



Etudes comparées du devenir de l'atrazine et l'isoproturon dans des sols de zones tampon : influence des conditions d'oxydo-réduction sur la dissipation

M.P Charnay, S. Koçak, I. Madrigal, Pierre Benoit, H. Jean-Jacques,
Veronique V. Etievant

► To cite this version:

M.P Charnay, S. Koçak, I. Madrigal, Pierre Benoit, H. Jean-Jacques, et al.. Etudes comparées du devenir de l'atrazine et l'isoproturon dans des sols de zones tampon : influence des conditions d'oxydo-réduction sur la dissipation. 31. Congrès du Groupe Français des Pesticides, May 2001, Lyon, France. hal-02761400

HAL Id: hal-02761400

<https://hal.inrae.fr/hal-02761400>

Submitted on 4 Jun 2020

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.

Etudes comparées du devenir de l'atrazine et l'isoproturon dans des sols de zones tampon : influence des conditions d'oxydo-réduction sur la dissipation

Compared studies of atrazine and isoproturon behavior in buffer zones : influence of redox conditions on dissipation

M.-P. Charnay, S. Koçak, I. Madrigal, P. Benoit, H. Jean-Jacques, V. Etievant
UMR I.N.R.A. - I.N.A.-PG, Unité Environnement et Grandes Cultures, BP 01,
78850 Thiverval – Grignon
Tél 01 30 81 54 06 Fax 01 30 81 53 96 email : charnay@grignon.inra.fr

Résumé : Pour évaluer le rôle que peuvent jouer certaines zones tampons (zones humides, bandes enherbées...) dans la dissipation des produits phytosanitaires, il est primordial de quantifier les phénomènes de rétention, de biodégradation et d'accumulation. Les conditions d'oxydo-réduction régnant dans les sols et leurs variations saisonnières liées au fonctionnement hydrologique sont des paramètres importants à prendre en compte pour évaluer le comportement des produits phytosanitaires atteignant ces zones d'interface. Une approche expérimentale a été mise en œuvre sur plusieurs dispositifs pour caractériser au laboratoire l'influence des conditions d'oxydo-réduction sur le comportement de deux herbicides marqués au carbone 14: l'atrazine et l'isoproturon dans des échantillons de sol. Les résultats des incubations sol-herbicides montrent que non seulement les conditions d'oxydoréduction ainsi que les conditions pédologiques influencent la rétention et la dégradation des pesticides. Quant au degré de transformation des molécules en conditions anaérobies, il est variable selon la nature et la structure des molécules. Toutefois, la minéralisation complète de ces polluants est souvent très faible, voire inexistante alors qu'elle est souvent plus importante en conditions oxydantes. La dégradation modifie la structure et la nature chimique de la molécule initiale et donc sa stabilisation ultérieure dans le sol.

Abstract : For an evaluation of the role of buffer zones like wetlands, grassed buffer strips in dissipation of pesticides, it is important to quantify sorption, