines suit l'ordre : sol brun calcique > sol brun calcaire > pélosol. Les vitesses de transfert des deux molécules ne suivent pas les teneurs en carbone organique des trois sols qui sont respectivement de 1,1%, 1,5% et 1,08% pour le sol brun calcique, le sol brun calcaire et le pélosol. Ces résultats ne sont pas en accord avec ceux de Hogue *et al.* (1982) sur la simazine et ceux de Grover (1973) sur le piclorame qui montrent une mobilité plus faible du pesticide dans les sols à plus forte teneur en carbone organique. En fait, dans les expériences en colonnes de sol, le transfert de l'eau se ferait par l'intermédiaire de la porosité inter-agrégat (ou porosité structurale) et l'eau présente dans la microporosité serait très peu mobile. Dans ce cas, les solutés ne sont pas directement en contact avec la matrice du sol et donc les interactions solutés - matière organique sont réduites durant le transport. La relation inverse observée par Grover (1977) entre la mobilité et l'adsorption, elle-même corrélée à la teneur en matière organique n'est pas vérifiée dans les trois sols étudiés.

L'atrazine désorbée en surface est redistribuée dans des niveaux plus profonds que pour la terbuthylazine dans les trois sols. L'atrazine migre donc plus rapidement que cette dernière. La plus grande solubilité de l'atrazine 28 $mg.l^{-1}$ contre 8,5 $mg.l^{-1}$ pour la terbuthylazine peut expliquer les quantités plus importantes d'atrazine transportées par l'eau. Ces résultats vont dans le même sens que ceux de Jernlås (1990) qui montre que la migration du pesticide diminue lorsque sa solubilité est plus faible. Mais les quantités éluées de terbuthylazine sont significativement plus élevées que celles de l'atrazine dans les trois sols. Ceci est en désaccord avec les coefficients d'adsorption plus élevés de la terbuthylazine, ce qui peut s'expliquer par des conditions d'équilibres non atteintes (Dekkers et Barbera, 1977). Mais ces résultats sont également en désaccord avec la redistribution plus importante de l'atrazine dans les couches inférieures des colonnes de sol par rapport à celle de la terbuthylazine. Une hypothèse à ne pas négliger serait un transfert de l'herbicide sur les particules du sol, sur les colloïdes ou associé à la matière organique soluble. L'adsorption plus importante de la terbuthylazine par rapport à l'atrazine sur ces particules de sol expliquerait des quantitées éluées de terbuthylazine plus élevées.

### 3.3. Conclusion

Dans ces expériences de lessivage en colonne de sol au laboratoire, le rôle joué par les phénomènes d'adsorption-désorption sur le transfert des pesticides se superpose à celui joué par la dynamique de l'eau. Il est difficile de quantifier les contributions respectives de ces deux processus dans le mouvement vertical des herbicides. Toutefois, les résultats montrent que l'équilibre des phénomènes d'adsorption - désorption n'est pas maintenu pendant le transfert de l'herbicide. En effet, les facteurs de retard réels de l'herbicide dans les sols ont des valeurs différentes de celles des facteurs de retard calculés à l'équilibre. Le fait que l'équilibre ne soit pas atteint peut être dû à un transfert de l'eau et des solutés trop rapide dans la colonne de sol.

Les profils de distribution des herbicides dans les trois sols montrent que les quantités de produit désorbées en surface se redistribuent moins dans les niveaux inférieurs du pélosol que dans les deux sols bruns, ce qui peut s'expliquer par un transfert plus difficile dans la porosité du pélosol. Par ailleurs les courbes d'élution de la terbuthylazine et de l'atrazine montrent que ces s-triazines sortent plus tardivement dans les éluats du sol brun calcaire que dans ceux du sol brun calcique et du pélosol, ce qui peut être dû au passage d'une partie des molécules dans la microporosité et à leur interaction avec la matière organique du sol brun calcaire. Ces interactions peuvent également être envisagées dans le cas des bromures qui sortent également plus tard dans le cas du sol brun calcaire que dans les deux autres sols. Les bromures ne correspondent peut être pas à un traceur adéquat pour nos sols. L'utilisation de nouveaux traceurs tels que l'acide o-trifluoro-méthyl-benzoïque, l'acide 2,6-difluoro-benzoïque et l'acide pentafluoro-benzoïque (Bowman, 1984) pourrait être envisagée dans ce cas. Les études de lessivage en colonnes de sol (courbes d'élution et profil de distribution dans le sol) montrent une augmentation de la vitesse de migration des deux triazines dans le sens : pélosol < sol brun calcaire < sol brun calcique.

Les profils de distribution de l'atrazine dans les colonnes montrent que la vitesse de migration de ce produit est supérieure à celle de la terbuthylazine pour chacun des sols. Ce

transfert plus rapide peut s'expliquer par une adsorption plus faible de l'atrazine sur les sols par rapport à la terbuthylazine et par sa plus grande solubilité dans l'eau. Par contre, ces résultats sont en contradiction avec les quantités éluées de terbuthylazine qui sont plus élevées que celles de l'atrazine dans les trois sols. Une hypothèse avancée est un transport d'une fraction de particules solides du sol (par destructuration partielle de celui-ci) qui entraîneraient avec elles les molécules adsorbées. La plus forte adsorption de la terbuthylazine sur les constituants des sols par rapport à l'atrazine expliquerait les quantités récupérées plus élevées de terbuthylazine dans les éluats des trois sols.

Il semble donc que les risques de contamination par l'atrazine de la nappe phréatique soient, à moyen terme, plus importants que dans le cas de la terbuthylazine et que ceux-ci soient plus élevés dans le sens : pélosol < sol brun calcaire < sol brun calcique. Mais sous des conditions naturelles, d'autres phénomènes interviennent qui influencent les quantités lessivées d'herbicide et qui n'ont pas été pris en compte dans ces expériences en colonnes de laboratoire. Des expériences en lysimètres sous conditions naturelles ont donc été effectuées afin d'intégrer au phénomène de lessivage d'autres paramètres que sont la structure des sols, la dégradation de la molécule mère et les conditions climatiques.

## 4. Etude expérimentale du lessivage de l'atrazine en lysimètres sous conditions naturelles

### 4.1. Matériel et méthodes

#### 4.1.1. Prélèvement des colonnes *in situ*

Pour chacun des sols, 4 colonnes de sol non perturbé correspondant à 4 répétitions sont prélevées au terrain. Les colonnes de sol sont constituées de tubes en polychlorure de vinyle (PVC) de 70 cm de haut et 10 cm de diamètre intérieur, biseautés à leur base afin d'en faciliter la pénétration dans le sol. Les tubes sont enfoncés lentement dans le sol à l'aide d'un

vérin hydraulique en prenant soin de dégager le sol autour de la colonne au fur et à mesure de son enfoncement, afin de diminuer la résistance du sol et de réduire les risques de compaction. Les colonnes de sol ainsi constituées (photo 1) sont ensuite extraites du sol environnant. Une toile en nylon et un grillage sont fixés à leur base pour éviter les pertes de sol. Puis celles-ci sont ramenées au laboratoire et saturées en eau afin de s'assurer de leur fonctionnement. L'apport d'eau s'effectue par le haut, en prenant soin de ne pas perturber la surface du sol (un filtre a été déposé en haut de la colonne), jusqu'à obtention d'un percolat. Après saturation, on laisse les lysimètres s'équilibrer pendant une dizaine de jours. Par la suite, les douze lysimètres sont implantés au terrain, sur le site expérimental de l'INRA Ardon (45). Les données climatologiques (pluviométrie, ETP, température) seront relevées sur ce site pour la période comprise entre le 8 juillet 1992 et le 11 mai 1993.

Photo 1 : Prélèvement d'une colonne de sol au terrain (sol brun calcique).

### 4.1.2. Mise en place du dispositif expérimental

La base de chaque lysimètre repose sur une plaque percée en PVC permettant l'écoulement de l'eau, fixée à mi-hauteur sur un support cylindrique. Le fond du support est oblique de manière à faciliter la récupération des percolats grâce à un tuyau armé fixé à la base du support et aboutissant dans des récipients (en polyéthylène haute densité) situés dans une fosse voisine (figure 3-4 et photo 2). Après la mise en place des douze colonnes sur leur support, le pourtour est remblayé avec du sable afin, d'une part de les maintenir en place et d'autre part de les placer dans des conditions thermiques proches de celles du terrain.

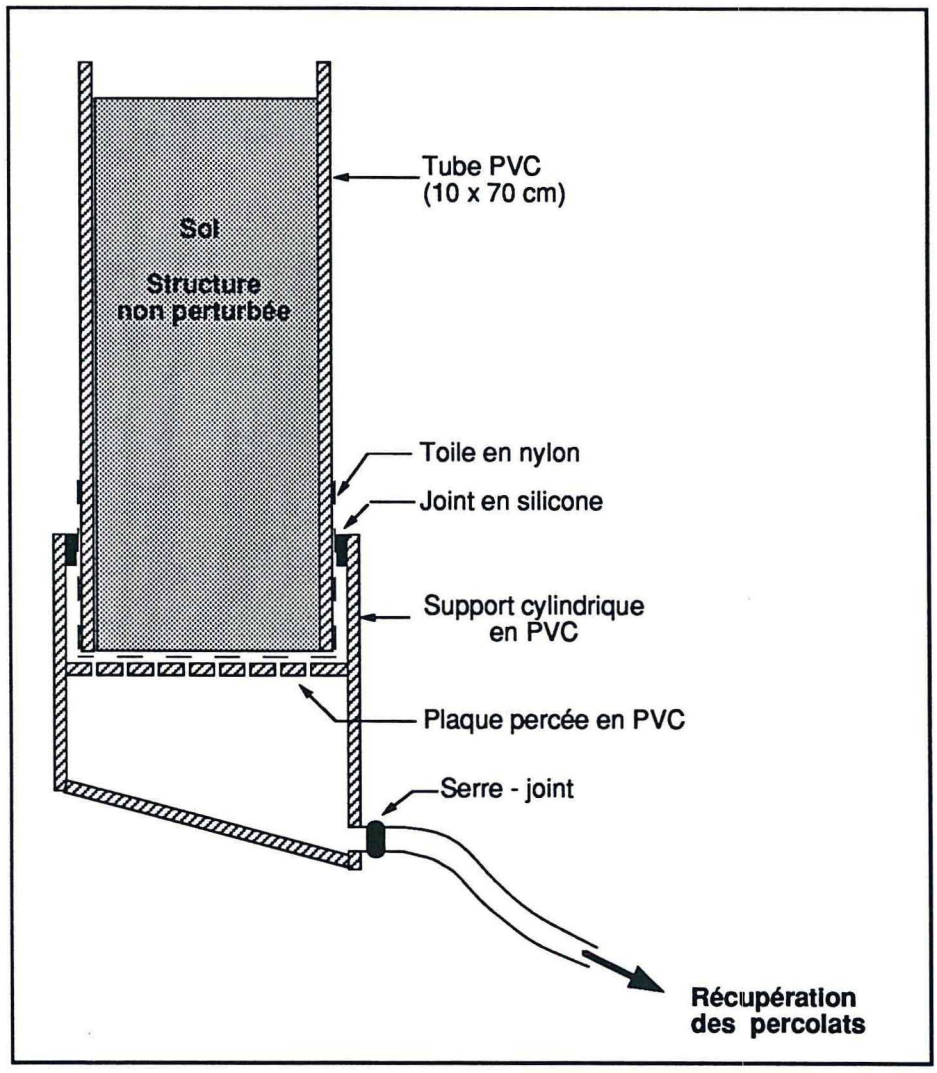



Figure 3-4 : Schéma d'un lysimètre.

Photo 2 : Mise en place des lysimètres.

### 4.1.3. Apport de l'atrazine et des bromures à la surface des colonnes

L'apport a été effectué sur le sol sec le 8 juillet 1992. A la surface de chacune des colonnes, on dépose à la pipette de manière homogène 40 ml d'une solution d'atrazine radioactive sous forme poudre mouillable à 50 %. Sa concentration est de 29,4 $mg.l^{-1}$ d'atrazine, soit l'équivalent de 1,5 $kg.ha^{-1}$ d'atrazine. Cette solution comprend $2,96 \times 10^4$ $Bq.ml^{-1}$ d'atrazine marquée au $^{14}C$ sur le noyau s-triazinique.

En plus de l'atrazine, 10 ml d'une solution aqueuse à 200 $mg.l^{-1}$ de bromure, traceur n'interagissant pas avec le sol, ont été appliqués sous forme de KBr (soit l'équivalent de 2,5 $kg.ha^{-1}$ de Br).

### 4.1.4. Prélèvement des percolats et découpage des colonnes de sol

Les percolats ont été collectés toutes les semaines ou tous les 15 jours suivant la fréquence des précipitations sur une période de 10 mois jusqu'au 11 mai 1993, date à laquelle les lysimètres ont été enlevés du dispositif expérimental, puis placés 48h au congélateur. Le tube PVC est ensuite découpé longitudinalement afin d'en extraire la colonne de sol congelé. Chaque colonne de sol est segmentée transversalement en 10 sections de 6 cm chacune, placées dans des barquettes en aluminium et séchées à température ambiante au laboratoire.

### 4.1.5. Analyse des résidus s-triaziniques

#### 4.1.5.1. Dans les percolats

Après avoir pesé chaque percolat, leur radioactivité est mesurée par comptage en scintillation liquide (CSL) de 1 ml d'eau dans 10 ml de Scintran avec un Packard tri-carb 2250 CA. Le rendement de l'appareil a été préalablement calculé avec un étalon de glucose marqué au $^{14}C$ dont la radioactivité est connue. Lorsque la radioactivité de chaque percolat est dosée, les prélèvements d'eau successifs d'une même colonne sont rassemblés en 2 ou 3 échantillons de manière à ce que les dérivés s-triaziniques soient présents à des quantités compatibles avec les limites de détection de l'HPLC ou de la CPG. Les échantillons sont lyophilisés, récupérés dans 2 ml de méthanol, puis dosés en HPLC ou en CPG dans les conditions décrites au 3.1.5. du chapitre 2.

#### 4.1.5.2. Dans les différents horizons de sol

Après pesée, chaque échantillon de sol sec est broyé à l'aide d'un mortier en céramique et tamisé à 2 mm, puis homogénéisé manuellement.

**1. Extraction des résidus s-triaziniques, mesure de la radioactivité**

Pour chaque fraction, on effectue 4 extractions successives, ou moins si la radioactivité extraite est inférieure au seuil de détection du Packard. La radioactivité de chaque extrait, puis

la radioactivité globale de l'extrait après mélange des 4 extractions sont mesurées par comptage en scintillation liquide (CSL) de 1 ml de l'extrait dans 10 ml de Scintran avec un Packard 2250 CA.

### 2. Dosage de l'atrazine et de ses métabolites

L'atrazine et ses dérivés chlorés (dééthyl-atrazine, déisopropyl-atrazine et diamino-atrazine) sont dosés dans l'extrait méthanolique par HPLC dans les conditions suivantes : appareil Waters (Détecteur à barrettes diode), colonne C18 Kromasil (5 $\mu$m) 25 cm, phase éluante : méthanol/eau, gradient d'élution : 50/50 pendant 10 minutes puis 60/40, débit : 0,8 ml.min$^{-1}$. Les chromatogrammes des différents composés ainsi que leur spectre UV sont donnés dans l'annexe 6.

Les limites de détection exprimées par rapport au sol ($\mu$g.g$^{-1}$) pour les conditions indiquées sont les suivantes :

atrazine : $6.10^{-3}$ $\mu$g.g$^{-1}$

dééthyl-atrazine : $7{,}2.10^{-3}$ $\mu$g.g$^{-1}$

déisopropyl-atrazine : $6.10^{-3}$ $\mu$g.g$^{-1}$

diamino-atrazine : 0,01 $\mu$g.g$^{-1}$

### 3. Mesure de la radioactivité globale par combustion

Pour chaque fraction de sol, 10 g de sol tamisé à 2 mm sont prélevés, puis finement broyés ($\approx$ 50 $\mu$m) à l'aide d'un broyeur à bille mécanique. Après homogénéisation de l'échantillon broyé, 50 mg environ sont pesés et placés dans des nacelles en étain. L'échantillon est alors passé dans un C, H, N - Nitrogen Analyser 1500 où il est oxydé à 1020°C. Le $^{14}CO_2$ produit par combustion, provenant du noyau s-triazinique est piégé en sortie du C, H, N dans 10 ml de NaOH 0,5 N. La radioactivité contenue dans la soude est mesurée par comptage en scintillation liquide de 2 ml de soude dans 15 ml d'Ultima Gold avec un Packard Tri-carb 4000 Series. Pour les conditions adoptées la limite de détection de l'appareil est de 33,3 Bq.g$^{-1}$ de sol.

### 4.1.6. Dosage des bromures dans les percolats

Les concentrations en bromure des percolats sont déterminées par chromatographie ionique haute pression (HPIC) dans les conditions précédemment décrites au 3.1.6. Pour les conditions employées, la limite de détection de l'appareil est de 0,5 $mg.l^{-1}$.

## 4.2. Résultats et discussion

### 4.2.1. Radioactivité s-triazinique dosée dans les percolats

Avant d'aborder cette partie, il faut préciser que, suite à l'application d'une très faible quantité du traceur (KBr), il n'a pas été possible de suivre l'évolution de la concentration en bromure au cours du temps dans les lysimètres, ce qui aurait permis de caractériser le mouvement de l'eau dans le sol. En fait, les concentrations présentes dans les percolats ont rarement dépassé le seuil de détection de l' HPIC (annexe 5).

Les résidus s-triaziniques apparaissent dans les eaux de percolation 4 mois après l'application de l'herbicide (figure 3-5). Les précipitations cumulées s'élèvent alors à 187 mm (figure 3-6). Ensuite, la concentration en résidus d'herbicide dans les percolats augmente jusqu'à atteindre un maximum aux alentours de fin novembre - début décembre, ce qui correspond à la fin de la période durant laquelle les précipitations sont fréquentes et importantes (figure 3-6). Par la suite, la concentration d'atrazine dans les eaux reste constante, de 3 à 4 $\mu g.l^{-1}$ dans le sol brun calcique, de 7 à 8 $\mu g.l^{-1}$ dans le pélosol et de 10 à 12 $\mu g.l^{-1}$ dans le sol brun calcaire (figure 3-5) quelque soit le volume percolé. Ces résultats traduisent une mobilité plus rapide des résidus s-triaziniques dans le sens : sol brun calcaire > pélosol > sol brun calcique. Les précipitations importantes intervenues fin avril 93 ont entraîné une augmentation de la concentration en pesticides jusqu'à 30 $\mu g.l^{-1}$ dans le sol brun calcaire. Cette augmentation de la concentration n'a pas été observée dans les deux autres sols, il est possible qu'elle soit intervenue avec un temps de décalage pour les deux autres sols, mais l'enlèvement des colonnes n'a pas permis cette vérification (figure 3-5).

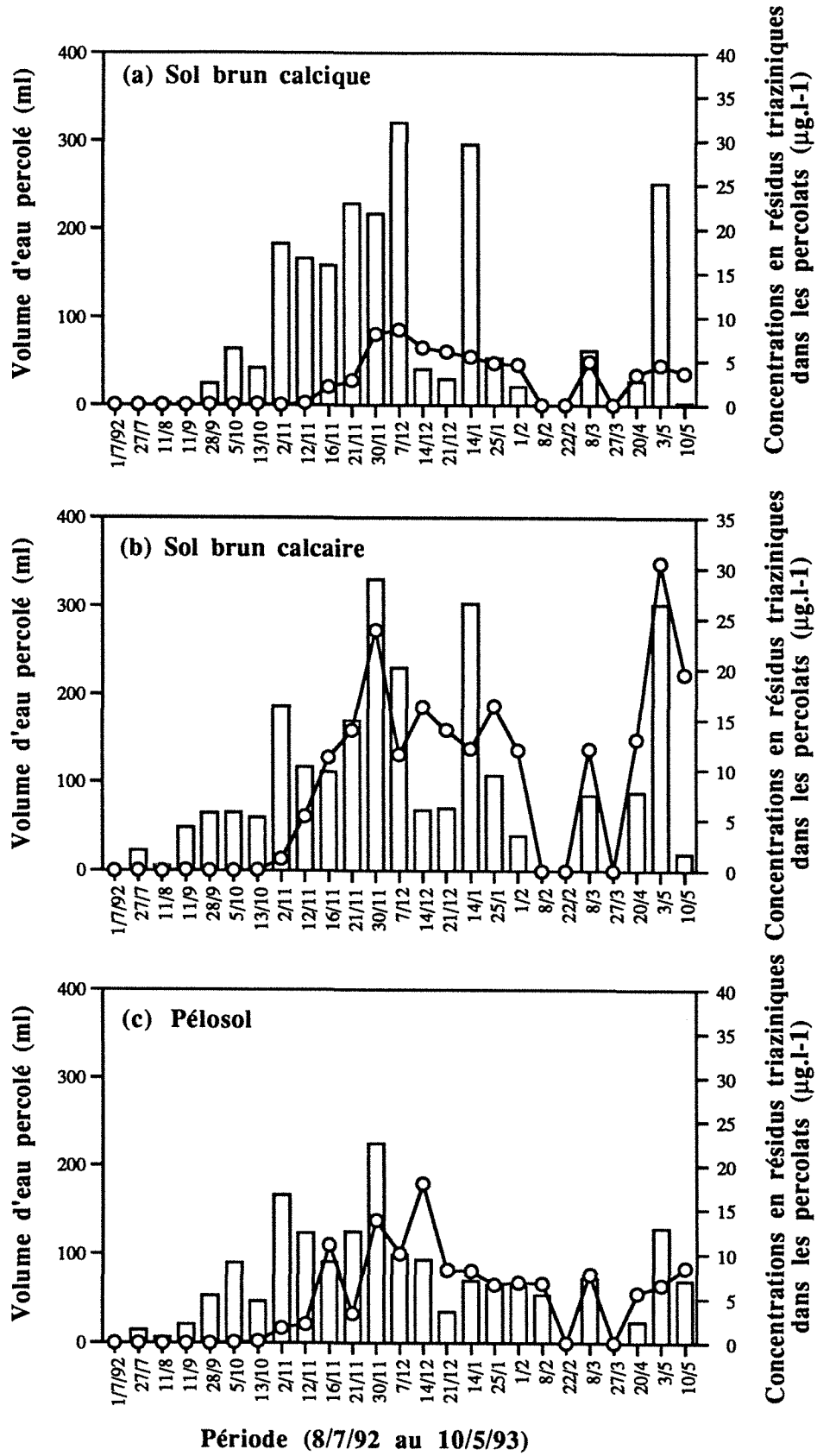



Figure 3-5 : Volume d'eau percolé ( □ ) et concentration en résidus triaziniques (–o– , en équivalent atrazine) dans les percolats des lysimètres pendant la période du 8/7/92 au 10/5/93 dans le sol brun calcique (a), le sol brun calcaire (b) et le pélosol (c).

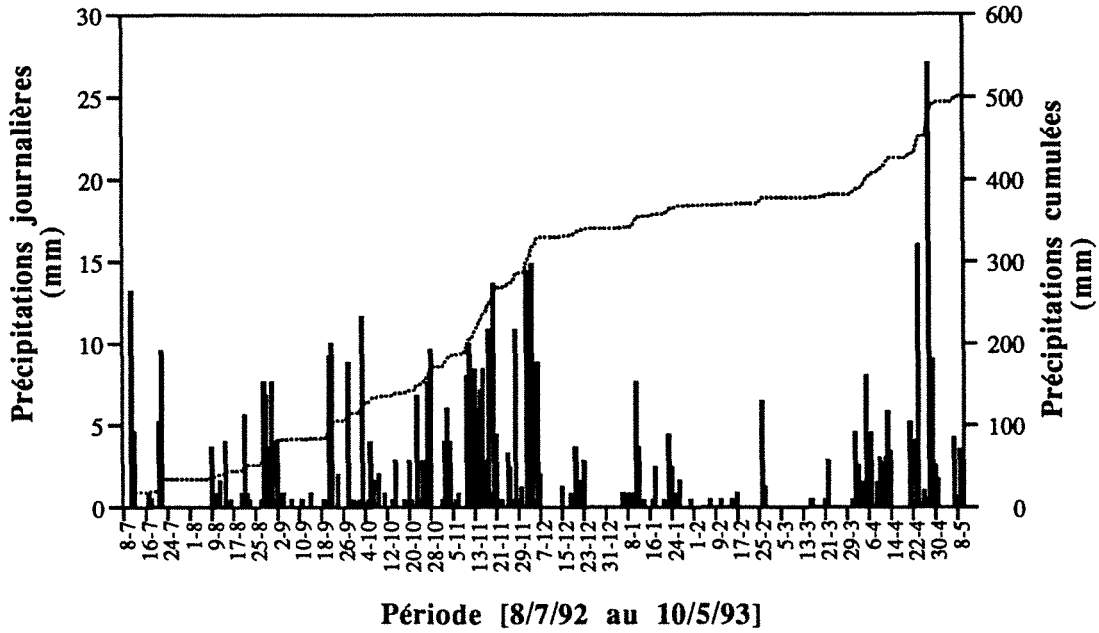



Figure 3-6 : Précipitations journalières et cumulées au cours de la période du 8/7/92 au 10/5/93 (site expérimental de l'INRA Ardon).

La figure 3-7 présente la radioactivité cumulée en fonction du volume d'eau percolé pendant la période étudiée. La radioactivité apparaît dans les percolats des trois sols à partir de 400 à 600 ml d'eau éluée, ce qui montre l'existence d'un passage préférentiel d'une partie de l'eau et des résidus s-triaziniques à travers la macroporosité des sols qui correspond à la porosité de transfert. Pour le pélosol, des problèmes de tassement consécutifs au prélèvement ont entravé la circulation de l'eau dans trois lysimètres (1). Dans deux colonnes, il 'a pas été récupéré de percolats et pour la colonne n°1, 500 ml à peine ont percolé (figure 3-7). Pour la colonne n°2, on retrouve 1,1 % de la radioactivité s-triazinique appliquée dans les eaux de percolation (figure 3-7 ). Une quantité comparable de radioactivité est dosée dans le cas du sol brun calcique (0,9%), malgré un volume percolé supérieur à celui du pélosol : 2190 ml contre 1738 ml. En ce qui concerne le sol brun calcique, la colonne n°3 n'a pas donné d'eau de percolation. Pour une quantité d'eau percolée de 2500 ml, 3,3% de la radioactivité initialement appliquée sont récupérés dans les percolats du sol brun calcaire. Les colonnes n°1 et 2 de ce sol ont fonctionné correctement au début de l'expérience , puis des problèmes de circulation

(1) Les colonnes n'ayant pas fonctionné n'ont pas été prises en compte dans les calculs effectués au niveau des percolats ou du sol. Les valeurs présentées correspondent aux moyennes des colonnes n°1-2 et 4 pour le sol brun calcique, des colonnes n°3 et 4 pour le sol brun calcaire et à la colonne n°2 pour le pélosol.

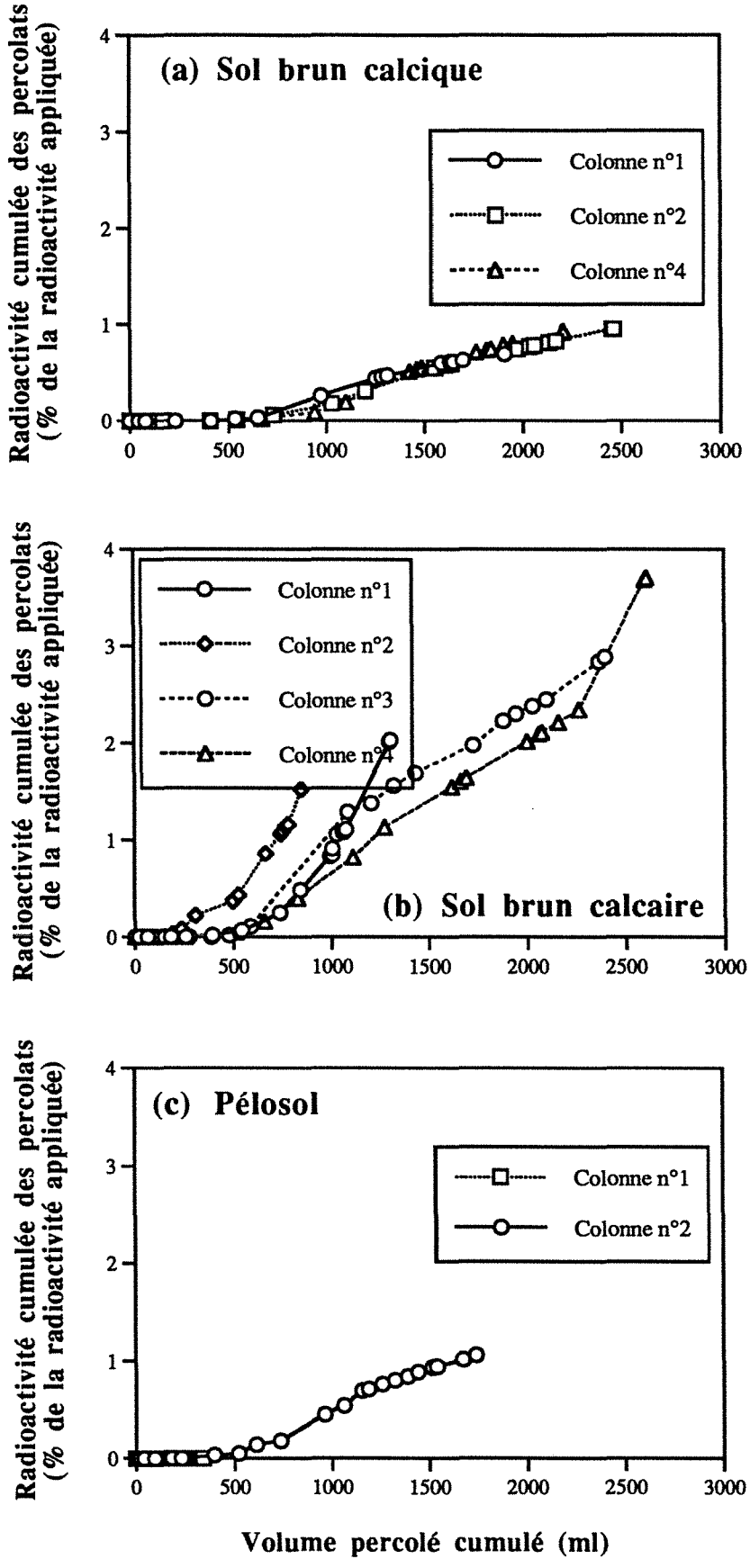



Figure 3-7 : Radioactivité cumulée des percolats en fonction du volume d'eau percolé cumulé dans le sol brun calcique (a), le sol brun calcaire (b) et le pélosol (c).

de l'eau sont apparus (figure 3-7 et annexe 7). Les quantités percolées de résidus plus importantes dans le sol brun calcaire : 3,3% contre 1,1% pour le pélosol et 0,9% pour le sol brun calcique traduisent, pour les conditions climatiques rencontrée, une mobilité plus importante des résidus s-triaziniques dans le sol brun calcaire par rapport aux deux autres sols. Schiavon (1988 a) montre que dans un sol brun lessivé 5,6% de la radioactivité est lessivée un an après une application d'atrazine à la dose de 1,6 $kg.ha^{-1}$ et des précipitations cumulées de 850 mm. Nos valeurs de radioactivité percolée sont un peu inférieures à celles observées par Schiavon (1988 a), ce qui peut être dû aux précipitations moins importantes dans notre expérience, 502 mm contre 850 mm et à une période sèche après le traitement à l'atrazine des colonnes de sol.

Ces résultats ne sont pas en accord avec ceux qui ont été obtenus en colonnes de sol au laboratoire qui montrent un lessivage de l'atrazine plus intense dans le sol brun calcique par rapport aux deux autres sols. Ceci s'explique par l'intervention, au terrain, d'autres phénomènes qui se superposent à celui du lessivage parmi lesquels la dégradation de la molécule donnant naissance à des dérivés dont les potentialités de lessivage sont différentes de celles la molécule mère. D'autre part, il est possible que la nature et la quantité formée de ces dérivés soient différentes d'un sol à l'autre en conditions naturelles. Il faut toutefois souligner que cette dernière hypothèse est en contradiction avec les résultats obtenus au laboratoire. D'autre part, le rôle des conditions climatiques ne doit pas être négligé, en effet elles n'ont pas les mêmes conséquences sur le transfert de l'eau suivant l'état physique des sols (fentes de retrait, croûte de battance) et donc sur le lessivage des produits. Par ailleurs la structure des sols a été conservée pour les lysimètres alors qu'au laboratoire les sols ont été reconstituées à partir d'agrégats compris entre 1 et 3,15 mm confèrant le même type de porosité au trois sols, ce qui n'est pas le cas pour les sols structurés.

Dans le cas du pélosol et du sol brun calcique, une même quantité de radioactivité est lessivée, mais pour des volumes d'élution de 1738 ml pour le pélosol et de 2190 ml pour le sol brun calcique. Les eaux de percolation du pélosol sont donc plus concentrées en résidus s-triaziniques que celles du sol brun calcique. La circulation de l'eau est plus difficile dans le

pélosol (quantité lessivée plus faible) que dans le sol brun calcique, ce qui s'expliquerait par une porosité plus fine due à la forte teneur en argiles du pélosol, ainsi que par la présence d'argiles gonflantes (tableau 1-6 page 29). L'eau circulant dans le pélosol resterait donc plus longtemps en contact avec le sol, ce qui favoriserait les échanges de molécules entre la phase solide et la phase liquide. De plus il est possible que les résidus s-triaziniques soient présents en plus grande quantité sous forme libre, ou soient plus facilement accessibles à la surface des agrégats dans le pélosol que dans le sol brun calcique.

Par ailleurs, malgré des volumes percolés équivalents pour les deux sols, on récupère 1,1% de résidus s-triaziniques dans le sol brun calcique contre 3,3% dans le sol brun calcaire. Ceci peut traduire une rétention plus importante des résidus de pesticides dans le sol brun calcique (rétention par adsorption ou par formation de résidus liés) par rapport au sol brun calcaire, et donc une plus faible quantité de résidus disponible pour être pris en charge par l'eau circulant à travers la colonne. Il est possible également que les résidus s-triaziniques ne soient pas de même nature dans ces deux sols, et ne présentent pas les mêmes potentialités de mouvement dans les couches profondes.

Pour les conditions climatiques rencontrées, les quantités de résidus s-triaziniques exportées et ramenées à un hectare sont de 12,9 $g.ha^{-1}$, 15,9 $g.ha^{-1}$ et 49,3 $g.ha^{-1}$ pour le sol brun calcique, le pélosol et le sol brun calcaire respectivement. Il apparaît donc que les risques de pollution de la nappe phréatique sont plus importants pour le sol brun calcaire que pour le pélosol et le sol brun calcique.

### 4.2.2. Identification des composés s-triaziniques dans les percolats

Le passage des percolats en CPG et en HPLC ne nous a pas permis d'identifier les résidus s-triaziniques présents dans les eaux de percolation. En effet, la forte concentration des échantillons nécessaire au dosage de l'atrazine et de ses dérivés chlorés (dééthyl-atrazine et déisopropyl-atrazine) entraîne des teneurs importantes en composés organiques dans la matrice eau, qui interfèrent avec les pics de sortie des dérivés s-triaziniques.

### 4.2.3. Distribution de la radioactivité s-triazinique totale en fonction de la profondeur dans les trois sols (1).

L'ensemble de la radioactivité dosée par combustion dans le sol et de la radioactivité percolée dans les eaux ne correspond pas à la totalité de la radioactivité initialement appliquée. Les pertes sont de 11,4%, 21,5% et 28,7% dans le sol brun calcaire, le sol brun calcique et le pélosol respectivement. Ce pourcentage de radioactivité non retrouvée s'expliquerait par des pertes lors des manipulations, par une certaine hétérogénéité de l'échantillonnage ainsi que de pertes provenant de phénomènes intervenant au terrain, essentiellement la minéralisation et pour une moindre part la volatilisation et la photodécomposition de l'atrazine.

Dix mois après le traitement à l'atrazine et des précipitations cumulées de 503 mm (figure 3-6), la radioactivité s-triazinique se répartit sur l'ensemble de la colonne, soit jusqu'à une profondeur de 60 cm pour les trois sols (figure 3-8 et annexe 8). Dans l'horizon de surface 0-6 cm du sol brun calcaire, du pélosol et du sol brun calcique, on récupère respectivement 38,1%, 39,7% et 45,1% de la radioactivité initialement appliquée. Des résultats similaires, concernant le profil de distribution de la radioactivité ont été obtenus par Schiavon et Soulas (1983) dans un sol brun lessivé à l'aide de colonnes de sol non perturbé. Dans la couche de labour (0-24 cm), on récupère 78,2% de la radioactivité s-triazinique (en % de la radioactivité totale récupérée) dans le sol brun calcaire, contre 88,1% dans le sol brun calcique et 90,0% dans le pélosol. La proportion de la radioactivité appliquée qui migre dans les horizons profonds est plus importante pour le sol brun calcaire que pour les deux autres sols. Ceci expliquerait les quantités de radioactivité éluées plus élevées dans le sol brun calcaire, 3,3% contre 1,1 pour le pélosol et 0,9% pour le sol brun calcique. Le profil de distribution de la radioactivité est sensiblement identique pour les trois sols jusqu'à une profondeur de 24 cm. Au delà de cette profondeur, la concentration en résidus s-triaziniques est plus importante dans le sol brun calcaire, ce qui confirme la migration plus rapide de l'atrazine et/ou de ses produits de dégradation.

---

(1) Les valeurs présentées correspondent aux moyennes des colonnes n°1-2 et 4 pour le sol brun calcique, des colonnes n°3 et 4 pour le sol brun calcaire et à la colonne n°2 pour le pélosol.

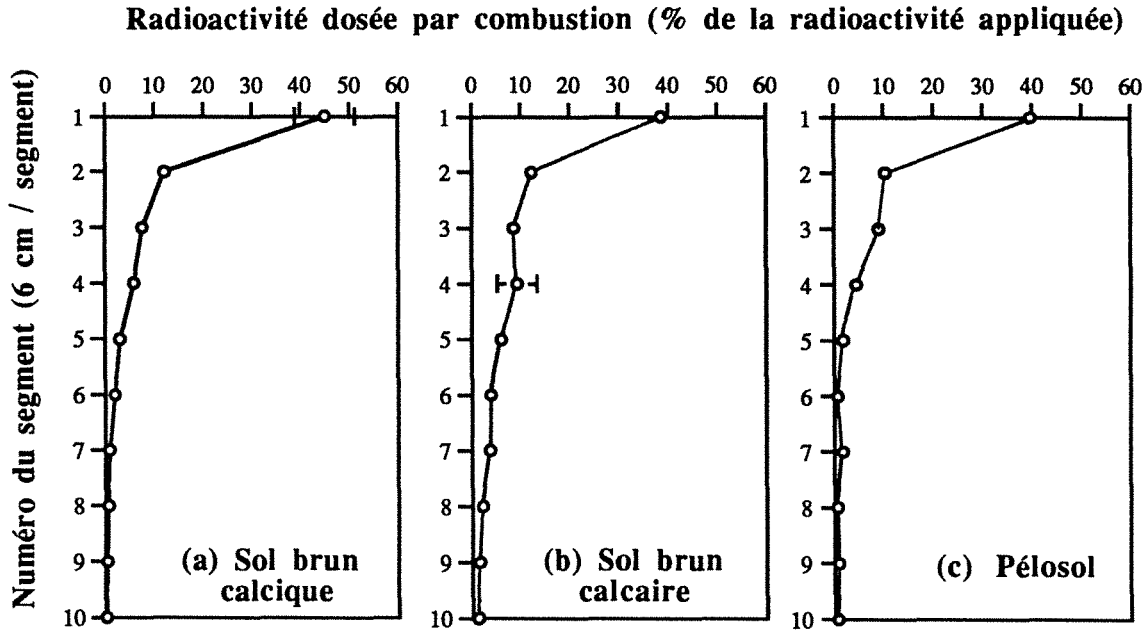



Figure 3-8 : Profil de distribution de la radioactivité s-triazinique en fonction de la profondeur dans le sol brun calcique (a), le sol brun calcaire (b) et le pélosol (c), dix mois après un traitement à 1,5 kg.ha$^{-1}$ d'atrazine.

Les coefficients d'adsorption de l'atrazine sur le sol brun calcique (1,22), le sol brun calcaire (1,20) et le pélosol (0,96) (cf chapitre 1) suggéraient une rétention plus forte de l'atrazine sur le sol brun calcique et le sol brun calcaire par rapport au pélosol, et laissaient envisager une mobilité moindre de l'herbicide dans les deux sols bruns que dans le pélosol. Les résultats des lysimètres montrent que le coefficient d'adsorption seul, mesuré au laboratoire n'est pas un paramètre suffisant pour prévoir la mobilité d'un pesticide. Ces résultats ne sont pas en accord avec les études de lessivage menées en colonnes de sol au laboratoire qui montrent une migration de l'atrazine plus rapide dans le sens : pélosol < sol brun calcaire < sol brun calcique. Mais ces potentialités de lessivage correspondent à celle de la molécule mère; dans l'expérience conduite en lysimètres sous conditions naturelles, la dégradation de la molécule se superpose au lessivage et donnent naissance à divers dérivés (cf 4.2.5.). Ainsi, dans le profil de distribution dix mois après l'application de l'atrazine, il faudrait pouvoir

différencier pour chacun des sols, l'influence de la mobilité des produits issus de la dégradation de l'atrazine.

Huang et Frink (1989) ont corrélé la migration en profondeur des résidus de pesticides avec le profil de distribution de la teneur en carbone organique et en argiles des sols. La teneur en carbone organique et la granulométrie dans les différents niveaux des trois sols sont données dans le tableau 3-3.

Tableau 3-3 : Analyse granulométrique avec décarbonatation et sans décarbonatation (valeurs en italique) et teneur en carbone organique dans le profil des trois sols (prélèvements effectués à la tarière lors de la constitution des colonnes de sol).

| profondeur (cm) | EG † (%) | Sables ‡ (%) | | Limons ‡ (%) | | Argiles ‡ (%) | | $CaCO_3$ ‡ (%) | C. org. § (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | ***Sol brun calcique*** | | | | | |
| 0-20 | - | 2,5 | *3,1* | 64,4 | *64,3* | 30,9 | *32,6* | 2,2 | 0,95 |
| 20-30 | - | 2,5 | *2,6* | 64,8 | *65,7* | 30,7 | *31,7* | 1,9 | 0,75 |
| 30-40 | 6,9 | 2,1 | *5,6* | 56,8 | *58,3* | 29,5 | *36,0* | 11,6 | 0,54 |
| 40-50 | 24,8 | 2,3 | *18,9* | 31,4 | *46,6* | 19,1 | *34,5* | 47,2 | 0,38 |
| 50-60 | 28,9 | 1,8 | *19,0* | 36,5 | *49,4* | 20,5 | *31,6* | 41,2 | 0,35 |
| 60-70 | 35,6 | 1,6 | *22,9* | 27,3 | *46,9* | 16,2 | *30,1* | 54,9 | 0,29 |
| | | | | ***Sol brun calcaire*** | | | | | |
| 0-20 | 3,1 | 22,6 | *27,8* | 10,8 | *18,1* | 44,4 | *54,0* | 22,2 | 1,23 |
| 20-30 | 4,3 | 23,4 | *27,1* | 10,6 | *17,1* | 44,1 | *55,7* | 21,8 | 0,91 |
| 30-50 | 6,1 | 24,4 | *29,3* | 9,4 | *13,9* | 48,0 | *56,7* | 18,1 | 0,66 |
| 50-70 | 4,1 | 24,9 | *29,1* | 9,0 | *13,4* | 48,7 | *57,5* | 17,4 | 0,68 |
| | | | | ***Pélosol*** | | | | | |
| 0-25 | - | 17,5 | *19,0* | 10,6 | *14,3* | 57,7 | *66,7* | 14,2 | 1,44 |
| 25-40 | - | 18,5 | *19,8* | 9,3 | *11,4* | 64,1 | *68,7* | 8,1 | 0,83 |
| 40-60 | - | 17,9 | *18,8* | 9,8 | *10,7* | 65,3 | *70,4* | 7,0 | 0,48 |

† E.G. = éléments grossiers en % du poids de la terre totale séchée à l'air.
‡ Valeurs exprimées en % du poids de la terre fine séchée à l'air.
§ C. Org. = carbone organique.

Dans les trois sols, les teneurs en carbone organique diminuent avec la profondeur. Le sol brun calcaire présente des teneurs en carbone organique dans les horizons profonds plus élevées que les deux autres sols. Ce carbone organique pourrait être à l'origine d'une adsorption des composés s-triaziniques et donc d'une migration plus lente des résidus. C'est

pourtant dans le sol brun calcaire, possédant les plus fortes teneurs en carbone organique en profondeur, que la migration des résidus est la plus importante. Il semble donc que des facteurs ayant une influence plus importante que la teneur en carbone organique dans les différents horizons de sol interviennent sur la mobilité de l'herbicide et/ou ses métabolites.

Le fort pourcentage d'argiles et de limons dans le sol brun calcique et le pélosol (tableau 3-3) serait à l'origine d'une microporosité plus importante dans ces deux sols par rapport au sol brun calcaire et donc d'un passage plus lent de l'eau et des solutés. D'autre part, la teneur en sables plus élevée dans le sol brun calcaire, 22,6% contre 2,5% et 17,5% respectivement dans le sol brun calcique et le pélosol, ainsi que la présence importante de $CaCO_3$ et des argiles sont à l'origine d'une texture équilibrée de ce sol et d'une structure plus stable (Bonneau et Souchier, 1979). Le transport de l'eau et des solutés y est donc facilité par rapport au pélosol. Cette différence de structure pourrait expliquer une plus grande mobilité des résidus s-triaziniques dans les couches profondes du sol brun calcaire. Ces résultats vont dans le même sens que ceux obtenus par Di Muccio *et al.* (1990) qui montrent une mobilité de l'atrazine plus faible dans un sol limoneux (teneur en argiles : 38%, en sables : 35%) que dans un sol limono-sableux (teneur en argiles : 29%, en sables : 46%). En ce qui concerne le sol brun calcique, d'autres facteurs que la structure du sol et le transport de l'eau expliqueraient des teneurs en résidus dans les percolats plus faibles que dans le sol brun calcaire. Les résidus peuvent être de nature différente dans les deux sols et migrer plus difficilement dans le sol brun calcique.

La présence de dérivés s-triaziniques de nature différente dans les sols, et plus mobiles dans le sol brun calcaire par rapport aux deux autres sols expliquerait également le profil de distribution présenté à la figure 3-8.

Le profil de distribution de la radioactivité présente dans les différents niveaux du sol (figure 3-8) correspond à la radioactivité s-triazinique totale dosée par combustion, c'est à dire à l'ensemble des résidus s-triaziniques : atrazine et/ou ses métabolites, résidus extractibles ou non extractibles. En fait, une partie seulement de ces résidus s-triaziniques est extractible et

susceptible de migrer tandis que la fraction non extractible (cf 3.2.1.4. du chapitre 2) correspondant aux résidus "liés" peut être considérée comme immobile (Leake, 1991). Au laboratoire, les résultats mettent en évidence que les quantités de résidus non extractibles augmentent pour atteindre un palier correspondant à 22% de la radioactivité appliquée, pour les trois sols. Ces 22% de résidus non extractibles ne participent pas dans l'immédiat au lessivage.

### 4.2.4. Profil de distribution de la radioactivité extractible en fonction de la profondeur (1).

Dans les trois sols, la quantité de radioactivité s-triazinique extractible (exprimée en pourcentage de la radioactivité appliquée) diminue avec la profondeur. Dans le sol brun calcaire, les quantités de résidus extractibles varient peu (5,1% à 7,3%) dans les 24 premiers cm (figure 3-9 et annexe 8), et diminuent jusqu'à 0,4% dans le niveau 54-60 cm. Au contraire dans le pélosol et le sol brun calcique, la radioactivité extractible est de 11,4% et 13,5% dans la couche 0-6 cm, et décroît plus rapidement que dans le cas du sol brun calcaire , et ne représente plus que 0,1 et 0,04% à 60 cm de profondeur. Seulement 19,2% de la radioactivité présente dans l'horizon 0-6 cm est extractible dans le sol brun calcaire contre 30,0% et 28,6% dans le sol brun calcique et le pélosol. Cette tendance se retrouve également dans le niveau 6-12 cm mais de manière moins marquée. Les résidus "liés" se forment donc de manière plus importante dans les horizons 0-6 et 6-12 cm du sol brun calcaire que dans les deux autres sols. Ce phénomène n'a pas été mis en évidence au cours de l'incubation de 45 jours menée au laboratoire (chapitre 2), ce qui peut être dû à la courte période d'incubation. En effet, 10 mois après une application d'atrazine à une dose de 1,5 $kg.ha^{-1}$, sous conditions naturelles, l'atrazine donne naissance à divers composés s-triaziniques. Il est possible que ces dérivés aient une nature différente dans les trois sols et correspondent à des composés plus fortement susceptibles d'engendrer des résidus non extractibles dans le sol brun calcaire.

---

(1) Les valeurs présentées correspondent aux moyennes des colonnes n°1-2 et 4 pour le sol brun calcique, des colonnes n°3 et 4 pour le sol brun calcaire et à la colonne n°2 pour le pélosol.

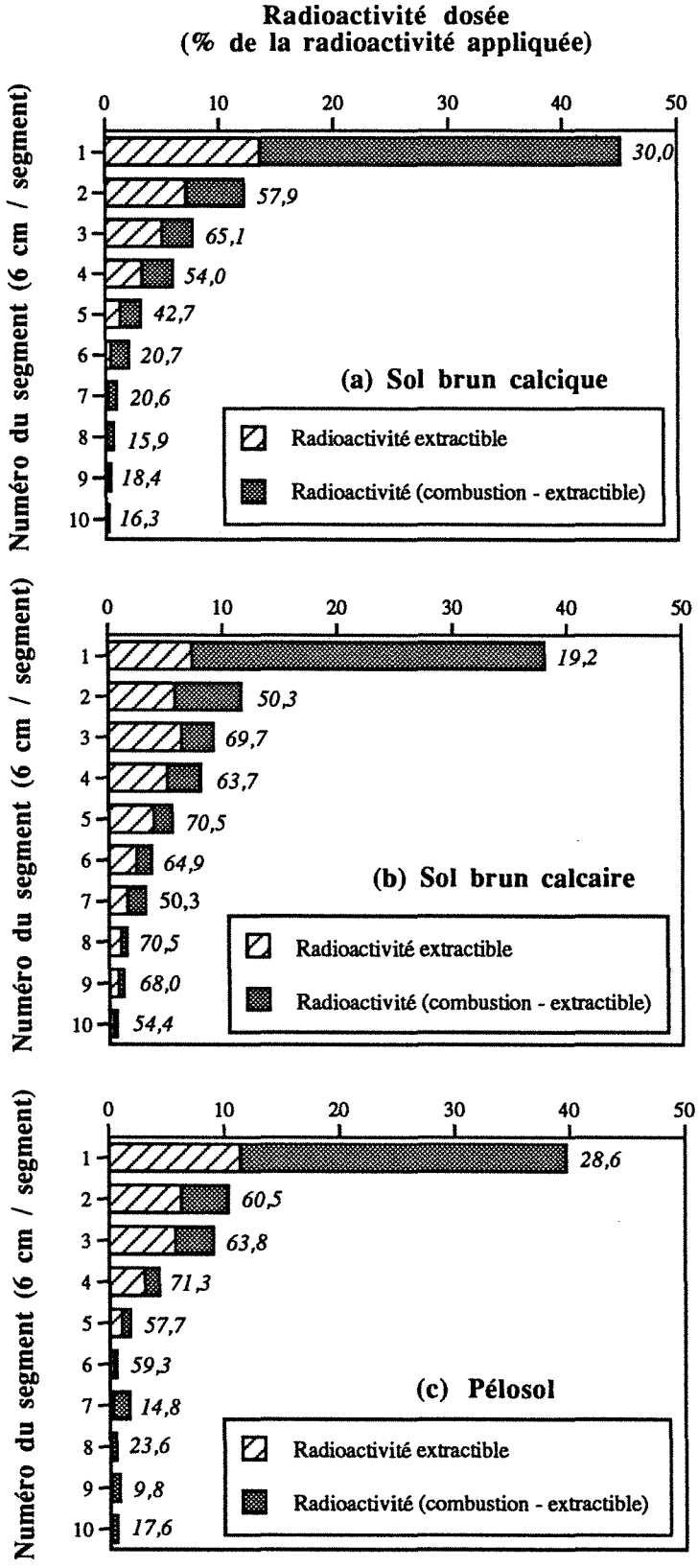



Figure 3-9 : Profil de distribution de la radioactivité totale et de la radioactivité extractible dans le sol brun calcique (a), le sol brun calcaire (b) et le pélosol (c) en fonction de la profondeur.

Les valeurs en italique correspondent au (rapport de la radioactivité extractible sur la radioactivité dosée par combustion) x 100.

Un autre phénomène pourrait expliquer le faible pourcentage de résidus extractibles dans les niveaux supérieurs du sol brun calcaire. En effet, une migration des composés les plus mobiles vers les niveaux inférieurs laissant dans les couches supérieures la fraction de résidus immobiles (correspondant aux résidus non extractibles) diminuerait ainsi le pourcentage d'extractibles dans les couches supérieures du sol brun calcaire. La proportion d'extractibles dans l'horizon de surface est en effet plus faible dans le sol brun calcaire que dans les deux autres sols (figure 3-9). De plus, le pourcentage de résidus extractibles augmente avec la profondeur dans le sol brun calcaire, 62,8% dans le niveau 54-60 cm alors que ce pourcentage diminue dans le pélosol et le sol brun calcique à partir du niveau 24-30 cm pour atteindre 17,6% et 16,3% respectivement dans la couche 54-60 cm. Ceci constitue un argument supplémentaire en faveur d'une migration plus importante des résidus s-triaziniques dans le sol brun calcaire que dans les deux autres sols.

Les résidus extractibles au méthanol correspondraient à des résidus susceptibles de migrer dans le sol par le biais des phénomènes d'adsorption-désorption, tandis que les résidus non extractibles correspondraient à une fraction de résidus bloqués dans les différents niveaux de sol (Leake, 1991), mais cette fraction "liée" peut être considéré comme une pollution des sols, et une source "latente" de pollution des eaux. En effet il a été montré que ces résidus non extractibles, suite à l'action de divers facteurs, pouvaient être relibérer dans la solution du sol (Hsu et Bartha, 1976; Khan et Ivarson, 1981; Helling *et al.*, 1986). La plus forte proportion de résidus extractibles dans les couches profondes du sol brun calcaire suggère une plus grande mobilité des résidus dans ce sol. Celle-ci est confirmée par des quantités éluées de résidus s-triaziniques plus importantes dans le sol brun calcaire que dans le sol brun calcique et le pélosol (cf 4.2.1).

### 4.2.5. Identification des résidus s-triaziniques extraits dans les différents niveaux des trois sols.

L'atrazine et ses dérivés chlorés (dééthyl-atrazine, déisopropyl-atrazine et diamino-atrazine) présents dans la fraction extractible des différents niveaux du sol ont été identifiés par

HPLC. Les pourcentages de ces divers composés (en % des résidus extractibles du niveau) sont donnés dans l'annexe 9. L'atrazine représente un fort pourcentage de la radioactivité extractible dans le niveau 0-6 cm, 74,7%, 65,6% et 52,3% (1) dans le sol brun calcique, le pélosol et le sol brun calcaire respectivement. La plus faible quantité d'atrazine présente dans le sol brun calcaire par rapport aux deux autres sols peut s'interpréter par une dégradation plus rapide dans l'horizon de surface de ce sol, et/ou par un transport plus rapide de l'atrazine qui se superpose au phénomène de dégradation. La dégradation de l'atrazine dans le sol brun calcaire donne naissance à un fort pourcentage de résidus non identifiés, résidus probablement hydroxylés (figure 3-10). L'atrazine est dosée jusqu'à 36 cm dans le sol brun calcique et le pélosol et à une profondeur de 54 cm pour le sol brun calcaire. Ceci confirme un transfert plus important de l'atrazine dans le sol brun calcaire que dans les deux autres sols.

Les métabolites chlorés détectés sont le dééthyl-atrazine, le déisopropyl-atrazine et le diamino-atrazine. Tandis que le diamino-atrazine n'est détecté que ponctuellement, les deux autres dérivés chlorés sont présents sur une grande partie du profil à une profondeur inférieure à celle de la molécule mère (cas du pélosol), identique (sol brun calcique) et même supérieure dans le cas du sol brun calcaire (figure 3-9). Le pourcentage d'atrazine présent dans la fraction extractible diminue avec la profondeur dans les trois sols, et parallèlement les métabolites chlorés (principalement le dééthyl-atrazine et le déisopropyl-atrazine) représentent un pourcentage croissant des résidus extractibles lorsque la profondeur augmente (figure 3-10). Les quantités relatives des métabolites chlorés, plus importantes en profondeur, sont en contradiction avec l'hypothèse d'une diminution de la dégradation microbienne avec la profondeur (Roeth *et al.*, 1969; Nordmeyer *et al.*, 1991; Kruger *et al.*, 1993). Ce fort pourcentage de dérivés augmentant avec la profondeur peut être interprété comme une plus grande mobilité du dééthyl-atrazine et du déisopropyl-atrazine par rapport à la molécule mère. Ces résultats sont en accord avec ceux de Schiavon et Soulas (1983) et de Bowman (1990) qui montrent également une plus grande vitesse de migration du dééthyl-atrazine. Ceci

(1) Moyennes des colonnes ayant fonctionnées.

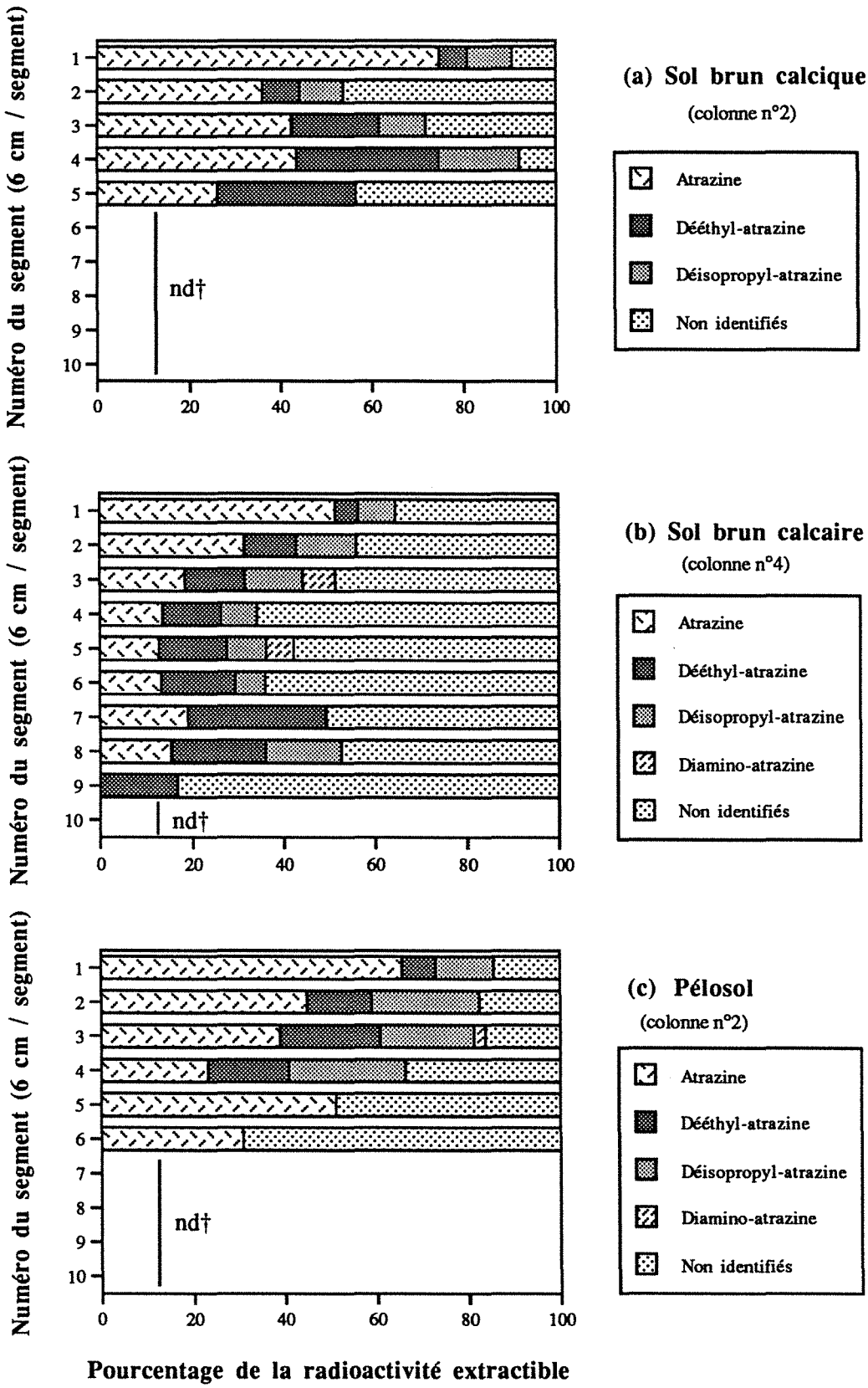



Figure 3-10 : Répartition de l'atrazine et de ses métabolites chlorés dans les extraits méthanoliques pour chaque niveau de sol dans le sol brun calcique (a), le sol brun calcaire (b) et le pélosol (c).

† nd : concentration de l'atrazine et/ou de ses dérivés inférieure au seuil de détection de l'HPLC.

expliquerait les concentrations importantes de dééthyl-atrazine et de déisopropyl-atrazine retrouvées dans les eaux (Muir et Baker, 1976; Schiavon, 1988 a; Adams et Thurman, 1991).

En ce qui concerne la couche de labour (0-24 cm), dix mois après une application d'atrazine à 1,5 $kg.ha^{-1}$ et des précipitations cumulées de 502 mm, on récupère 6,7%, 13,2% et 17,7% de l'atrazine initialement appliquée, respectivement dans le sol brun calcaire, le pélosol et le sol brun calcique (moyenne sur les colonnes ayant fonctionnées). La moindre persistance de l'atrazine dans le sol brun calcaire s'expliquerait par la migration plus importante des résidus s-triaziniques (figure 3-8), et par une dégradation plus rapide de l'atrazine (figure 3-10). D'autre part, les incubations au laboratoire de sols traités à l'atrazine permettent d'obtenir des pourcentages d'atrazine (en pourcentage de la quantité initiale), extrapolées à 10 mois, de 8,4%, 4,2% et 3,9% dans le sol brun calcique, le sol brun calcaire et le pélosol respectivement. Par rapport à ces estimations de laboratoire, les résultats en conditions naturelles de terrain montrent que l'atrazine est deux fois plus persistante dans le sol brun calcique et le sol brun calcaire, et trois fois plus persistante dans le cas du pélosol. Ces résultats vont dans le même sens que ceux de Rüdel *et al.* (1993) qui montrent que la persistance de la simazine et du chlortoluron en lysimètres, sous conditions naturelles, est 2,5 fois plus longue que lors d'incubation à 20°C au laboratoire. La moindre persistance de l'atrazine estimée à partir des données obtenues en laboratoire s'expliquerait par une température d'incubation de 20°C alors qu'au terrain la température moyenne est comprise entre 2°C (février 1993) et 20°C (août 1992) et serait un facteur limitant pour la dégradation (Roeth *et al.*, 1969; Ortuño *et al.*, 1973). Par contre un facteur interviendrait dans le sens inverse; en effet, le mouvement vertical de l'herbicide dans les lysimètres au terrain diminue la persistance de l'atrazine par rapport aux incubations au laboratoire où les pertes d'atrazine par lessivage n'interviennent pas.

Si d'un point de vue agronomique, il ne reste effectivement plus que 6,7% de l'atrazine initialement appliquée dans la couche de labour du sol brun calcaire, d'un point de vue environnemental, une fraction non négligeable de résidus, atrazine et/ou ses dérivés a migré dans les couches plus profondes du sol. Une fraction de ces résidus est non extractible, et donc ne se déplace pas dans le sol. Une autre fraction extractible, comprenant l'atrazine et des

métabolites plus mobiles, dééthyl-atrazine et déisopropyl-atrazine, migre vers des zones plus profondes, avec sans aucun doute, des risques de contamination des nappes phréatiques. Le profil de distribution de la radioactivité extractible (figure 3-9) traduit une plus grande mobilité des résidus s-triaziniques dans le sol brun calcaire, dix mois après l'application de l'atrazine, pour les conditions climatiques rencontrées. Cette migration plus importante est confirmée par les quantités de résidus percolées plus élevées dans le sol brun calcaire 3,3% contre 1% environ pour le pélosol et le sol brun calcique. Les risques de contamination de la nappe phréatique par l'atrazine et/ou ses produits de dégradation sont donc plus élevés dans le sol brun calcaire que dans les deux autres sols.

## 4.3. Conclusion

En conditions naturelles, la persistance de l'atrazine (dans la couche de labour : 0-24 cm) est de deux à trois fois supérieure, suivant les sols, à la persistance mesurée au laboratoire. Ceci peut être attribué, en partie, à une température de 20 °C ± 1 au laboratoire, ce qui favoriserait la dégradation de l'herbicide, contre une température moyenne mensuelle au terrain allant de 2°C (février 1993) à 20°C (août 1992).

Par ailleurs, les résultats obtenus à l'aide des lysimètres indiquent une migration plus importante des résidus s-triaziniques dans le sol brun calcaire par rapport aux deux autres sols. Les quantités de radioactivité lessivées sont plus importantes dans les percolats du sol brun calcaire, 3,3% contre 1,1% dans le pélosol et 0,9% dans le sol brun calcique. Ces résultats sont en désaccord avec ceux qui ont été obtenus à l'aide des colonnes de laboratoire qui ont montré des potentialités de lessivage de l'atrazine augmentant dans le sens : pélosol < sol brun calcaire < sol brun calcique. La différence de résultats obtenus entre les colonnes de sol et les lysimètres peut s'expliquer par la présence de dérivés s-triaziniques dont les potentialités de lessivage diffèrent de celles de la molécule mère et varient d'un sol à l'autre. Cette différence

peut également provenir d'un mode de circulation de l'eau distinct, dans des sols à structure conservée ou peu perturbée (lysimètres) et dans des sols remaniés (colonnes de laboratoire).

Les expériences de dégradation au laboratoire ne permettent pas d'évaluer la persistance de l'atrazine en conditions naturelles (sous estimée 2 à 3 fois au laboratoire). Il faut souligner l'importance des expériences conduites au terrain. Les résultats obtenus à l'aide des lysimètres donnent des valeurs proches de celles du terrain (sauf ruissellement) en ce qui concerne la persistance de l'atrazine et les quantités exportées de résidus s-triaziniques. Il apparaît difficile d'évaluer les potentialités de lessivage d'une molécule à partir de résultats d'expériences menées au laboratoire.

# DISCUSSION GENERALE ET CONCLUSIONS

Le transfert des s-triazines dans les sols, comme pour tous les pesticides, est déterminé principalement par les phénomènes de rétention (adsorption - désorption et immobilisation sous forme de résidus non extractibles), de dégradation et par la dynamique de l'eau. Les caractéristiques physico-chimiques des molécules et des sols ainsi que les conditions climatiques influent sur les phénomènes précédemment cités pour modifier le transport des pesticides.

Afin d'évaluer les potentialités respectives de transfert de la terbuthylazine et de l'atrazine, des études concernant l'adsorption, la désorption, la dégradation et le lessivage des deux herbicides ont été menées au laboratoire. Parallèlement, le transfert de l'atrazine a été étudié en lysimètres sous conditions naturelles.

En vue de connaître l'influence de la nature du sol sur les risques de pollution de la nappe phréatique (située à 15 m de profondeur pour le site de Villamblain, et à 60 m pour le site de Chapelon) trois sols de la région Centre, dont les propriétés physico-chimiques diffèrent, ont été utilisés.

## 1. Adsorption et désorption de la terbuthylazine et de l'atrazine dans les sols en conditions contrôlées au laboratoire.

L'importance du phénomène d'adsorption et la réversibilité de la réaction (désorption) régulent les quantités d'herbicide libres dans la solution du sol et susceptibles de migrer vers la nappe phréatique.

Les résultats d'expériences en batch montrent que les trois sols possèdent une affinité plus élevée pour la terbuthylazine que pour l'atrazine. La différence de solubilité dans l'eau des deux molécules, 28 $mg.l^{-1}$ pour l'atrazine et 8,5 $mg.l^{-1}$ pour la terbuthylazine, expliquerait, en partie, la plus forte adsorption de cette dernière.

Pour les deux molécules, les capacités d'adsorption ($K_f$) diminuent dans le sens : sol brun calcaire ≈ sol brun calcique > pélosol. Les résultats montrent que ni la teneur en argiles, ni la composition minéralogique de celles-ci ne jouent de rôle dans l'adsorption des deux s-triazines sur les sols étudiés. Par ailleurs la teneur en carbone organique seule ne permet pas d'expliquer les différences d'adsorption observées pour les trois sols. En effet, malgré la correction apportée par le taux de carbone, l'adsorption des deux herbicides ($K_{OC}$) reste différente dans les trois sols. L'adsorption dépend, en plus de la teneur en carbone organique, des degrés d'humification et de polymérisation de la matière organique. En effet, pour des teneurs en carbone organique identiques, le sol brun calcique dont la matière organique est plus humifiée, adsorbe en plus grande quantité les deux s-triazines que le pélosol. Par ailleurs, pour des degrés d'humification et de polymérisation équivalents, les capacités d'adsorption du sol brun calcaire sont plus importantes que celles du pélosol, en raison d'une teneur en carbone organique plus élevée.

La terbuthylazine et l'atrazine, en fonction de leurs caractéristiques physico-chimiques et de la nature du sol, établissent des liaisons plus ou moins fortes avec les constituants du sol et tout particulièrement avec la matière organique. Le mouvement de l'herbicide dans le sol dépend de la stabilité des liaisons pesticide-sol, et peut être également apprécié par l'estimation de la désorption. Les isothermes de désorption montrent que pour les trois sols, l'atrazine se désorbe en plus grande quantité (relativement à la quantité adsorbée à l'équilibre) que la terbuthylazine. Par ailleurs, les résultats mettent en évidence que les quantités d'herbicide non désorbées augmentent dans le sens : sol brun calcique > sol brun calcaire ≈ pélosol. Les différences de comportement des deux s-triazines lors de la désorption proviendraient de l'existence de liaisons d'énergies différentes et/ou de sites d'adsorption dont l'accès serait plus ou moins facile pour les molécules d'eau.

Une adsorption plus importante de la terbuthylazine a pour conséquence des quantités de produit immobilisées dans les sols plus grandes que pour l'atrazine. De plus, la désorption plus difficile dans le cas de la terbuthylazine met en évidence une plus forte rétention de l'herbicide sur la matière organique des sols. Ces résultats suggèrent un mouvement moindre

de la terbuthylazine dans les sols par rapport à l'atrazine. Par ailleurs les résultats d'adsorption et de désorption obtenus pour les trois sols laissent envisager que la migration des deux s-triazines sera plus intense dans l'ordre : sol brun calcique < sol brun calcaire < pélosol.

En plus des phénomènes d'adsorption et de désorption, les molécules sont soumises dans le sol à l'action des microorganismes et à divers processus physico-chimiques provoquant une dégradation partielle ou totale de la molécule qui vont modifier le transfert des résidus.

**2. Dégradation des deux s-triazines en conditions contrôlées et estimation de leur persistance.**

Les résultats obtenus après 45 jours d'incubation à 20°C montrent que la dégradation de la terbuthylazine et de l'atrazine résulte en grande partie de l'activité microbienne. En effet, l'absence de dérivés hydroxylés atteste de la non-intervention de processus physico-chimiques dans les trois sols étudiés au cours de la période considérée.

L'action des micro-organismes est rapide puisque des traces de dééthyl-atrazine et de déisopropyl-atrazine sont détectées dès le troisième jour d'incubation dans le cas de l'atrazine, et que le dérivé dééthylé apparaît après 11 jours d'incubation dans le cas de la terbuthylazine.

Le dééthyl-atrazine est formé en plus grande quantité que le déisopropyl-atrazine. Par ailleurs, le dérivé déterbutylé n'est pas détecté lors des 45 jours d'incubation de la terbuthylazine. Ces résultats indiquent que la rupture des chaînes alkyles par les microorganismes est d'autant plus difficile que celles-ci possèdent un encombrement stérique important. La coupure des chaînes aliphatiques est plus facilement réalisée dans le sens : éthyl > isopropyl > tert-butyl.

L'atrazine se dégrade plus rapidement que la terbuthylazine dans les trois sols. Ceci est confirmé par le fait que le dérivé dééthylé de l'atrazine est détecté plus tôt et se forme en plus grande quantité que le dééthyl-terbuthylazine.

Les demi-vies apparentes des deux molécules, calculées à partir de cinétiques d'ordre un, vont de 88 à 116 jours pour la terbuthylazine et de 66 à 87 jours pour l'atrazine. Ces demi-vies apparentes, qui correspondent au temps au bout duquel 50% de la molécule mère n'est plus extractible ne prennent pas en compte la formation dans le milieu de résidus non extractibles. Les résultats des incubations mettent en évidence qu'une partie importante du produit (molécule mère et/ou ses dérivés), 38% pour la terbuthylazine contre 22% pour l'atrazine, est immobilisée dans les trois sols après 45 jours d'incubation. Il serait intéressant de suivre au cours du temps, la localisation de ces résidus non extractibles au sein des différentes fractions de la matière organique. Ceci pourrait apporter des éléments de réponse concernant leur cinétique de formation.

Ces résidus non extractibles entraînent une persistance effective des deux herbicides plus longue que celle estimée par les demi-vies apparentes.

D'un point de vue environnemental, seule la minéralisation de la matière active et/ou de ses dérivés ne laisse pas de résidus de pesticides. Le dosage du $^{14}CO_2$ dégagé par les échantillons de sol traités à la terbuthylazine ou à l'atrazine renseigne sur la minéralisation globale du noyau s-triazinique, mais n'est qu'un indicateur de la minéralisation totale de la molécule. Les mesures de $^{14}CO_2$ montrent qu'environ 1% des deux s-triazines est minéralisé en 45 jours. Un calcul approximatif permet d'estimer à une vingtaine d'années le temps nécessaire à la dégradation complète de ces molécules .

Compte tenu des faibles pertes par volatilisation et de la lente dégradation des deux herbicides, des quantités importantes de produit demeurent dans le sol et sont susceptibles d'être entraînées par lessivage vers les eaux souterraines.

### 3. Mouvement vertical des deux herbicides en colonnes de sol au laboratoire.

Dans ces expériences en colonne de sol, le rôle joué par les phénomènes d'adsorption-désorption sur le transfert des pesticides se superpose à celui joué par la dynamique de l'eau. Il est difficile d'attribuer à chacun de ces deux facteurs leur contribution

respective dans le mouvement vertical des herbicides. L'utilisation d'un traceur tel que les bromures permet de mettre en évidence que l'équilibre de l'herbicide entre les phases liquide et solide n'est pas maintenu lors du transfert du pesticide. En effet, les facteurs de retard réels mesurés de l'herbicide dans les sols sont différents des facteurs de retard calculés à l'équilibre.

Les profils de distribution de l'atrazine dans les colonnes montrent que les quantités d'herbicide désorbées en surface se redistribuent plus profondément dans les sols que pour la terbuthylazine. Ce mouvement plus intense de l'atrazine peut s'expliquer par une moindre affinité des trois sols pour l'atrazine et par sa plus grande solubilité dans l'eau. Par contre, les quantités éluées de terbuthylazine sont plus élevées que celles de l'atrazine dans les trois sols. Une hypothèse explicative serait un transport d'une fraction de particules solides du sol (par destructuration partielle) qui entraîneraient avec elles les molécules adsorbées. La plus forte adsorption de la terbuthylazine sur les particules de sols par rapport à l'atrazine expliquerait alors les quantités plus élevées de terbuthylazine récupérées dans les éluats des trois sols.

Les profils de distribution des herbicides dans les trois sols mettent en évidence une moindre redistribution dans les niveaux inférieurs du pélosol que dans les deux sols bruns, ce qui peut s'expliquer par un transfert plus difficile dans la porosité du pélosol. Par ailleurs, les quantités éluées des deux s-triazines sont plus élevées dans le sol brun calcique que dans le sol brun calcaire et le pélosol. La vitesse de migration des deux s-triazines est plus rapide dans le sens : pélosol < sol brun calcaire < sol brun calcique.

Il semble donc que les risques de contamination par l'atrazine de la nappe phréatique soient plus importants que dans le cas de la terbuthylazine et que ceux-ci soient plus élevés dans le sens : pélosol < sol brun calcaire < sol brun calcique.

## 4. Etude du mouvement vertical de l'atrazine en lysimètres sous conditions naturelles.

En conditions naturelles, la persistance de l'atrazine dans la couche de labour (0-24 cm) est de deux à trois fois supérieure, suivant les sols, à la persistance estimée au laboratoire. Des

résultats similaires ont été rapportés par Rüdel *et al.* (1993) pour la simazine et le chlortoluron. Cette différence de persistance entre les incubations au laboratoire (valeurs extrapolées) et les lysimètres peut être attribuée à une température constante de 20°C au laboratoire, ce qui favoriserait la dégradation de l'herbicide, contre une température moyenne au champ comprise entre 2°C (février 1993) et 20°C (août 1992). D'autre part, les incubations en laboratoire surestiment la persistance de l'herbicide car elles ne prennent pas en compte son mouvement vertical vers des niveaux plus profonds.

Par ailleurs, les résultats obtenus à l'aide des lysimètres indiquent une migration plus importante des résidus s-triaziniques dans le sol brun calcaire par rapport aux deux autres sols. Les quantités de radioactivité lessivées sont plus importantes dans les percolats du sol brun calcaire, 3,3% contre 1,1% dans le pélosol et 0,9% dans le sol brun calcique. Ces résultats sont en désaccord avec ceux qui ont été obtenus à l'aide des colonnes de laboratoire qui ont montré des potentialités de lessivage de l'atrazine augmentant dans le sens : pélosol < sol brun calcaire < sol brun calcique.

La différence entre les résultats obtenus pour les colonnes de sol et pour les lysimètres peut provenir d'un mode de transfert de l'eau différent dans des sols dont la structure a été préservée ou peu perturbée (lysimètres) et dans des sols qui ont été remaniés (colonnes de laboratoire). L'étude du transfert de ces s-triazines sur des colonnes de sol à structure non perturbée et sur des colonnes de sol remanié, dans les mêmes conditions contrôlées ou naturelles, pourrait permettre de mieux apprécier le rôle de la structure du sol dans le mouvement de pesticides.

Cette différence pourrait également s'expliquer par la présence de dérivés s-triaziniques dont les potentialités de migration diffèrent de celles de l'atrazine et varient d'un sol à l'autre. Il est donc essentiel d'étudier en plus du mouvement vertical de la molécule mère les potentialités de lessivage des produits de dégradation.

Les potentialités de lessivage peuvent être estimées par un indice prenant en compte le $K_{OC}$ et la demi-vie de la molécule mesurée au laboratoire ou au terrain (Gustafson, 1989). Cet

indice est calculé de la manière suivante : GUS = $\log_{10}(t_{1/2}) \times (4 - \log_{10}(K_{OC}))$. Les différentes valeurs estimées pour les deux s-triazines et les trois sols ont été calculées à partir des mesures d'adsorption et de l'estimation de la persistance au laboratoire et sont données dans le tableau suivant.

| | Sol brun calcique | | Sol brun calcaire | | Pélosol | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Atrazine | Terbuthylazine | Atrazine | Terbuthylazine | Atrazine | Terbuthylazine |
| $K_{OC}$ | 109,9 | 207,2 | 80,0 | 155,3 | 88,9 | 174,1 |
| $t_{1/2}$ (jours) | 62-146 | 65-138 | 55-85 | 102-134 | 52-89 | 77-153 |
| GUS | 3,5-4,2 | 3,0-3,6 | 3,6-4,0 | 3,6-3,8 | 3,5-4,0 | 3,3-3,8 |

Les valeurs calculées de l'indice GUS sont similaires pour les trois sols et les deux herbicides, et sont supérieures à 2,8, ce qui correspond à des molécules présentant des risques de lessivage dans ces sols (Gustafson, 1989). Les valeurs des demi-vies utilisées sont celles estimées au laboratoire, or la persistance de l'atrazine est de 2 à 3 fois supérieure en conditions naturelles. Dans ce cas, pour l'atrazine, l'indice GUS est sensiblement plus élevé, de 4,2 à 4,7 suivant les sols. D'après ces estimations, il apparaît que les deux herbicides présentent, tout au moins dans les trois sols étudiés les mêmes aptitudes au lessivage.

Pour compléter la comparaison du comportement des deux herbicides, il serait nécessaire d'une part d'effectuer des études de lessivage de la terbuthylazine sous conditions naturelles et d'autre part de mettre en place un dispositif expérimental permettant à des temps différents de sacrifier une colonne afin de suivre l'évolution des processus de transfert, de dégradation et d'immobilisation.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES


Achik J., Schiavon M. 1991. Study of carbofuran movement in soils. Part I - soil structure. *Environ. Int.* 17, 73-79.

Adams C.D., Thurman E.M. 1991. Formation and transport of deethylatrazine in the soil and vadose zone. *J. Environ. Qual.* 20, 540-547.

Albanis T.A., Pomonis P.J., Sdoukos A.T. 1988. Movement of methyl-parathion, lindane and atrazine through lysimeters in field conditions. *Toxicol. Environ. Chem.* 17, 35-45.

Alhajjar B.J., Simsiman G.V., Chesters G. 1990. Fate and transport of alachlor, metolachlor and atrazine in large columns. *Wat. Sci. Tech.* 22(6), 87-94.

Anderson H. 1990. Public hearing testimony on proposed Ag 30 relating to the use of atrazine. Wisconsin Division of Health, october 8, 1990.

Armstrong D.E., Chesters G. 1968. Adsorption catalysed chemical hydrolysis of atrazine. *Environ. Sci. Technol.* 2 (9), 683-689.

Armstrong D.E., Chesters G., Harris R.F. 1967. Atrazine hydrolysis in soil. *Soil. Sci. Soc. Amer. Proc.* 31, 61-66.

Bailey G.W., White J.L., Rothberg T. 1968. Adsorption of organic herbicides by montmorillonite : Role of pH and chemical character of adsorbate. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 32, 222-234.

Baluch H.U., Somasundaram L., Kanwar R.S., Coats J.R. 1993. Fate of major degradation products of atrazine in iowa soils. *J. Environ. Sci. Health* B28(2), 127-149.

Barriuso E., Calvet R. 1992. Soil type and herbicides adsorption. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 46, 117-128..

Barriuso E., Baer U., Calvet R. 1992. Dissolved organic matter and adsorption-desorption of dimefuron, atrazine, and carbetamide by soils. *J. Environ. Qual.* 21, 359-367.

Barriuso E., Deleu R., Copin A., Houot S. 1988. Résidus d'atrazine et de pendiméthaline dans les sols : influence du mode de fertilisation. *Comm. Symp. Inter. Phytopharmacie Phytiatrie*, Gand, Belgique, 3 Mai.

Behki R.M., Khan S.U. 1986. Degradation of atrazine by *Pseudomonas* : N-dealkylation and dehalogenation of atrazine and its metabolites. *J. Agric. Food Chem.* 34, 746-749.

Behki R.M., Topp E., Dick W., Germon P. 1993. Metabolism of the herbicide atrazine by Rhodococcus strains. *Appl. Environ. Microbiol.* 59(6), 1955-1959.

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.

Bertin G. 1989. *L'immobilisation de l'atrazine par la matière organique des sols. Une approche modélisée en conditions naturelles et au laboratoire.* Thèse INPL-Nancy, 103 p.

Blumhorst M.R., Weber J.B. 1989. Effect of soil pH on the relative mobility of cyanazine in four soils. *Proc. South Weed Sci. Soc.* 40, 386-390.

Bonneau M., Souchier B. 1979. Pédologie. 2. Constituants et propriétés du sol. Masson, ed. Paris, 459p.

Borgaard O.K., Streibig J.C. 1988. Atrazine adsorption by some soil samples in relation to their constituents. *Acta Agric. Scand.* 38, 293-301.

Bowman B.T. 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 R.S. 1984. Evaluation of some new tracers for soil water studies. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48, 987-993.

Brown C.B., White J.L. 1969. Reactions of 12 s-triazines with soil clays. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 33, 863-867.

Bruckert S., Andreux F., Correa A., Ambouta K.J.M., Souchier B. 1978. Fractionnement des agrégats appliqués à l'analyse des complexes organo-minéraux des sols. Note technique n°22, Centre de Pédologie Biologique, C.N.R.S. Nancy.

Brumhard B., Führ F., Mittelstaedt W. 1987. Leaching behaviour of aged pesticides : standardized soil column experiments with $^{14}$C-metamitron and $^{14}$C-methabenzthiazuron. *Br. Crop Prot. Conf-Weeds* 585-592.

Burkhard N., Guth J.A. 1981. Chemical hydrolysis of 2-chloro-4,6-bis(alkylamino)-1,3,5-triazine herbicides and their breakdown in soil under the influence of adsorption. *Pestic. Sci.* 12, 45-52.

Burnside O.C., Fenster C.R., Wicks G.A. 1963. Dissipation and leaching of monuron, simazine, and atrazine in Nebraska soils. *Weeds* 11, 209-213.

Buser H.R. 1990. Atrazine and other s-triazine herbicides in lakes and in rain in Switzerland. *Environ. Sci. Technol.* 24, 7, 1049-1058.

Calderbank A. 1989. The occurrence and significance of bound pesticide residues in soil. *Reviews of environmental contamination and toxicology* 108, 71-103.

Calvet R. 1989. Adsorption of organic chemicals in soils. *Environmental Health Perspectives*, 83, 145-177.

Calvet R., Terce M., Arvieu J.C. 1980. Mise au point bibliographique. Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. II. Les facteurs de l'adsorption. *Ann. agron.* 31(2), 125-162.

Chouliaras N., Védy J.C., Jacquin F. 1975. Fractionnement et caractérisation de la matière organique dans les rendzines. *Bull. E.N.S.A.I.A.*, XVII(1),65-74.

Clay S.A., Allmaras R.R., Koskinen W.C., Wyse D.L. 1988. Desorption of atrazine and cyanazine from soil. *J. Environ. Qual.* 17, 719-723.

Clay S.A., Koskinen W.C. 1990 a. Characterization of alachlor and atrazine desorption from soils. *Weed Sci.* 38, 74-80.

Clay S.A., Koskinen W.C. 1990 b. Adsorption and desorption of atrazine, hydroxy-atrazine, hydroxyatrazine, and s-glutathione atrazine on two soils. *Weed Sci.* 38, 262-266.

Cook A.M., Huetter R. 1984. Deethylsimazine : bacterial dechlorination, deamination, and complete degradation. *J. Agric. Food Chem.* 32, 581-585.

Couch R.W., Gramlich J.V., Davis D.E., Funderburk H.H. 1965. The metabolism of atrazine and simazine by soil fungi. *Southern Weed Control Conf. Proc.* 18, 623-631.

Dekkers W.A., Barbera F. 1977. Effect of aggregate size on leaching of herbicide in soil columns. *Weed Res.* 17, 315-319.

Dibbern V.H., Pestemer W. 1992. Anwendbarkeit von simulationsmodellen zum einwaschungsverhalten von pflanzenschutzmitteln im boden. *Nachrichtenbl. Deutch. Pflanzenschutzd.* 44(6), 134-143.

Di Muccio A., Chirico M., Dommarco R., Funari E., Musmeci L., Santilio A., Vergori F., Zapponi G., Giulliaro G., Sparacino A.C. 1990. Vertical mobility of soil contaminants : Preliminary results of a survey on the herbicide atrazine. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 38, 211-220.

Domagalski J.L., Dubrovsky N.M. 1992. Pesticide residues in ground water of the San Joaquin Valley, California. *J. Hydrology* 130, 299-338.
Duchaufour P. 1970. Précis de pédologie. Masson, ed. Paris, 3 ème édition, 481p.

Dunigan E.P., Mc Intosh T.H. 1971. Atrazine-soil organic matter interactions. *Weed Sci.* 19, 279-282.

Edwards W.M., Shipitalo M.J., Dick W.A., Owens L.B. 1992. Rainfall intensity affects transport of water and chemicals through macropores in no-till soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56, 52-58.

Erickson L.E., Lee K.H. 1989. Degradation of atrazine and related s-triazines. *Critical Reviews in environmental control* 19 (1), 1-14.

Esser H.O., Dupuis G., Ebert E., Marco G., Vogel C. 1975. In Degradation of herbicides, vol.1, 130 p, Kearney P.C., Kaufman D.D. (Eds). New York Marcel Dekker.

Frank R., Sirons G.J. 1985. Dissipation of atrazine residues from soils. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 34, 541-548.

Führ F. 1985. Application of $^{14}C$-labeled herbicides in lysimeter studies. *Weed Sci.* 33, 11-17.

Fusi P., Franci M. 1971. Sulla persistenza di atrazina nei terreni sterili e non sterili a vario grado di umidità. *Agrochimica* XV, 6, 557-563.

Gaillardon P. 1975. Etude des phénomènes de sorption entre deux triazines herbicides et des acides humiques. *Weed Res.* 15, 393-399.

Gamble D.S., Khan S.U. 1985. Atrazine hydrolysis in soils : catalysis by the acidic functional groups of fulvic acid. *Can. J. Soil Sci.* 65, 435-443.

Gaspar-Dautrebande S., Agneessens J.P., Copin A., Deleu R., Dreze P. 1983. Interprétation mathématique et physique du transfert de pesticides marqués dans les sols non saturés en eau. Exemples d'application. IAEA -SM-267/6 Vienna, 149-156.

Giardina M.C., Giardi M.T., Filacchioni G. 1980. 4-amino-2-chloro-1,3,5-triazine : a new metabolite of atrazine by a soil bacterium. *Agric. Biol. Chem.* 44 (9), 2067-2072.

Giardina M.C., Giardi M.T., Filacchioni G. 1982. Atrazine metabolism by Nocardia : elucidation of initial pathway and synthesis of potential metabolites. *Agric. Biol. Chem.* 46 (6), 1439-1445.

Giardi M.T., Giardina M.C., Filacchioni G. 1985. Chemical and biological degradation of primary metabolites of atrazine by a *nocardia* strain. *Agric. Biol. Chem.* 49 (6), 1551-1558.

Gilmour J.T., Coleman N.T. 1971. s-triazine adsorption studies : Ca-H-Humic acid. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 35, 256-259.

Glotfelty D.E., Leech M.M., Jersey J., Taylor A.W. 1989. Volatilisation and wind erosion of soil surface applied atrazine, simazine, alachlor and toxaphene. *J. Agric. Food Chem.* 37, 546-551.

Glotfelty D.E., Seiber J.N., Lilledahl. 1987. Pesticides in fog. *Nature* (Lond.) 325, 602-605.

Gomez de Barreda D., Gamon M., Lorenzo E., Saez A. 1993. Residual herbicide movement in soil columns. *Sci. Tot. Environ.* 132, 155-165.

Goolsby D.A., Thurman E.M., Kolpin D.W. 1991. Herbicides in streams : Midwestern United States. In Irrigation and drainage Proc. 1991, Honolulu, July 22-26.

Goswami K.P., Green R.E. 1971. Microbial degradation of the herbicide atrazine and its 2-hydroxy-analog in submerged soils. *Environ. Sci. Technol.* 5 (5), 426-429.

Goswami K.P., Green R.E. 1973. Simultaneous extraction of hydroxyatrazine, atrazine, and ametryne from some Hawaiian soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 37, 702-706.
Green R.E., Corey J.C. 1971. Pesticide adsorption measurement by flow equilibration and subsequent displacement. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 35(4), 561-565.

Grossenbacher H., Horn C., Cook A.M., Hütter R. 1984. 2-chloro-4-amino-1,3,5-triazine-6(5H)-one : a new intermediate in the biodegradation of chlorinated s-triazines. *Appl. Environ. Microbiol.* 48, 451-453.

Grover R. 1973. Movement of picloram in soil columns. *Can. J. Soil Sci.* 307-314.

Grover R. 1977. Mobility of dicamba, picloram and 2,4-D in soil columns. *Weed Sci.* 25(2), 159-162.

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

Häfner M. 1990. Mobilität von maisherbiziden in böden und ihr auftreten im grundwasser. Z. Pflkrankh. Pflschutz. Sonderh. XII, 427-435.

Hall J.K., Hartwig N.L. 1978. Atrazine mobility in two soils under conventional tillage. *J. Environ. Qual.* 7, 63-68.

Hall J.K., Hartwig N.L. 1990. Triazine herbicide fate in a no-tillage corn (Zea mays L)-crownvetch (Coronilla varia L) "living mulch" system. *Agric. Ecosyst. Environ.* 30, 281-293.

Hamaker J.W., Thompson J.M. 1972. Adsorption. In C.A.J. Goring and J.W. Hamaker (Ed.), Organic chemicals in the soil environment, 1 Marcel Dekker, New York, pp. 49-143.

Hance R.J. 1969 a. Influence of pH exchangeable cation and the presence of organic matter on the adsorption of some herbicides by montmorillonite. *Can. J. Soil Sci.* 49, 357-364.

Hance R.J. 1969 b. The adsorption of linuron, atrazine and EPTC by model aliphatic adsorbents and soil organic preparations. *Weed Res.* 9, 108-113.

Hance R.J. 1970. Influence of sorption on the decomposition of pesticides sorption and transport process in soils. Soc. Chem. Industry Monograph 37, 92-104.

Hance R.J. 1974. Soil organic matter and the adsorption and the decomposition of the herbicides atrazine and linuron. *Soil Biol. Biochem.* 6, 39-42.

Harris C.I. 1967. Fate of 2-chloro-s-triazine herbicides in soil. *J. Agri. Food Chem.* 15 (1), 157-162.

Hassett J.J., Banwart W.L., Griffin R.A. 1983. Correlation of compound properties with sorption characteristics of non-polar compounds by soils and sediments : concepts and limitations. p 161-178. Dans C.W. Francis and S.I. Auerbachn (ed.) Environment and solid wastes. Butterworths, Boston.

Hayes M.H.B., Stacey M., Thompson J.M. 1968. Adsorption of s-triazine herbicides by soil organic-matter preparations I.A.E.A. Symposium on the use of isotopes and radiations in soil organic matter studies. Vienna 15-19 July 1968. SM 106/31, 75-89.

Helling C.S., Gerstl Z., Kloskowski R. 1986. Stability of aged residues of methyl-parathion in soil. Quantif. Nat. Availability $^{14}C$ Pestic. Residues, Soil, Plants, Food Proc. Final Res. Co-ord. Meet., 1985 IAEA, 137-153.

Hogue E.J., Khan S.U., Gaunce A. 1981. Leaching of four orchard herbicides in soil columns. *Can J. Soil Sci.* 61, 401-407.

Hörmann W.D., Tournayre J.C., Egli H. 1979. Triazine herbicide residues in central European streams. *Pestic. Monitor. J.* 13(3), 128-131.

Horrobin S. 1963. The hydrolysis of some 1,3,5-triazines : mechanism, structure and reactivity. *J. Chem. Soc.* 4130-4135.
Hsu T.S., Bartha R. 1976. Hydrolysable 3,4 dichloroaniline-humus complex and their respective rates of biodegradation. *J. Agric. Food Chem.* 24(1), 118-122.

Huang L.Q., Frink C.R. 1989. Distribution of atrazine , simazine, alachlor, and metolachlor in soil profiles in Connecticut. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 43, 159-164.

Huang P.M., Grover R., McKercher R.B. 1984. Components and particle size fractions involved in atrazine adsorption by soils. *Soil Sci.* 138(1), 20-24.

Hurle K., Giessel H., Kirchhoff J. 1987. *Über das Vorkommen einiger ausgewählter Pflanzenschutzmittel im Grundwasser.* Schriftenreihe des Vereins für Wasser, Boden- und Lufthygiene 68. Gustav Fischer, Stuttgart, 169-190.

Hustert K., Moza P.N., Pouyet B. 1991. Photocatalytic degradation of s-triazine herbicides. *Toxicol. Environ. Chem.* 31-32, 97-102.

IUPAC Reports on pesticides. 1984. Non-extractable pesticide residues in soils and plants. *Pure Appl. Chem.* 56, 945-956.

Jamet P., Thoisy J.C., Laredo C. 1985. Etude et modélisation de la cinétique d'adsorption des pesticides dans les sols. Comportement et effets secondaires des pesticides dans le sol, Versailles, 4-8 juin 1984. Ed. INRA Publ., Les colloques de l'INRA 31, 135-146.

Jarczyk H.J. 1983. Investigations on the leaching behaviour of herbicides under natural agronomic conditions of lysimeter-monoliths. *Aspects Appl. Biol.* 4, 441-448.

Jarczyk H.J. 1987. Studies on the leaching characteristics of crop protection chemicals in a monolith lysimeter installation. *Pflanzenschutz-Nachr Bayer* 40, 49-77.

Jernlås R. 1990. Mobility in sandy soils of four pesticides with different water solubility. *Acta Agric. Scand.* 40, 325-340.

Jessee J.A., Benoit R.E., Hendricks A.C., Allen G.C., Neal J.L. 1983. Anaerobic degradation of cyanuric acid, cysteine, and atrazine by a facultative anaerobic bacterium. *Appl. Environ. Microbiol.* 45, 97-102.

Johnson J.A., Farmer W.J. 1993. Batch versus column method for determining distribution of organics between soil and water phases. *Soil Sci.* 155(2), 92-99.

Jolivet E. 1983. Introduction aux modèles mathématiques en biologie. Masson, Paris.

Jutzi K., Cook A.M., Hütter R. 1982. The degradative pathway of the s-triazine melamine. *Biochem. J.* 208, 679-684.

Kalouskova N. 1989. Adsorption of atrazine on humic acids. *J. Environ. Sci. Health* B24(6), 599-617.

Kaufman D.D., Blake J. 1970. Degradation of atrazine by soil fungi. *Soil Biol. Biochem.* 2, 73-80.

Kaufman D.D., Kearney P.C. 1970. *Microbial degradation of s-triazine herbicides.* Residue Reviews, Gunther ed. , Springer-Verlag, New York, 32, 175-210.

Khan S.U. 1978. Kinetics of hydrolysis of atrazine in aqueous fulvic acid solution. *Pestic. Sci.* 9, 39-43.

Khan S.U. 1980. *Pesticides in the soil environment.* Fundamental aspects of pollution control and environmental science, 5, Elsevier, Amsterdam, 240 p.

Khan S.U. 1982 a. Bound pesticide residues in soil and plants. *Residue Rev.* 84, 1-25.

Khan S.U. 1982 b. Distribution and characteristics of bound residues of prometryn in an organic soil. *J. Agric. Food Chem.* 30, 175-179.

Khan S.U. 1990. *Bound (nonextractable) pesticide degradation products in soils.* ACS Symposium Series n°459. Pesticide transformation products : fate and significance in the environment. Somasundaram L. and Coats J.R. (Eds).

Khan S.U., Ivarson K.C. 1981. Microbiological release of unextracted (bound) residues from an organic soil treated with prometryn. *J. Agric. Food Chem.* 29, 1301-1303.

Kruger E.L., Somasundaram L., Kanwar S., Coats J.R. 1993. Persistence and degradation of $^{14}C$ atrazine and $^{14}C$ deisopropyl-atrazine as affected by soil depth and moisture conditions. *Environ. Toxicol. Chem.* 12, 1959-1967.

Kubiak R., Führ F., Mittelstaedt W., Hansper M., Steffens W. 1988. Transferability of lysimeter results to actual field situations. *Weed Sci.* 36, 514-518.

Kunze G.W. 1965. Pretreatment for mineralogical analysis. In Methods of soil analysis : Part I, 568-577.

Lahm B., Mader T., Fischer W.R. 1991. Terbuthylazine : sorptions verhalten im labor und beeinflussung der mikrobiellen aktivität im feld. *Mitteilungen d. Dt. Bodenkundlichen Gesellschaft* 63, 131-134.

Laird D.A., Barriuso E., Dowdy R.H., Koskinen W.C. 1992. Adsorption of atrazine on smectites. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56, 62-67.

Lambert S.M. 1967. Functional relationship between sorption in soil and chemical structure. *J. Agric. Food Chem.* 15(4), 572-576.

Leake C.R. 1991. Lysimeter studies. *Pestic. Sci.* 31, 363-373.

Leistra M. 1988. Behaviour and significance of pesticides residues in groundwater. *Aspects of applied Biology* 17, 223-229.

Lennartz B., Ranbow J., Widmoser P. 1991. Einfluss des bodenwasserhaushaltes auf die verlagerung ausgewählter s-triazine. *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft* 63, 135-138.

Lichtenstein E.P., Katan J., Anderegg B.N. 1977. Binding of "persistent" and "nonpersistent" $^{14}C$ insecticides in an agricultural soil. *J. Agric. Food Chem.* 25, 43-47.

Li G.C., Felbeck G.T. 1972 a. A study of the mecanism of atrazine adsorption by humic acid from muck soil. *Soil Sci.* 113(2), 140-148.

Li G.C.and Felbeck G.T. 1972 b. Atrazine hydrolysis as catalysed by humic acids. *Soil Sci.* 114 (3), 201-209.

Liu L.C., Cibes-Viade H., Koo F.K.S. 1971. Adsorption of atrazine and terbacil by soils. *The journal of agriculture of the university of Puerto Rico* LV, 4, 451-460.

Madhun Y.A., Young J.L., Freed V.H. 1986. Binding of herbicides by water-soluble organic materials from soils. *J. Environ. Qual.* 15(1), 64-68.

Malquori A., Fusi P., Staccioli G. 1967. Interazioni fra terreno ed erbicidi : influenza di alcuni elettroliti sull'adsorbimento e sul rilascio di triazine simmetriche de porte di minerali argillosi. *La chimica e l'industria*, 279-285.

Mandelbaum R.T., Wackett L.P., Allan D.L. 1993. Rapid hydrolysis of atrazine to hydroxyatrazine by soil bacteria. *Environ. Sci. Technol.* 27, 1943-1946.

Marquardt D.W. 1963. An algorithm for least square estimation of nonlinear parameters. SIAM *J. Appl. Math.* 11, 431-441.

Maslennikova W.G., Kruglov J.V. 1975. Some aspects of simazine degradation in soil. ROCZNICKI GLEBOZNAWCZE XXVI 2.2, 25-29.
Mc Cormick L.L., Hiltbold A.E. 1966. Microbiological decomposition of atrazine and diuron in soil. *Weeds* 14 (1), 77-82.

Meinert G., Häfner M. 1987. *Möglichkeiten und Probleme bei der Anwendung von Pflanzenbehandlungsmitteln in Wasserschutgebieten.* Schriftenreihe des Vereins für Wasser, Boden- und Lufthygiene 68. Gustav Fischer, Stuttgart, 51-63.

Moreale A., Van Bladel R. 1982. Migration de pesticides en colonne de sol. Description d'un modèle et solutions analytiques. *Pédologie* XXXII, 2, 135-161.

Muir D.C., Baker B.E. 1976. Detection of triazine herbicides and their degradation products in tile-drain water from fields under intensive corn (maize) production. *J. Agric. Food Chem.* 24, 122-125.

Muir D.C.G., Baker B.E. 1978. The disappearance and movement of three triazine herbicides and several of their degradation products in soil under field conditions. *Weed Res.* 18, 111-120.

Nearpass D.C. 1972. Hydrolysis of propazine by the surface acidity of organic matter. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 3, 606-610.

Nordmeyer H., Haas E., Pestemer W. 1991. Abbau von pflanzenschutzmitteler im unterboden verschiedener bodentypen Mitteilungen d. *Dt. Bodenkundlichen Gesellschaft* 63, 143-146.

Obien S.R., Green R.E. 1969. Degradation of atrazine in four Hawaiian soils. *Weed Sci.* 17 (4), 509-514.

Obrador A., Lechon Y., Tadeo J.L. 1993. Simulation of atrazine persistence in spanish soils. *Pestic. Sci.* 37, 301-308.

Ortuño A., Parra Ma, Hernansaez A., Egea J. 1973. Persistencia de herbicidas clorotriazinicos en suelos citricolas del sureste español. Congreso mundial de citricultura. Marcia. Valencia. España. International Society of citriculture.

Paya-Perez A.B., Cortes A., Sala M.N. and Larsen B. 1992. Organic matter fractions controlling the sorption of atrazine in sandy soils. *Chemosphere* 25(6), 887-898.

Peck D.E., Corwin D.L., Farmer W.J. 1980. Adsorption-desorption of diuron by freshwater sediments. *J. Environ. Qual.* 9, 101-106.

Pelizzetti E., Minero C., Carlin V., Vincenti M., Pramauro E., Dolci M. 1992. Identification of photocatalytic degradation pathways of 2-Cl-s-triazine herbicides and detection of their decomposition intermediates. *Chemosphere* 24, 7, 891-910.

Pereira W.E., Rostad C.E. 1990. Occurrence, distributions and transport of herbicides and their degradation products in the lower Mississipi river and its tributaries. *Environ. Sci. Technol.* 24(9), 1400-1406.

Pignatello J.J., Huang L.Q. 1991. Sorptive reversibility of atrazine and metolachlor residues in field soil samples. *J. Environ. Qual.* 20(1), 222-228.

Pionke H.B., Glotfelty D.W. 1989. Nature and extent of groundwater contamination by pesticides in agricultural watershed. *Wat. Res.* 23(8), 1031-1037.

Pionke H.B., Glotfelty D.W. 1990. Contamination of groundwater by atrazine and selected metabolites. *Chemosphere* 21(6), 813-822.

Portal J.M., Babut M., Schiavon M. 1992. Etat de contamination des eaux du captage de Sainte Geneviève (54) par différents produits phytosanitaires. Colloque Phyt'eau, Versailles, 21-22 octobre 1992.

Raju G.S., Millette J.A., Khan S.U. 1993. Pollution potential of selected pesticides in soils. *Chemosphere* 26(8), 1429-1442.

Ramsteiner K., Hörmann W.D., Eberle D.O. 1974. Multiresidue method for the determination of triazine herbicides in field-grown agricultural crops, water and soils. *J. of the AOAC* 57(1), 192-201.

Rekolainen S. 1987. Occurrence and leaching of pesticides in waters draining from agricultural land. In Proceedings of the fifth european symposium, Rome, Italy, october 20-22, 195-197.

Roeth F.W., Lavy T.L., Burnside O.C. 1969. Atrazine degradation in two soil profiles. *Weed Sci.* 17, 202-205.

Rüdel H., Schmidt S., Kördel W., Klein W. 1993. Degradation of pesticides in soil : comparison of laboratory experiments in a biometer system and outdoor lysimeter experiments. *Sci. Tot. Environ.* 132, 181-200.

Russel J.D., Crüz M., White J.L., Bailey G.W., Payne W.R., Pope J.D., Teasley J.I. 1968. Mode of chemical degradation of s-triazines by montmorillonite. *Science* 160, 1340-1342.

Sabljic A. 1987. On the prediction of soil sorption coefficients of organic pollutants from molecular structure : application of molecular topology model. *Environ. Sci. Technol.* 21(4), 358-366.

Schiavon M. 1980. *Contribution à l'étude du mouvement et de la dégradation de l'atrazine dans deux sols agricoles drainés.* Interaction matière organique-herbicide. Thèse Doct. Etat, Univ Nancy - INPL, 193 p.

Schiavon M. 1988 a. Studies of the leaching of atrazine, of its chlorinated derivatives and of hydroxyatrazine from soil using $^{14}C$ ring-labelled compounds under outdoor conditions. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 15, 46-54.

Schiavon M. 1988 b. Studies of the movement and the formation of bound residues of atrazine, of its chlorinated derivatives, and of hydroxyatrazine in soil using $^{14}C$ ring-labeled compounds under outdoor conditions. *Ecotoxicol. Environ. Safety* 15, 55-61.

Schiavon M., Barriuso E., Portal J.M., Andreux F., Bastide J., Coste C., Millet A. 1990. Etude du devenir de deux substances organiques utilisées dans les sols, l'une massivement (l'atrazine) et l'autre à l'état trace (le metsulfuron-méthyl), à l'aide de molécules marquées au $^{14}C$. Rapport SRETIE/MERE 7219, 75p.

Schiavon M., Jacquin F. 1973. Etude de la présence d'atrazine dans les eaux de drainage. *In C. R. Journ. Etudes Herbicides* Columa, Versailles 13-14 décembre 1973, 35-43.

Schiavon M., Soulas G. 1983. Etude de la contamination des eaux de drainage et de la matière organique du sol par l'atrazine et ses dérivés de dégradation. Ministère de l'environnement. Convention n°81398, 63p.

Schiavon M., Jacquin F., Goussault C. 1977. Blocage de molécules s-triaziniques par la matière organique. *Soil Organic Matter Studies. I. A. E. A.* II, 327-332.

Schroll R., Langenbach T., Cao G., Dörfler U., Schneider P., Scheunert I. 1992. Fate of $^{14}C$ terbuthylazine in soil-plant systems. *Sci. Tot. Environ.* 123/124, 377-389.

Scribner S.L., Benzing T.R., Sun S., Boyd S.A. 1992. Desorption and bioavailability of aged simazine residues in soil from a continuous corn field. *J. Environ. Qual.* 21, 115-120.

Senesi N., Testini C. 1982. Physico-chemical investigations of interaction mechanisms between s-triazine herbicides and soil humic acids. *Geoderma* 28, 129-146.

Singh G., Spencer, W.F., Cliath., Van Genuchten M. TH. 1990. Sorption behaviour of s-triazine and thiocarbamate herbicides on soils. *J. Environ. Qual.* 19, 520-525.

Singh R., Gerritse R.G., Aylmore L.A.G. 1989. Adsorption-desorption behaviour of selected pesticides in some Western Australian Soils. *Aust. J. Soil Res.* 28, 227-243.

Sirons G.J., Frank R., Sawyer T. 1973. Residues of atrazine, cyanazine and their phytotoxic metabolites in a clay loam soil. *J. Agric. Food Chem.* 21, 1016-1020.

Skipper H.D., Volk V.V. 1972. Biological and chemical degradation of atrazine in three Oregon soils. *Weed Sci.* 20 (4), 344-347.

Skipper H.D., Volk V.V., Mortland M.M., Raman K.V. 1978. Hydrolysis of atrazine on soil colloids. *Weed Sci.* 26, 46-51.

Smith W.N., Prasher S.O., Khan S.U., Barthakur N.N. 1992. Leaching of $^{14}C$-labelled atrazine in long, intact soil columns. Transactions of the ASAE 35(4), 1213-1220.

Southwick L.M. Willis G.H. Bengson R.L., Lormand T.J. 1990. Atrazine and metolachlor in subsurface drain water in Louisiana. *J. Irrig. Drain Eng.* 1146, 16-23.

Spurlock F.C., Biggar J.W. 1990. Effect of naturally occurring soluble organic matter on the adsorption and movement of simazine in Hanford sandy loam. *Environ. Sci. Technol.* 24(5), 736-741.

Squillace P.J., Thurman E. M. 1992. Herbicide transport in rivers : importance of hydrology and geochemistry in nonpoint-source contamination. *Environ. Sci. Technol.* 26(3), 538-545.

Stevenson F.J. 1972 a. Organic matter reactions involving herbicides in soil. *J. Environ. Qual.* 1(4), 333-343.

Stevenson F.J. 1972 b. Role and function of humus in soil with emphasis on adsorption of herbicides and chelation of micronutrients. *Biosciences* 22(11), 643-650.

Sullivan J.D., Felbeck G.T. 1968. A study of the interaction of s-triazine herbicides with humic acids from three different soils. *Soil Sci.* 106(1), 42-52.

Talbert R.E., Fletchall O.H. 1965. The adsorption of some s-triazines in soils. *Weeds* 13(1), 46-52.

Tercé M., Calvet R. 1977. Some observations on the role of Al and Fe and their hydroxides in the adsorption of herbicides by montmorillonite. *Sonderdruk aus zeishrift für pflanzen-krankheiten und pflanzenschutz sonderheft* VIII, 237-243.

Tompkins G.A., Mc Intosh T.H., Dunigan E.P. 1968. Use of the Standford-de Ment bioassay to study atrazine-soil reactions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 32, 373-377.

Trevisan M., Montepiani C., Ragozza L., Bartoletti C., Ioannilli E., Del Re A.A.M. 1993. Pesticides in Rainfall and air in Italy. *Environ. Pollut.* 80, 31-39.

U.S.Environmental Protection Agency. 1975. *Fed. Regist.* 40, 26802.

Von Stryk F.G., Bolton E.F. 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.

Walker A., Crawford D.V. 1968. The role of organic matter in adsorption of triazine herbicides by soils. I.A.E.A. Symposium on the use of isotopes and radiations in soil organic matter studies. SM 106/19, 91-107.

Wang Z., Gamble D.S., Langford C.H. 1991. Interaction of atrazine with Laurentian humic acid. *Analytica Chimica Acta* 244, 135-143.

Wang Z., Gamble D.S., Langford C.H. 1992. Interaction of atrazine with laurentian soil. *Environ. Sci. Technol.* 26(3), 560-565.

Weber J.B. 1970. Adsorption of s-triazines by montmorillonite as a function of pH, and molecular structure. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 34, 401-404.

Weber J.B., Miller C.T. 1989. Organic chemical movement over and through soil. Reactions and movement of organic chemicals in soils, SSSA Special Publication n°22. Sawhney B.L. and Brown K. (Eds).

Wehtje G.R., Spalding R.F., Burnside O.C., Lowry S.R., Leavitt J.R. 1983. Biological significance and fate of atrazine under aquifer conditions. *Weed Sci.* 31, 610-618.

Welhouse G.J., Bleam W.F. 1993. Cooperative hydrogen bonding of atrazine. *Environ. Sci. Technol.* 27(3), 500-505.

Whang J.M., Schomburg C.J., Glotfelty D.E., Taylor A.W. 1993. Volatilisation of fonofos, chlorpyrifos, and atrazine from conventional and no-till surface soils in the field. *J. Environ. Qual.* 22(1), 173-180.

White J.L. 1975. Protonation and hydrolysis of s-triazines by Ca-montmorillonite as influenced by substitutions at the 2-,4- and 6-positions. Proceedings of the International Clay Conference, 391-398.

White R.E., Dyson J.S., Gerstl Z., Yaron B. 1986. Leaching of herbicides through undisturbed cores of a structured clay soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50, 277-283.

Winkelmann D.A., Klaine S.J. 1991 a. Degradation and bound residue formation of atrazine in a western tennessee soil. *Environ. Toxicol. Chem.* 10, 335-345.

Winkelmann D.A., Klaine S.J. 1991 b. Degradation and bound residue formation of four atrazine metabolites, deethylatrazine, deisopropylatrazine, dealkylatrazine and hydroxyatrazine in a western tennessee soil. *Environ. Toxicol. Chem.* 10, 347-354.

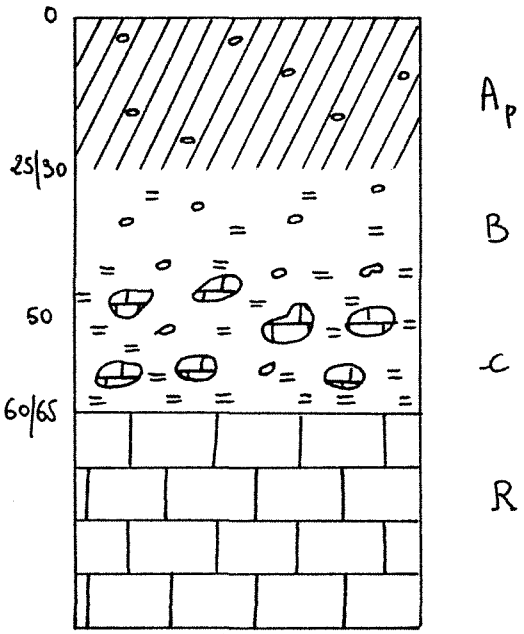
Wolf D.C., Martin J.P. 1975. Microbial decomposition of ring $^{14}C$ atrazine, cyanuric acid and 2-chloro-4,6-diamino-s-triazine. *J. Environ. Qual.* 4 (1), 134-139.

Zsolnay A. 1991. The use of small columns to estimate the effect of soil structure on transport. *Chemosphere* 23, 1, 107-115.

Zucha U., Böttcher-Leuschner, Heck T., Haberer K. 1991. Das Verhalten einiger PBSM im ungesättigten Bereich eines Auen-Rigosols. *Mitteilungen d. Dt. Bodenkundlichen Gesellschaft* 63, 169-172.

**Annexe 1** : Description des profils types du sol brun calcique (a), du sol brun calcaire (b) et du pélosol (c).

(a) Profil type du sol brun calcique




0-25/30 cm : $A_p$
*Argilo-limoneux - calcaire 6% - brun foncé 10 YR 3/3 - quelques cailloux calcaires - assez organique - argiles 30% - ni taches, ni concrétions -*

30-40/50 cm : B
*Argilo- limoneux - calcaire 6% - brun 10 YR 4/3- quelques cailloux calcaires - assez organique - argiles 30% - structure polyédrique fine bien développée - ni taches, ni concrétions.*

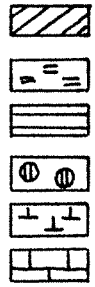
40/50-60/65 cm : C
*Limono-argileux - brun jaune 10 YR 5/4 - calcaire 18% - cailloux et granules calcaires 5% - structure polyédrique - argile 23% - horizon localement discontinu.*

| Prof. | EG | $CaCO_3$ | Granulométrie % | | | après décarbonatation % | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| cm | % | total % | A | L | S | A | L | S |
| 0-10 | 1 | 2,2 | 29,6 | 67,2 | 3,5 | 28,3 | 66,7 | 2,2 |
| 10-25 | 1 | 2,9 | 30,2 | 66,4 | 3,4 | 28,2 | 67,1 | 1,8 |
| 25-30 | 2 | 2,6 | 30,0 | 66,7 | 3,3 | 28,0 | 67,4 | 2,0 |
| 30-40 | <1 | 13,9 | 30,0 | 67,2 | 2,8 | 28,7 | 56,1 | 1,3 |
| 40-55 | 3 | 63,1 | 38,4 | 51,7 | 9,9 | 16,4 | 19,9 | 0,6 |
| 55-120 | 8 | 90,3 | 36,2 | 45,5 | 18,3 | 9,0 | 0,6 | 0,0 |

| Prof. | pH | | $CaCO_3$ | Complexe adsorbant en m.e /100g | | | | | Al | Fer % | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| cm | eau | KCl | actif% | CEC | Ca | Mg | K | Na | échan. | total | libre |
| 0-10 | 8,0 | | | 18,4 | sat | 0,7 | 0,8 | 0,07 | | | |
| 10-25 | 8,1 | | | 18,1 | sat | 0,6 | 0,4 | 0,08 | | | |
| 25-30 | 8,1 | | | 18,6 | sat | 0,6 | 0,4 | 0,07 | | | |
| 30-40 | 8,3 | | | 16,1 | sat | 0,5 | 0,3 | 0,06 | | | 1,30 |
| 40-55 | 8,4 | | | 7,9 | sat | 0,3 | 0,2 | 0,04 | | | 0,51 |
| 55-120 | 8,6 | | | 3,1 | sat | 0,2 | 0,1 | 0,03 | | | 0,10 |

| Prof. | Matières organiques % | | | | $P_2O_5$ ass.ooo | | Oligo-éléments ppm | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| cm | m.o. | C | N | C/N | J.H. | Dyer | B | Cu | Zn | Mn |
| 0-10 | 1,89 | 1,11 | | | | | | | | |
| 10-25 | 1,82 | 1,07 | | | | | | | | |
| 25-30 | 2,40 | 1,41 | | | | | | | | |
| 30-40 | 1,26 | 0,74 | | | | | | | | |

**Légende utilisée dans les profils de sol**



Horizon humifère grumeleux actif

Carbonate de calcium

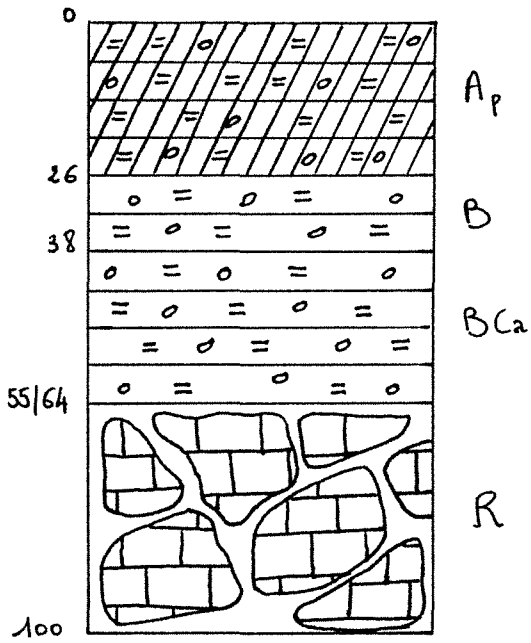
Argile

Concrétions ferro-manganiques

Roche mère en cours d'altération

Roche mère calcaire non altérée

## (b) Profil type du sol brun calcaire




0-26 cm : $A_p$
*Limono-sablo-argileux, calcaire - frais, brun, gris sombre, 10 YR 4/2 - 10% de graviers et cailloux de calcaire, de graviers de silex et de quartz - teneur en matière organique bien liée - structures micro grenue et polyédrique anguleuse fine, nettes, juxtaposées - très poreux - très fort enracinement; bonne activité biologique - limite régulière, sur 1 cm.*

26-38 cm : B
*Limono-sablo-argileux, calcaire - frais, brun 10 YR 5/3 - 15% de graviers de calcaire et de silex - teneur moyenne en matière organique - structure polyédrique subanguleuse peu nette (légèrement compactée) - bon enracinement - limite ondulée, sur 3 cm.*

38-55/64 cm : BCa
*Limono-argileux à argilo-limoneux calcaire - frais, brun 10 YR 5/3 - 10-12% d'éléments grossiers calcaires - structure polyédrique fine peu nette - poreux - taches organiques et redistribution de calcaire poudreux - nombreuses racines et forte activité biologique - limite inférieure en festons, sur 2 cm.*

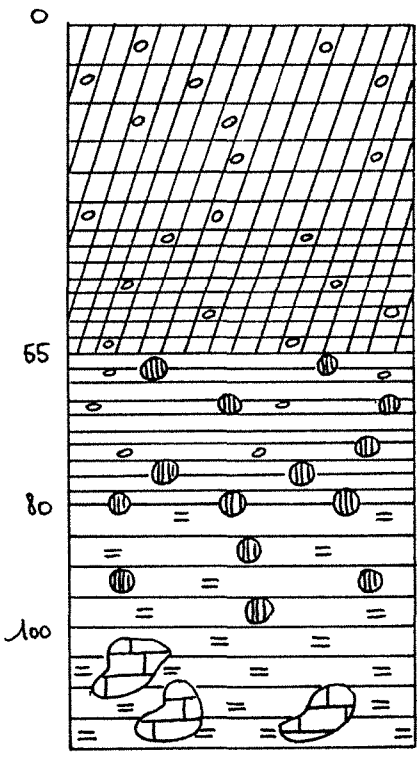
55/64-100 cm : R
*"Bouillie" de calcaire : toucher de limon avec éléments grossiers cohérents - frais, crème 10 YR 8/3 - structure continue - poreux - compact- nombreuses taches organiques - faible densité de racines, dans les chenaux; assez forte activité biologique.*

| Prof. | EG | $CaCO_3$ | Granulométrie % | | | après décarbonatation % | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| cm | % | total % | A | L | S | A | L | S |
| 0-26 | | 22,2 | 54,0 | 18,1 | 27,8 | 44,4 | 10,8 | 22,6 |
| 26-38 | | | | | | | | |
| 38-64 | | | | | | | | |
| >64 | | 86,7 | 57,5 | 13,4 | 29,1 | 48,7 | 9,0 | 24,9 |

| Prof. | pH | | $CaCO_3$ | Complexe adsorbant en m.e /100g | | | | | Al | Fer % | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| cm | eau | KCl | actif% | T | Ca | Mg | K | Na | S/T% | échan. | total | libre |
| 0-26 | 8,2 | | | 12,8 | 42,2 | 0,6 | 1,37 | 0,04 | sat | | | |
| 26-38 | | | | | | | | | | | | |
| 38-64 | | | | | | | | | | | | |
| >64 | 8,8 | | | 4,5 | | | | | sat | | | |

| Prof. | Matières organiques % | | | | $P_2O_5$ ass.ooo | | Oligo-éléments ppm | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| cm | m.o. | C | N | C/N | J.H. | Dyer | B | Cu | Zn | Mn |
| 0-26 | 2,46 | 1,4 | 0,15 | 9,5 | 0,28 | | 0,5 | 2,4 | 2,5 | 5,0 |

## (c) Profil type du pélosol calcique




0-20 cm : $A_{p1}$
*Argileux lourd - humide, brun gris sombre 10 YR 4/2 - quelques graviers de calcaire et de quartz - teneur moyenne en matière organique - structure grumeleuse nette - très poreux - limite régulière, sur 2 cm.*

20-35/55 cm : $A_{p2}$
*Argileux lourd - humide, brun sombre 10 YR 4/2 - quelques graviers de calcaire - teneur moyenne en matière organique - structure polyédrique fine, nette; continue vers la base de l'horizon - poreux - très bon enracinement; forte activité biologique - limite ondulée, sur 1 cm.*

35/55-70 cm : B1
*Argileux très lourd - frais, brun jaune 2,5 Y 6/4 - quelques graviers de calcaire - structure polyédrique moyenne peu nette - peu poreux - quelques fentes - très compact - assez nombreuses taches d'oxydation ocre rouille et petites concrétions de FeMn - bon enracinement entre les agrégats - limite irrégulière, sur 2 cm.*

70-80 cm : B2
*Argileux très lourd - frais, gris olivâtre 5 Y 5/3 à taches brunes 10 YR 5/6 - structure prismatique moyenne, nette, avec belles faces luisantes recoupant la structure - peu poreux - très compact - revêtements organo-argileux épais sur certaines faces - nombreuses petites concrétions de FeMn - bon enracinement - limite ondulée, sur 1 cm.*

80-100 cm : CCa
*Argileux lourd, faiblement calcaire - frais, gris clair 5 Y 7/2 et ocre - structure prismatique gauchie, nette, grossière, à sous-structure polyédrique fine peu nette, avec faces de glissement - peu poreux - très compact - revêtements organiques épais associés aux vides - taches d'oxydation et petites concrétions de FeMn - nombreux gros amas de calcaire pulvérulent blanc - enracinement moyen, racines fines entre les agrégats - limite ondulée, sur 5 cm.*

> 100 cm : R.
*Argileux lourd, fortement calcaire - frais, gris et ocre - structure continue avec quelques faces luisantes verticales et obliques, peu nettes - très nombreux et gros amas de calcaire blanc poudreux - quelques racines fines sur les faces.*

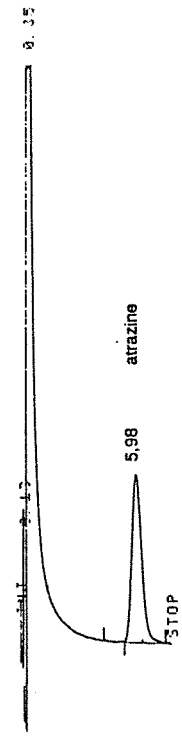
| Prof. | EG | $CaCO_3$ | Granulométrie % | | | après décarbonatation % | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| cm | % | total % | A | L | S | A | L | S |
| 0-35 | | | 66,7 | 14,3 | 19,0 | | | |
| 35-55/70 | | | 70,4 | 10,7 | 18,4 | | | |
| 70-80 | | | 63,9 | 17,1 | 19,0 | | | |
| 80-100 | | 41,0 | 46,4 | 46,8 | 6,8 | | | |
| >100 | | 44,7 | 45,4 | 49,5 | 5,1 | | | |

| Prof. | pH | | $CaCO_3$ | Complexe adsorbant en m.e /100g | | | | | Al | Fer % | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| cm | eau | KCl | actif% | T | Ca | Mg | K | Na | S/T% | échan. | total | libre |
| 0-35 | 8,0 | | | 34,5 | 63,9 | 1,26 | 1,14 | 0,10 | sat | | | |
| 35-55/70 | 8,2 | | | 32,1 | 44,7 | 1,35 | 0,80 | 0,15 | sat | | | |
| 70/80 | 8,3 | | | 30,8 | 49,8 | 1,42 | 0,78 | 0,21 | sat | | | |
| 80-100 | 8,4 | | 17,0 | 19,7 | 53,5 | 1,14 | 0,65 | 0,23 | sat | | | |
| >100 | | | 17,5 | 18,7 | 52,0 | 1,22 | 0,52 | 0,36 | sat | | | |

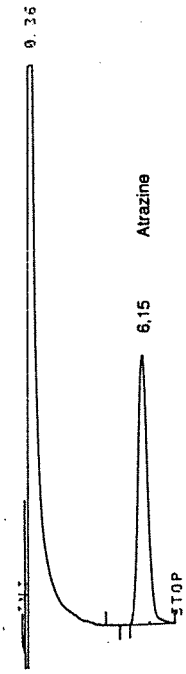
| Prof. | Matières organiques % | | | | $P_2O_5$ ass.o/oo | | Oligo-éléments ppm | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| cm | m.o. | C | N | C/N | J.H. | Dyer | B | Cu | Zn | Mn |
| 0-35 | 1,84 | 1,08 | | | 0,35 | | 0,23 | | | |
| 35-55/70 | 0,74 | 0,43 | | | | | | | | |

**Annexe 2** : 1. Chromatogrammes du dosage de l'atrazine et de ses dérivés chlorés en CPG.

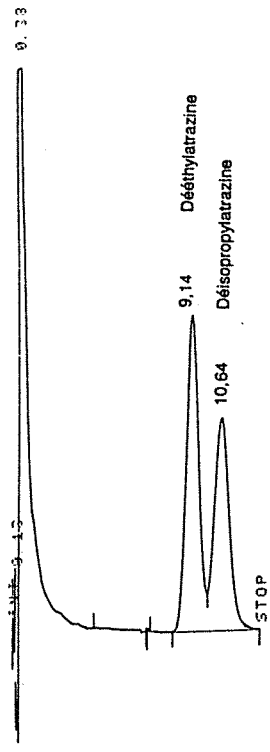
Etalon à 2 ppm d'atrazine



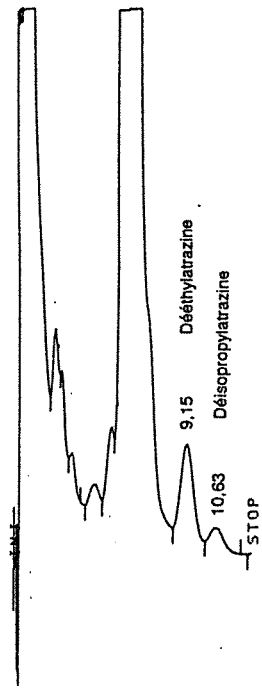

Extrait méthanolique d'un échantillon de sol brun calcaire après 11 jours d'incubation




Etalon à 5 ppm des métabolites de l'atrazine

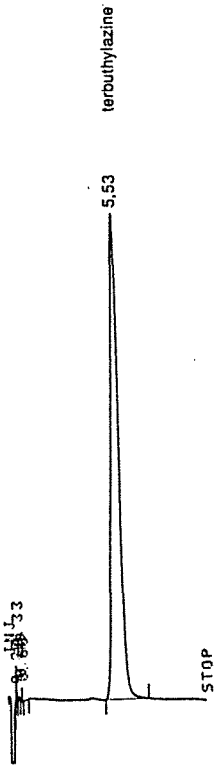



Extrait méthanolique d'un échantillon de sol brun calcique après 11 jours d'incubation

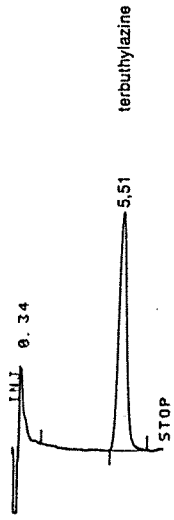


2. Chromatogrammes du dosage de la terbuthylazine en CPG, et de la dééthyl-terbuthylazine en HPLC.

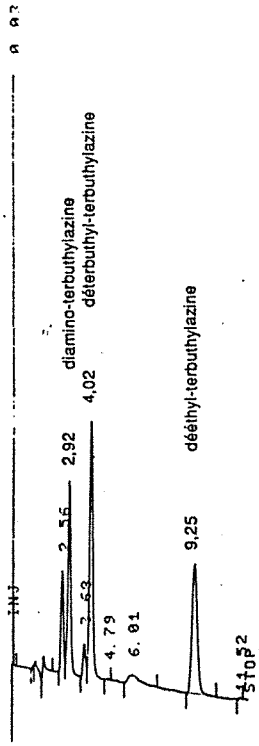
Etalon à 5 mg.l$^{-1}$ de terbuthylazine



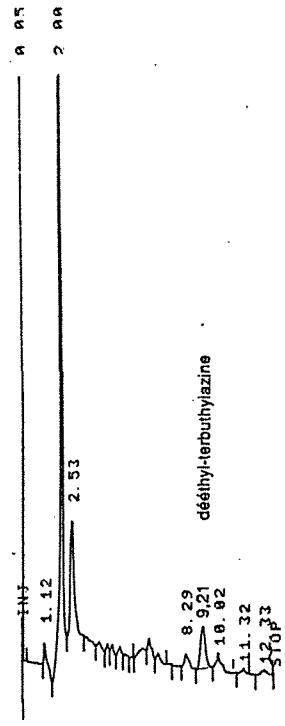

Extrait méthanolique d'un échantillon de sol brun calcaire après 35 jours d'incubation




Etalon à 2 mg.l$^{-1}$ de métabolites de terbuthylazine

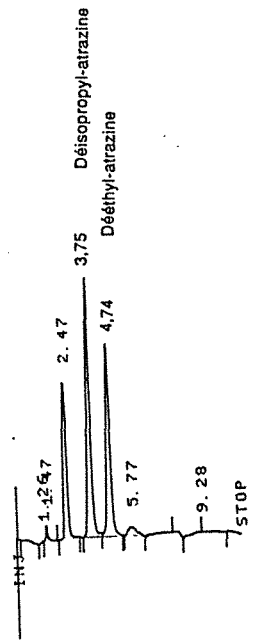



Extrait méthanolique d'un échantillon de pélosol après 18 jours d'incubation

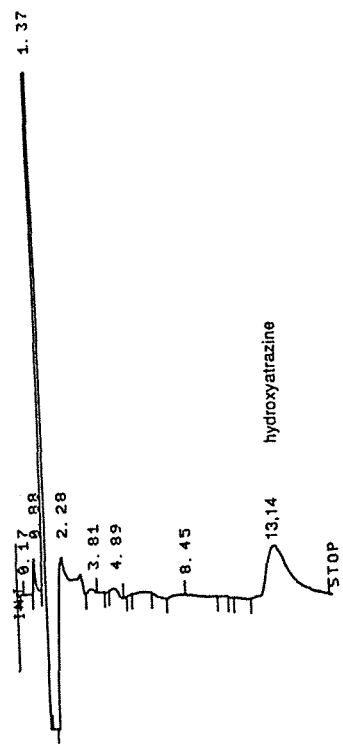


**Annexe 3** : Chromatogrammes du dosage des dérivés chlorés de l'atrazine et de l'hydroxy-atrazine en HPLC.

Etalon à 2 mg.l-1 de déisopropyl-atrazine et dééthyl-atrazine

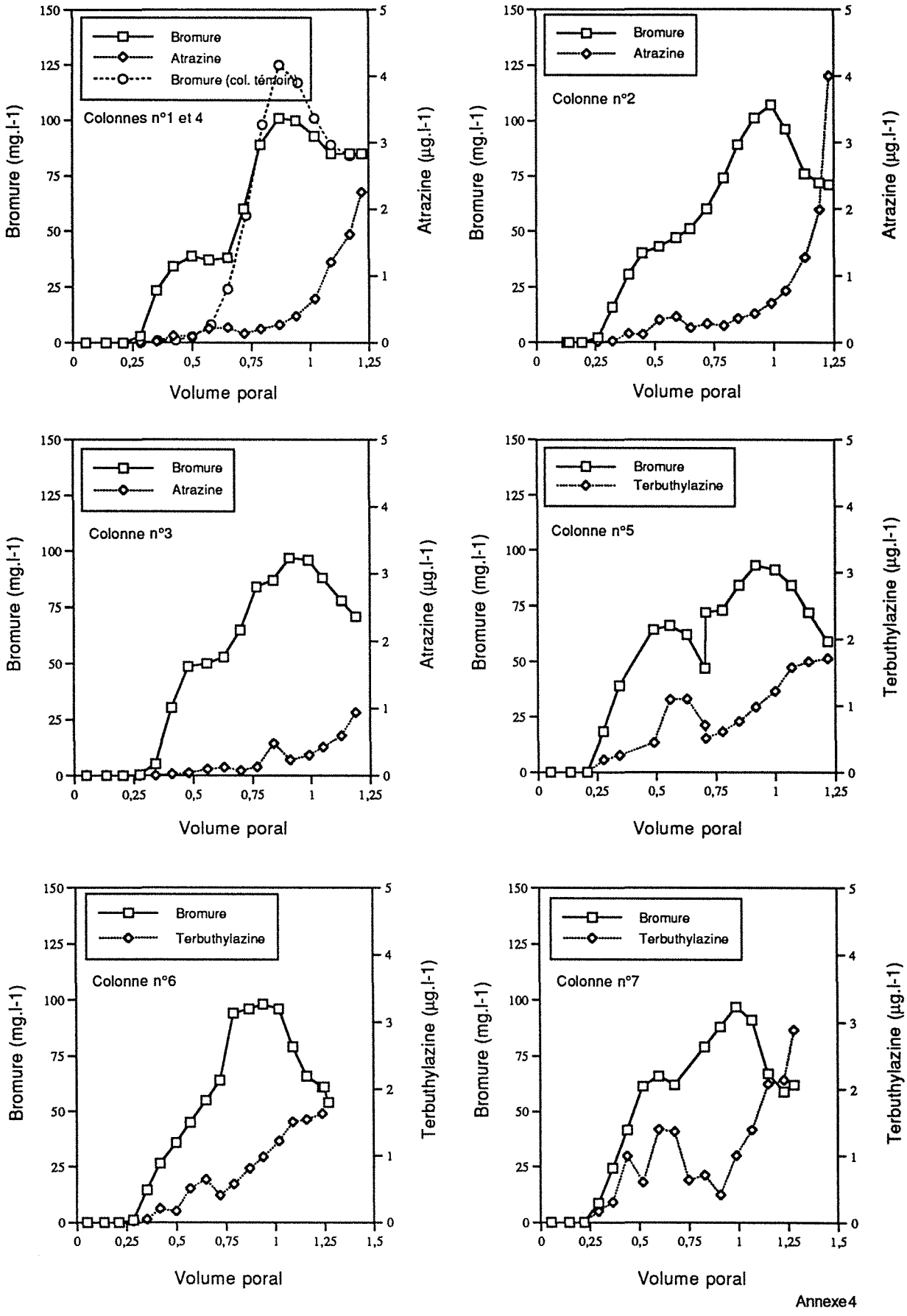



Etalon à 5 mg.l-1 d'hydroxyatrazine

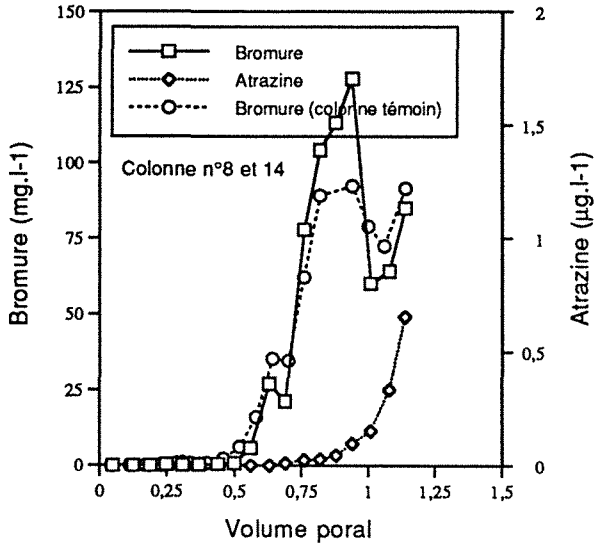


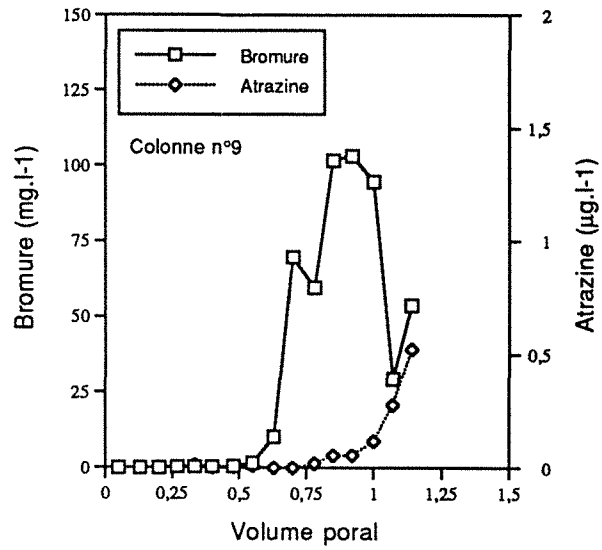
**Annexe 4** : Courbes d'élution des bromures et de la radioactivité triazinique dans le sol brun calcique (a), le sol brun calcaire (b) et le pélosol.

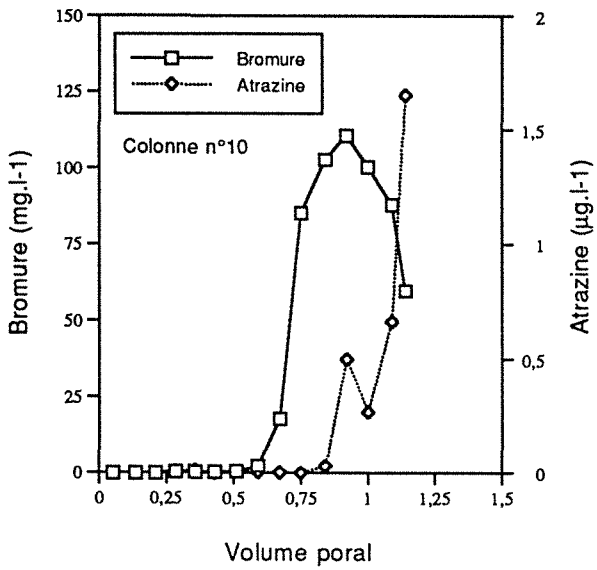
(a) Percolats du sol brun calcique

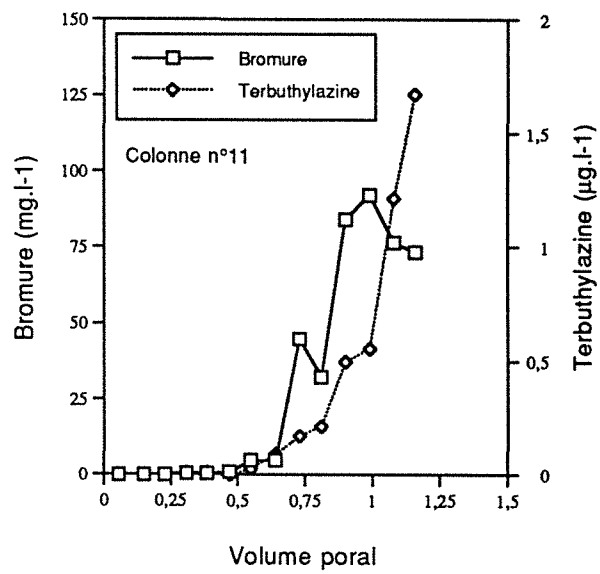


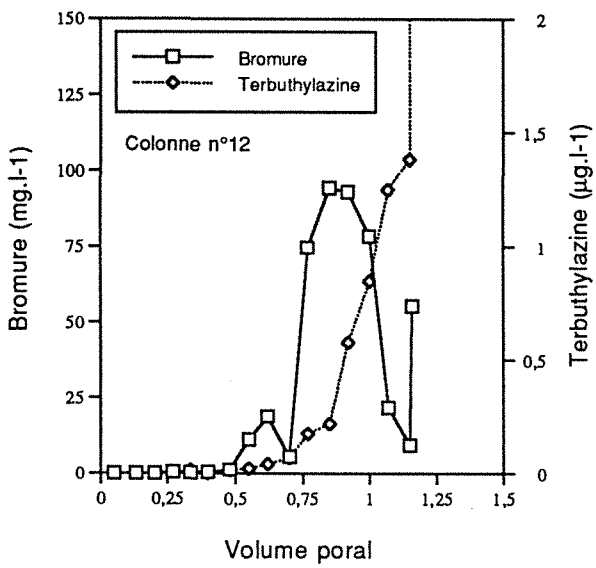
(b) Percolats du sol brun calcaire

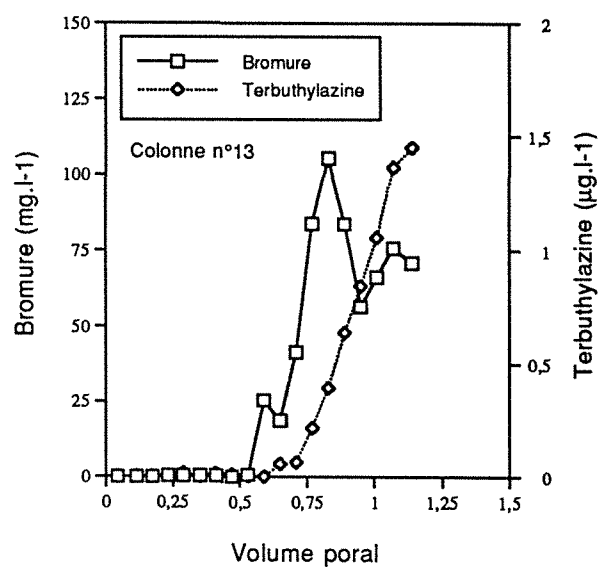


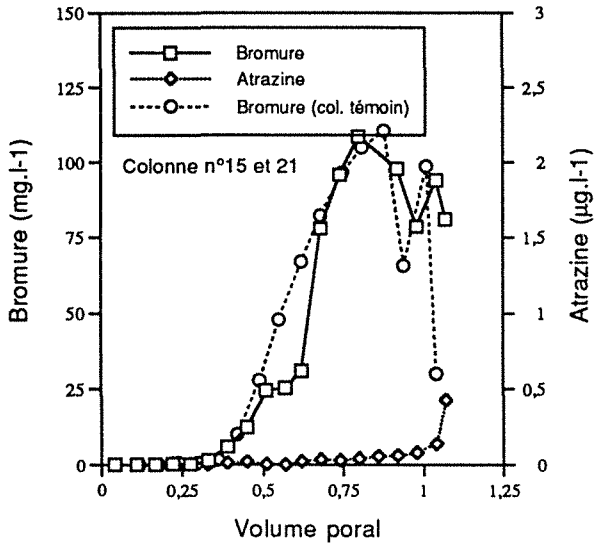



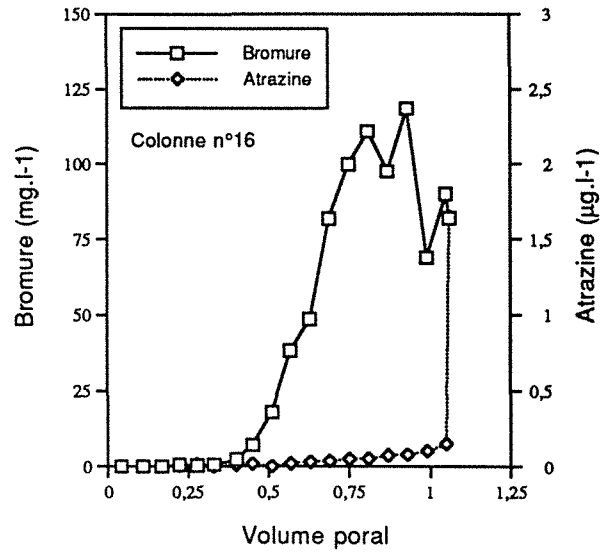



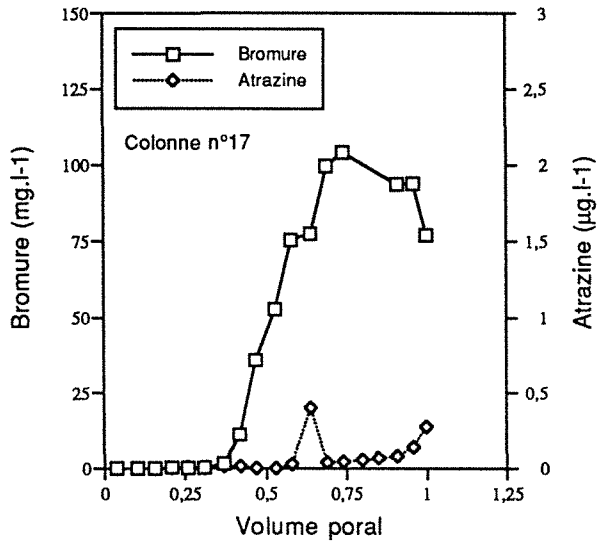



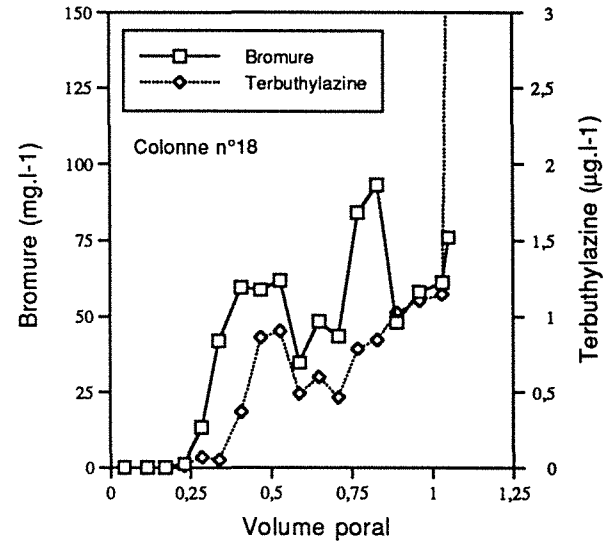

Annexe4

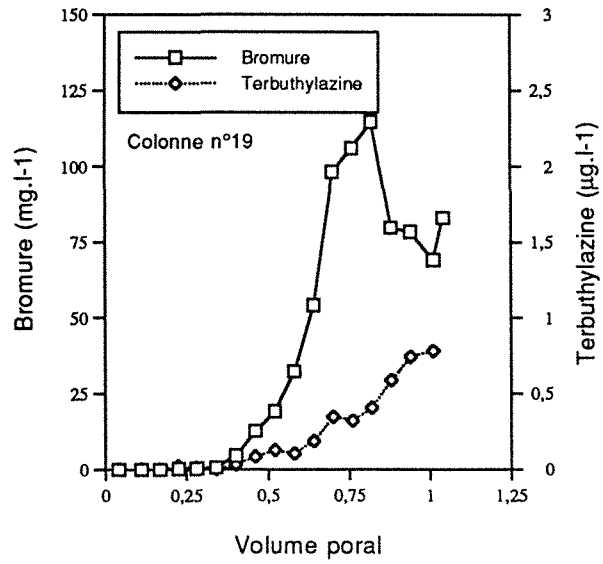
(c) Percolats du pélosol

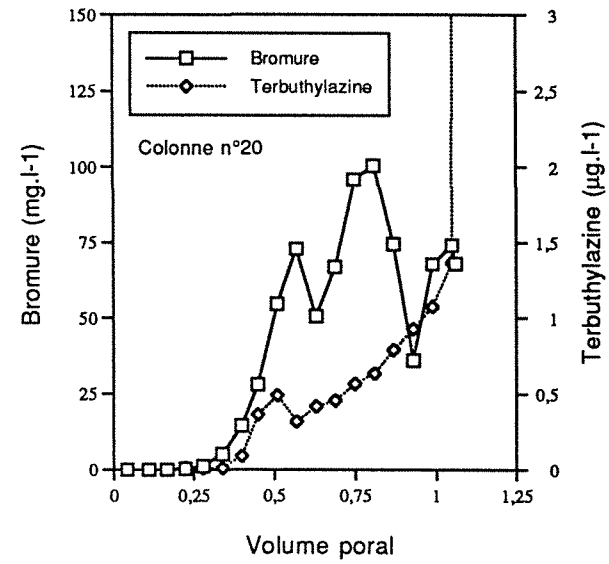


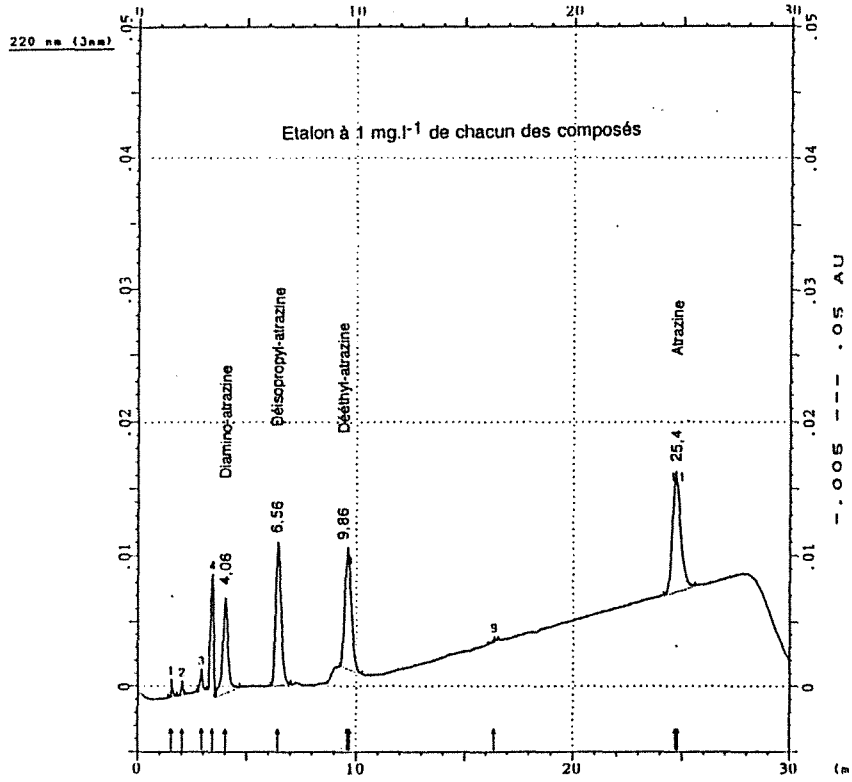



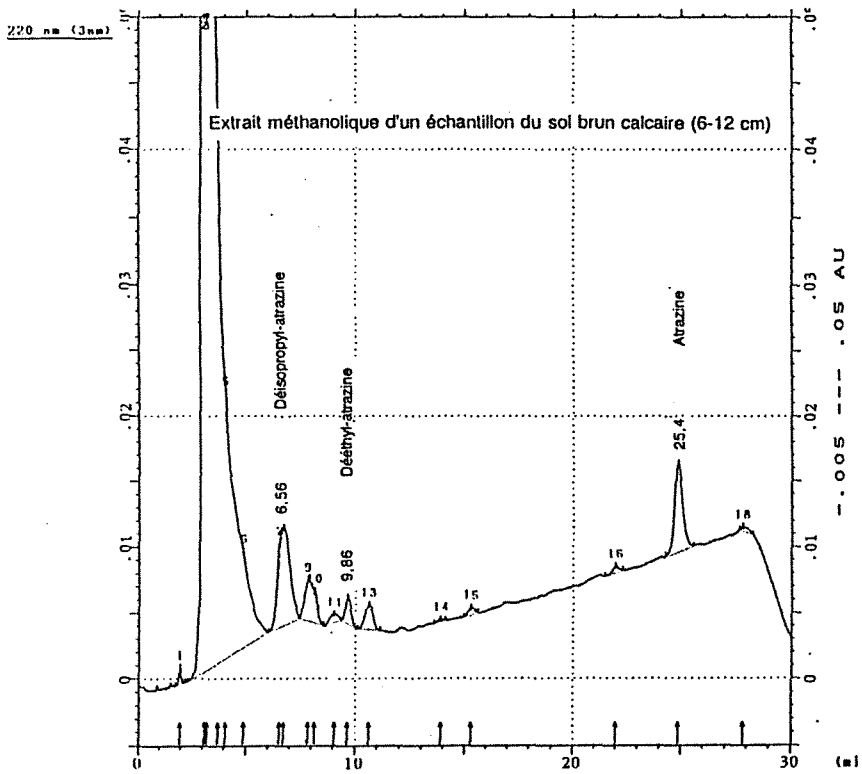



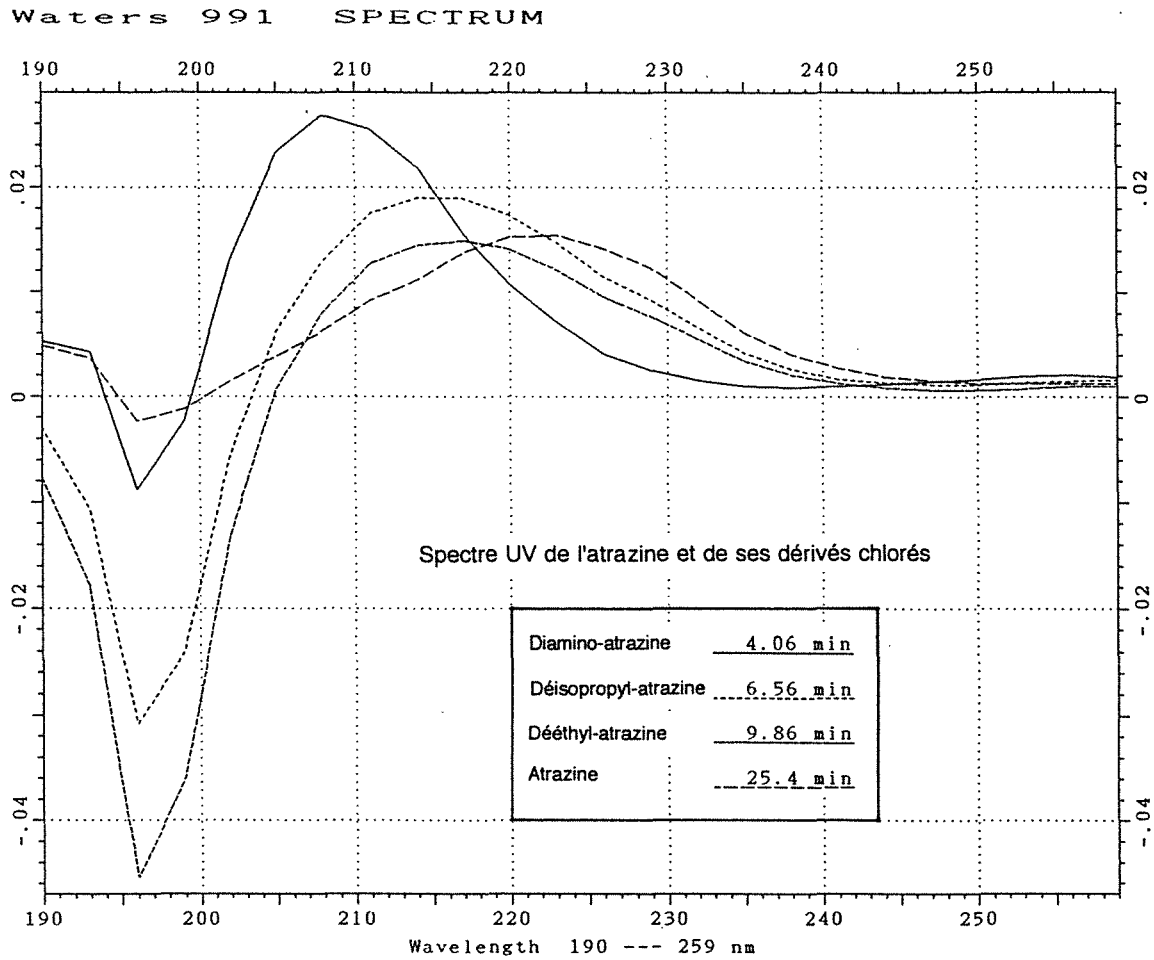
| | L1 | | L2 | | C1 | | C2 | | C3 | | C4 | | M1 | | M2 | | M4 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Dates de prélèvements | Volumes (ml) | Br- mg/l | Volumes (ml) | Br- mg/l | Volumes (ml) | Br- mg/l | Volumes (ml) | Br- mg/l | Volumes (ml) | Br- mg/l | Volumes (ml) | Br- mg/l | Volumes (ml) | Br- mg/l | Volumes (ml) | Br- mg/l | Volumes (ml) | Br- mg/l |
| 01/07/1992 | 0 | | 0 | | 0 | | 0 | | 0 | | 0 | | 0 | | 0 | | 0 | |
| 27/07/1992 | 0 | | 14 | *0.17* | 0 | | 0 | | 26 | *0.00* | 19 | *0.00* | 0 | | 6 | *0.00* | 0 | |
| 11/08/1992 | 4 | *0.00* | 6 | *0.00* | 0 | | 4 | *0.00* | 4 | *0.00* | 6 | *0.00* | 0 | | 3 | *0.00* | 4 | *0.00* |
| 11/09/1992 | 0 | | 21 | *0.10* | 20 | *0.00* | 38 | *0.00* | 52 | *0.00* | 44 | *0.00* | 0 | | 32 | *0.00* | 41 | *0.00* |
| 28/09/1992 | 8 | *0.00* | 53 | *0.13* | 44 | *0.00* | 43 | *0.00* | 66 | *0.00* | 63 | *0.00* | 44 | *0.00* | 79 | *0.00* | 69 | *0.00* |
| 05/10/1992 | 11 | *0.00* | 90 | *0.11* | 84 | *0.00* | 23 | *0.00* | 51 | *0.00* | 79 | *0.00* | 34 | *0.00* | 46 | *0.00* | 46 | *0.10* |
| 13/10/1992 | 16 | *0.16* | 47 | *0.22* | 32 | *0.00* | 0 | *0.00* | 74 | *0.00* | 45 | *0.00* | 150 | *0.14* | 242 | *0.09* | 156 | *0.12* |
| 02/11/1992 | 39 | *0.18* | 166 | *0.22* | 75 | *0.00* | 82 | *0.00* | 113 | *0.00* | 259 | *0.00* | 180 | *0.24* | 134 | *0.29* | 185 | *0.16* |
| 12/11/1992 | 27 | *0.25* | 123 | *0.22* | 136 | *0.09* | 46 | *0.09* | 90 | *0.00* | 144 | *0.08* | 123 | *0.37* | 185 | **0.62** | 168 | *0.35* |
| 16/11/1992 | 0 | | 91 | *0.20* | 150 | *0.11* | 73 | *0.09* | 53 | *0.07* | 170 | *0.08* | 117 | **0.53** | 299 | **0.68** | 269 | **0.58** |
| 21/11/1992 | 27 | *0.26* | 125 | *0.16* | 196 | *0.10* | 190 | *0.00* | 56 | *0.07* | 284 | *0.00* | 319 | **0.56** | 171 | *0.29* | 160 | *0.43* |
| 30/11/1992 | 18 | *0.36* | 225 | *0.16* | 103 | *0.07* | 29 | *0.00* | 500 | *0.00* | 161 | *0.00* | 281 | *0.22* | 354 | *0.00* | 326 | *0.13* |
| 07/12/1992 | 21 | *0.28* | 99 | *0.12* | 153 | *0.00* | 138 | *0.00* | 119 | *0.00* | 341 | *0.00* | 33 | *0.21* | 51 | *0.00* | 38 | *0.09* |
| 14/12/1992 | 13 | *0.30* | 93 | *0.10* | 10 | *0.00* | 0 | | 118 | *0.00* | 44 | *0.00* | 28 | *0.13* | 34 | *0.00* | 25 | *0.00* |
| 21/12/1992 | 15 | *0.30* | 35 | *0.12* | 0 | | 0 | | 110 | *0.00* | 30 | *0.00* | 274 | *0.00* | 337 | *0.00* | 274 | *0.00* |
| 14/01/1993 | 49 | *0.32* | 70 | *0.08* | 25 | *0.00* | 76 | *0.00* | 294 | *0.00* | 312 | *0.00* | 45 | *0.00* | 60 | *0.00* | 54 | *0.00* |
| 25/01/1993 | 0 | | 66 | *0.13* | 29 | *0.00* | 10 | *0.00* | 154 | *0.00* | 61 | *0.00* | 15 | *0.00* | 26 | *0.00* | 22 | *0.00* |
| 01/02/1993 | 15 | *0.26* | 64 | *0.07* | 6 | *0.00* | 0 | | 64 | *0.00* | 15 | *0.00* | 0 | | 0 | | 0 | |
| 08/02/1993 | 8 | *0.28* | 54 | *0.06* | 0 | | 0 | | 0 | | 0 | | 0 | | 0 | | 0 | |
| 22/02/1993 | 0 | | 0 | | 0 | | 0 | | 0 | | 0 | | 50 | *0.00* | 73 | *0.00* | 63 | *0.00* |
| 08/03/1993 | 32 | *0.33* | 73 | *0.07* | 0 | | 16 | *0.00* | 86 | *0.00* | 84 | *0.00* | 0 | | 0 | | 0 | |
| 27/03/1993 | 0 | | 0 | | 0 | | 0 | | 0 | | 0 | | 0 | | 36 | *0.00* | 46 | *0.00* |
| 20/04/1993 | 16 | *0.21* | 24 | *0.06* | 12 | *0.00* | 11 | *0.00* | 71 | *0.00* | 105 | *0.00* | 213 | *0.00* | 287 | *0.00* | 255 | *0.00* |
| 03/05/1993 | 15 | *0.25* | 129 | *0.05* | 223 | *0.00* | 67 | *0.00* | 268 | *0.00* | 336 | *0.00* | 0 | | 5 | *0.00* | 4 | *0.00* |

Les valeurs en italique sont inférieures au seuil de détection de l'HPIC.

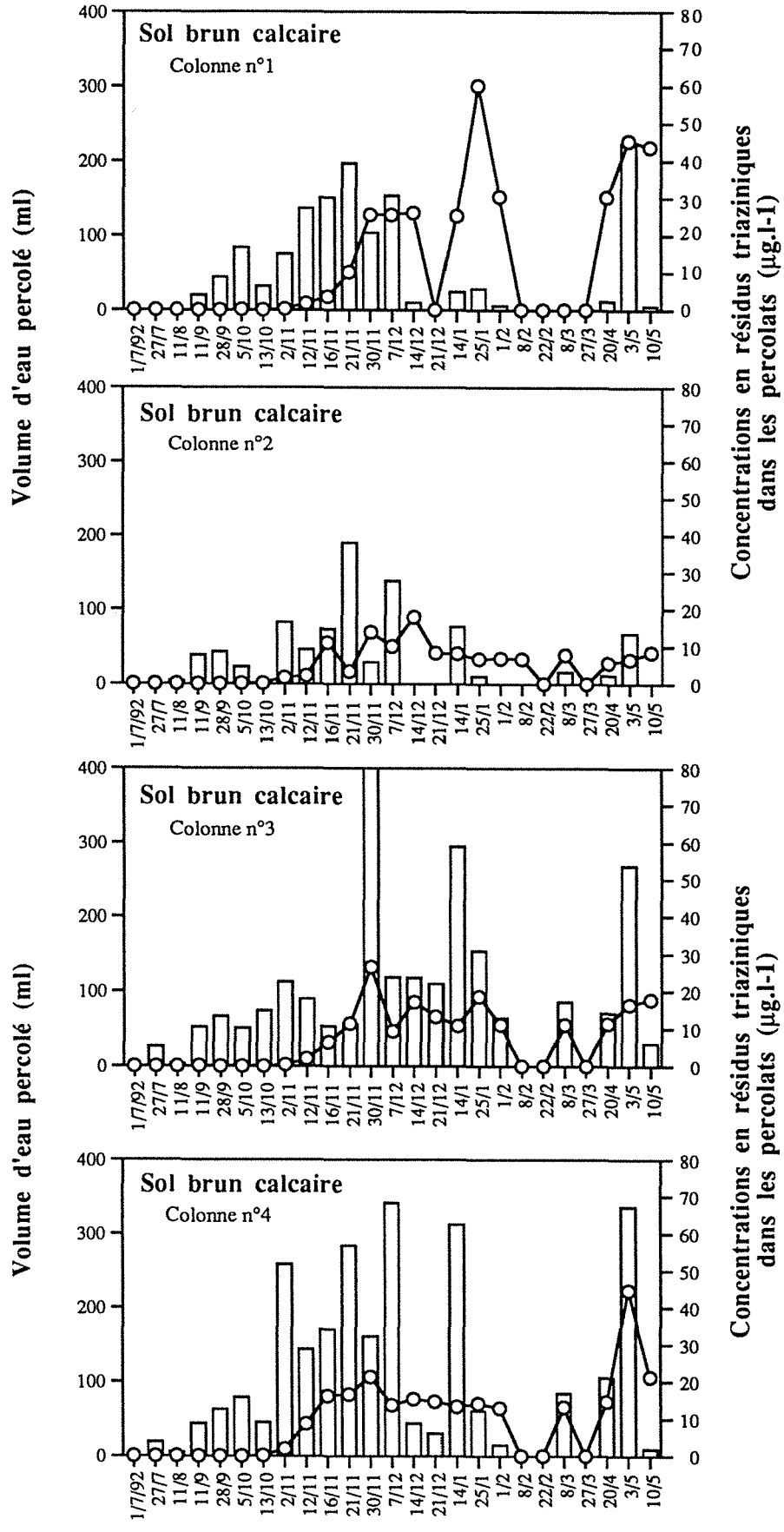
**Annexe 6** : Chromatogrammes du dosage de l'atrazine et de ses dérivés chlorés en HPLC.

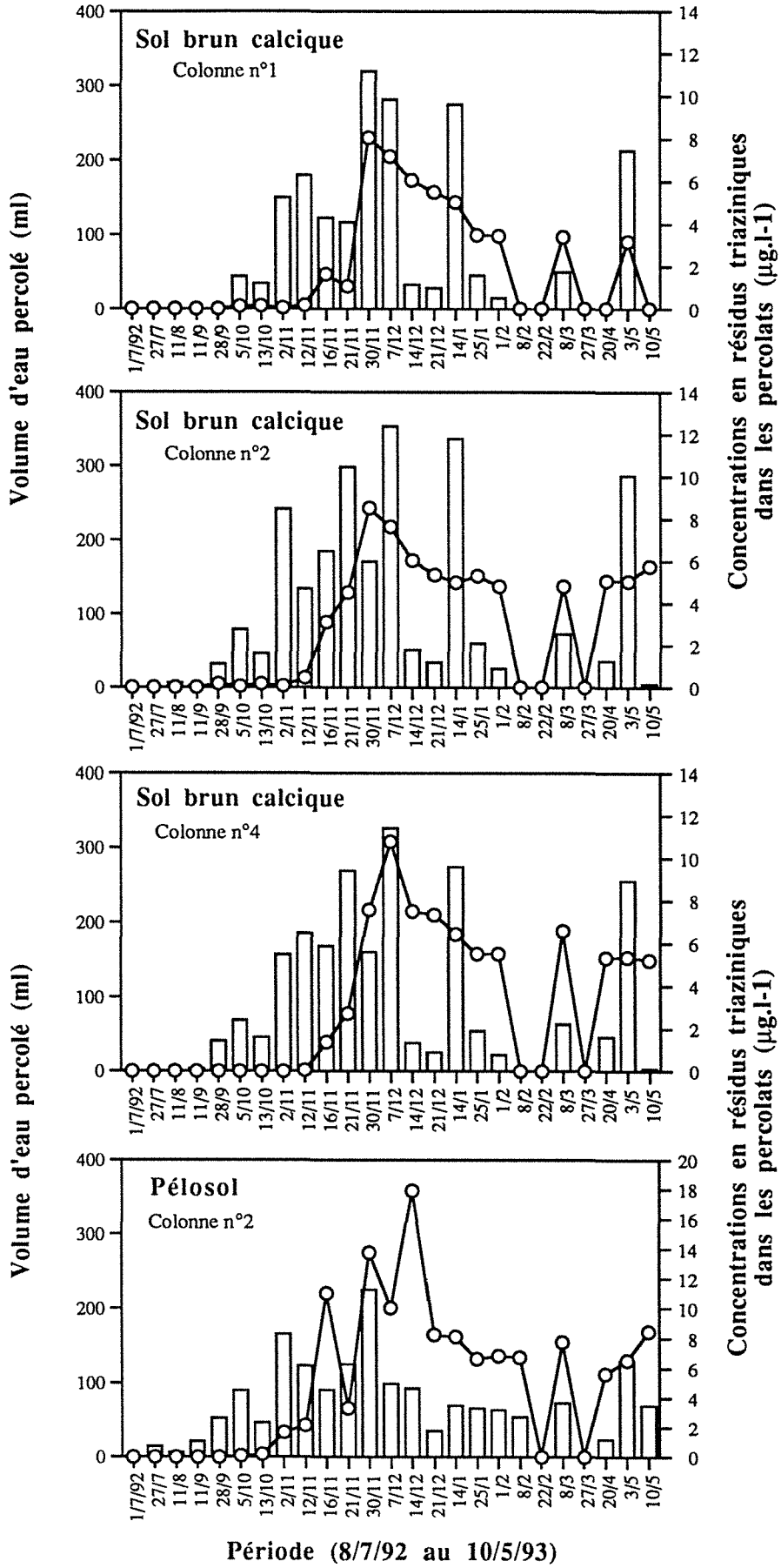



Waters 991 SPECTRUM
190
200
210
220
230
240
250
.02
0
-.02
-.04
Spectre UV de l'atrazine et de ses dérivés chlorés
Diamino-atrazine 4.06 min
Déisopropyl-atrazine 6.56 min
Déethyl-atrazine 9.86 min
Atrazine 25.4 min
Wavelength 190 --- 259 nm

**Annexe 7** : Volume d'eau percolé et concentration en résidus s-triziniques (-o-) dans les percolats des lysimètres pendant la période du 8/7/92 au 10/5/93 dans le sol calcaire, le sol brun calcique et le pélosol.




Sol brun calcique
Colonne n°1
Sol brun calcique
Colonne n°2
Sol brun calcique
Colonne n°4
Pélosol
Colonne n°2
Volume d'eau percolé (ml)
Concentrations en résidus triaziniques dans les percolats (µg.l-1)
Période (8/7/92 au 10/5/93)
1/7/92
27/7
11/8
11/9
28/9
5/10
13/10
2/11
12/11
16/11
21/11
30/11
7/12
14/12
21/12
14/1
25/1
1/2
8/2
22/2
8/3
27/3
20/4
3/5
10/5

Annexe7

**Annexe 8** : Bilan de la radioactivité triazinique dosée par combustion et extractible dans les différentes couches de sol.

| Sol<br>n° colonne | radioactivité dosée par combustion | radioactivité extractible<br>(% de la radioactivité appliquée) | radioactivité non extractible |
|---|---|---|---|
| **Sol brun calcique n°1** | | | |
| 0-6 cm | 38,09 | 13,2 | 24,89 |
| 6-12 cm | 15,04 | 7,74 | 7,3 |
| 12-18 cm | 6,53 | 4,37 | 2,16 |
| 18-24 cm | 5,8 | 2,33 | 3,47 |
| 24-30 cm | 0,92 | 0,8 | 0,12 |
| 30-36 cm | 4,1 | 0,27 | 3,83 |
| 36-42 cm | 1,44 | 0,16 | 1,28 |
| 42-48 cm | 1 | 0,11 | 0,89 |
| 48-54 cm | 0,7 | 0,06 | 0,64 |
| 54-60 cm | 0,3 | 0,04 | 0,26 |
| **Total** | **73,92** | **29,08** | **44,84** |
| **$C^{14}$ dosé dans les eaux de percolation*** | **0,69** | | |
| **n°2** | | | |
| 0-6 cm | 48,03 | 12,59 | 35,44 |
| 6-12 cm | 10,27 | 6,3 | 3,97 |
| 12-18 cm | 7,37 | 5,06 | 2,31 |
| 18-24 cm | 5,46 | 3,95 | 1,51 |
| 24-30 cm | 2,64 | 2,01 | 0,63 |
| 30-36 cm | 0,82 | 0,6 | 0,22 |
| 36-42 cm | 0,82 | 0,28 | 0,54 |
| 42-48 cm | 0,57 | 0,11 | 0,46 |
| 48-54 cm | 0,57 | 0,12 | 0,45 |
| 54-60 cm | 0,19 | 0,03 | 0,16 |
| **Total** | **76,74** | **31,05** | **45,69** |
| **$C^{14}$ dosé dans les eaux de percolation*** | **0,96** | | |
| **n°4** | | | |
| 0-6 cm | 49,29 | 14,81 | 34,48 |
| 6-12 cm | 11,14 | 7,09 | 4,05 |
| 12-18 cm | 9,14 | 5,57 | 3,57 |
| 18-24 cm | 6,53 | 3,32 | 3,21 |
| 24-30 cm | 1,52 | 1,14 | 0,38 |
| 30-36 cm | 1,17 | 0,38 | 0,79 |
| 36-42 cm | 0,66 | 0,16 | 0,5 |
| 42-48 cm | 0,5 | 0,09 | 0,41 |
| 48-54 cm | 0,2 | 0,08 | 0,12 |
| **Total** | **80,15** | **32,64** | **47,51** |
| **$C^{14}$ dosé dans les eaux de percolation*** | **0,93** | | |
| **Sol brun calcaire n°1** | | | |
| 0-6 cm | 40,56 | 8,59 | 31,97 |
| 6-12 cm | 11,6 | 5,95 | 5,65 |
| 12-18 cm | 6,46 | 7,15 | - |
| 18-24 cm | 12,97 | 6,21 | 6,76 |
| 24-30 cm | 5,83 | 4,25 | 1,58 |
| 30-36 cm | 3,64 | 2,79 | 0,85 |
| 36-42 cm | 4,21 | 2,08 | 2,13 |

* En pourcentage de la radioactivité appliquée

| | | | |
|---|---|---|---|
| 42-48 cm | 2,35 | 1,6 | 0,75 |
| 48-54 cm | 1,76 | 1,1 | 0,66 |
| 54-60 cm | 1,62 | 1,05 | 0,57 |
| **Total** | **90,91** | **40,77** | **50,92** |
| **$C^{14}$ dosé dans les eaux de percolation*** | **2,03** | | |
| | | | |
| **n°2** | | | |
| 0-6 cm | 37,46 | 7,33 | 30,13 |
| 6-12 cm | 13,81 | 6,76 | 7,05 |
| 12-18 cm | 9,68 | 5,55 | 4,13 |
| 18-24 cm | 7,68 | 4,7 | 2,98 |
| 24-30 cm | 7,28 | 3,23 | 4,05 |
| 30-36 cm | 4,32 | 3,09 | 1,23 |
| 36-42 cm | 4,15 | 2,81 | 1,34 |
| 42-48 cm | 3,25 | 2,35 | 0,9 |
| 48-54 cm | 2,14 | 1,61 | 0,53 |
| 54-60 cm | 1,5 | 0,97 | 0,53 |
| **Total** | **91,27** | **38,4** | **52,87** |
| **$C^{14}$ dosé dans les eaux de percolation*** | **1,52** | | |
| | | | |
| **n°3** | | | |
| 0-6 cm | 36,42 | 6,76 | 29,66 |
| 6-12 cm | 11,19 | 5,92 | 5,27 |
| 12-18 cm | 9,02 | 5,72 | 3,3 |
| 18-24 cm | 4,11 | 4,96 | - |
| 24-30 cm | 5,05 | 3,4 | 1,65 |
| 30-36 cm | 3,36 | 1,85 | 1,51 |
| 36-42 cm | 2,26 | 1,23 | 1,03 |
| 42-48 cm | 1,33 | 0,81 | 0,52 |
| 48-54 cm | 0,78 | 0,45 | 0,33 |
| **Total** | **73,52** | **31,1** | **43,27** |
| **$C^{14}$ dosé dans les eaux de percolation*** | **2,89** | | |
| | | | |
| **n°4** | | | |
| 0-6 cm | 39,72 | 7,88 | 31,84 |
| 6-12 cm | 11,97 | 5,74 | 6,23 |
| 12-18 cm | 9,35 | 7,07 | 2,28 |
| 18-24 cm | 12,07 | 5,34 | 6,73 |
| 24-30 cm | 6,02 | 4,33 | 1,69 |
| 30-36 cm | 4,03 | 2,98 | 1,05 |
| 36-42 cm | 4,14 | 2 | 2,14 |
| 42-48 cm | 1,79 | 1,35 | 0,44 |
| 48-54 cm | 1,63 | 1,2 | 0,43 |
| 54-60 cm | 0,68 | 0,37 | 0,31 |
| **Total** | **91,4** | **38,26** | **53,14** |
| **$C^{14}$ dosé dans les eaux de percolation*** | **3,70** | | |
| | | | |
| **Pélosol** | | | |
| **n°1** | | | |
| | | | |
| 0-6 cm | 64,79 | 22,99 | 41,80 |
| 6-12 cm | 11,70 | 7,70 | 4,00 |
| 12-18 cm | 1,58 | 1,08 | 0,50 |
| 18-24 cm | 0,50 | 0,28 | 0,22 |
| 24-30 cm | 1,53 | 0,14 | 1,39 |
| 30-36 cm | 1,24 | 0,12 | 1,12 |
| 36-42 cm | 1,18 | 0,08 | 1,10 |
| 42-48 cm | 0,80 | 0,02 | 0,78 |

* En pourcentage de la radioactivité appliquée

| | | | |
|---|---|---|---|
| 48-54 cm | 0,70 | 0,00 | 0,70 |
| 54-60 cm | 0,60 | 0,00 | 0,60 |
| **Total** | **84,62** | **32,41** | **52,21** |
| **$C^{14}$ dosé dans les eaux de percolation*** | **0,00** | | |
| | | | |
| **n°2** | | | |
| 0-6 cm | 39,69 | 11,36 | 28,33 |
| 6-12 cm | 10,32 | 6,27 | 4,05 |
| 12-18 cm | 9,06 | 5,79 | 3,27 |
| 18-24 cm | 4,38 | 3,13 | 1,25 |
| 24-30 cm | 1,81 | 1,05 | 0,76 |
| 30-36 cm | 0,59 | 0,35 | 0,24 |
| 36-42 cm | 1,69 | 0,25 | 1,44 |
| 42-48 cm | 0,55 | 0,13 | 0,42 |
| 48-54 cm | 0,82 | 0,08 | 0,74 |
| 54-60 cm | 0,57 | 0,1 | 0,47 |
| **Total** | **69,48** | **28,51** | **40,97** |
| **$C^{14}$ dosé dans les eaux de percolation*** | **1,06** | | |

* En pourcentage de la radioactivité appliquée

**Annexe 9** : Pourcentage des résidus triaziniques extraits dans les couches de sol (en % des résidus extractibles du niveau).

| Sol<br>n° colonne | atrazine | dééthyl-atrazine | déisopropyl-atrazine | diamino-atrazine | non identifiés |
|---|---|---|---|---|---|
| | (% résidus extractibles du niveau) | | | | |
| **Sol brun calcique** | | | | | |
| **n°1** | | | | | |
| 0-6 cm | 73,30 | 7,69 | 11,58 | nd (1) | 7,42 |
| 6-12 cm | 62,87 | 13,79 | 20,00 | nd | 3,34 |
| 12-18 cm | 45,63 | 20,67 | 17,03 | nd | 16,67 |
| 18-24 cm | 49,90 | 28,34 | 29,15 | nd | 0,00 |
| 24-30 cm | 108,71 | nd | nd | nd | 0,00 |
| 30-36 cm | 72,83 | nd | nd | nd | 27,17 |
| 36-42 cm | nd | nd | nd | nd | - |
| 42-48 cm | nd | nd | nd | nd | - |
| 48-54 cm | nd | nd | nd | nd | - |
| 54-60 cm | nd | nd | nd | nd | - |
| **n°2** | | | | | |
| 0-6 cm | 74,58 | 6,25 | 9,66 | nd | 9,50 |
| 6-12 cm | 36,02 | 8,10 | 9,54 | nd | 46,34 |
| 12-18 cm | 42,32 | 19,11 | 10,29 | nd | 28,28 |
| 18-24 cm | 43,53 | 31,12 | 17,35 | nd | 8,00 |
| 24-30 cm | 26,15 | 30,21 | nd | nd | 43,64 |
| 30-36 cm | nd | nd | nd | nd | - |
| 36-42 cm | nd | nd | nd | nd | - |
| 42-48 cm | nd | nd | nd | nd | - |
| 48-54 cm | nd | nd | nd | nd | - |
| 54-60 cm | nd | nd | nd | nd | - |
| **n°4** | | | | | |
| 0-6 cm | 76,37 | 6,12 | 7,23 | nd | 10,28 |
| 6-12 cm | 68,46 | 23,68 | 16,22 | nd | 0,00 |
| 12-18 cm | 54,60 | 28,55 | 14,57 | 2,59 | 0,00 |
| 18-24 cm | 22,06 | 27,87 | 12,25 | nd | 37,82 |
| 24-30 cm | 17,24 | 3,83 | nd | nd | 78,93 |
| 30-36 cm | nd | nd | nd | nd | - |
| 36-42 cm | nd | nd | nd | nd | - |
| 42-48 cm | nd | nd | nd | nd | - |
| 48-54 cm | nd | nd | nd | nd | - |
| **Sol brun calcaire** | | | | | |
| **n°1** | | | | | |
| 0-6 cm | 58,06 | 5,23 | 8,23 | nd | 28,48 |
| 6-12 cm | 32,60 | 10,79 | 14,01 | nd | 42,60 |
| 12-18 cm | 25,22 | 13,03 | 12,69 | 1,78 | 47,28 |
| 18-24 cm | 9,50 | 9,45 | 6,64 | 4,13 | 70,27 |
| 24-30 cm | 14,31 | 15,50 | 7,40 | 8,55 | 54,24 |
| 30-36 cm | 16,02 | 16,76 | nd | nd | 67,22 |
| 36-42 cm | 16,20 | 19,15 | nd | nd | 64,65 |
| 42-48 cm | nd | 12,51 | nd | nd | 87,49 |
| 48-54 cm | nd | nd | nd | nd | - |
| 54-60 cm | nd | nd | nd | nd | - |
| **n°2** | | | | | |
| 0-6 cm | 45,50 | 2,37 | 4,82 | nd | 47,31 |
| 6-12 cm | 25,03 | 3,19 | nd | nd | 71,78 |
| 12-18 cm | 14,72 | 12,85 | 11,64 | nd | 60,79 |
| 18-24 cm | 8,20 | 10,82 | 6,06 | nd | 74,92 |

(1) nd : non détectable (valeur inférieure au seuil de détection de l'HPLC).

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 24-30 cm | 7,20 | 9,44 | 7,76 | nd (1) | 75,61 |
| 30-36 cm | 9,99 | 9,94 | 5,92 | nd | 74,15 |
| 36-42 cm | 12,33 | 13,61 | 10,20 | nd | 63,87 |
| 42-48 cm | 9,15 | 15,48 | 9,55 | nd | 65,82 |
| 48-54 cm | 3,95 | 19,30 | 12,50 | nd | 64,25 |
| 54-60 cm | nd | 12,12 | 14,39 | nd | 73,49 |
| **n°3** | | | | | |
| 0-6 cm | 53,21 | 5,40 | 9,27 | nd | 32,12 |
| 6-12 cm | 25,61 | 7,11 | 12,50 | 6,93 | 47,85 |
| 12-18 cm | 16,12 | 12,59 | 13,07 | 2,66 | 55,55 |
| 18-24 cm | 13,77 | 14,33 | 8,93 | 5,78 | 57,18 |
| 24-30 cm | 11,95 | 9,76 | 7,73 | nd | 70,56 |
| 30-36 cm | 13,96 | 19,41 | nd | nd | 66,63 |
| 36-42 cm | 12,48 | 28,21 | nd | nd | 59,31 |
| 42-48 cm | 0,00 | 23,51 | 24,29 | nd | 52,20 |
| 48-54 cm | 0,00 | nd | nd | nd | - |
| **n°4** | | | | | |
| 0-6 cm | 51,34 | 5,15 | 8,02 | nd | 35,49 |
| 6-12 cm | 31,38 | 11,54 | 13,02 | nd | 44,06 |
| 12-18 cm | 18,48 | 13,07 | 12,73 | 7,06 | 48,66 |
| 18-24 cm | 13,48 | 12,84 | 7,89 | nd | 65,78 |
| 24-30 cm | 12,72 | 14,83 | 8,66 | 6,05 | 57,75 |
| 30-36 cm | 13,25 | 16,12 | 6,60 | nd | 64,03 |
| 36-42 cm | 19,02 | 30,36 | nd | nd | 50,62 |
| 42-48 cm | 15,29 | 20,72 | 16,53 | nd | 47,45 |
| 48-54 cm | nd | 16,65 | nd | nd | 83,35 |
| 54-60 cm | nd | nd | nd | nd | - |
| **Pélosol** | | | | | |
| **n°2** | | | | | |
| 0-6 cm | 65,57 | 7,44 | 12,54 | nd | 14,46 |
| 6-12 cm | 44,73 | 14,28 | 23,27 | nd | 17,73 |
| 12-18 cm | 38,86 | 22,02 | 20,26 | 2,44 | 16,42 |
| 18-24 cm | 23,10 | 17,74 | 25,49 | nd | 33,68 |
| 24-30 cm | 51,13 | nd | nd | nd | 48,87 |
| 30-36 cm | 30,71 | nd | nd | nd | 69,29 |
| 36-42 cm | nd | nd | nd | nd | - |
| 42-48 cm | nd | nd | nd | nd | - |
| 48-54 cm | nd | nd | nd | nd | - |
| 54-60 cm | nd | nd | nd | nd | - |

(1) nd : non détectable (valeur inférieure au seuil de détection de l'HPLC).

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

# AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

BIU NANCY
Service Commun de Documentation
INPL
2, avenue de la Forêt de Haye - B.P. 3
54501 VANDOEUVRE Cédex FRANCE

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
**Monsieur COSTE, Professeur, Université de Perpignan,**
**Monsieur MOUVET, Professeur, BRGM Orléans.**

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Mademoiselle DOUSSET Sylvie**

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :
**"Evaluation des potentialités de lessivage de la terbuthylazine et de l'atrazine dans trois sols de la région centre"**

en vue de l'obtention du titre de :

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

Spécialité : **"SCIENCES AGRONOMIQUES"**

Fait à Vandoeuvre le, **10 Février 1994**
Le Président de l'I.N.P.L.,
M. LUCIUS

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE NANCY

TEL. 33/83.59.59.59
FAX. 33/83.59.59.55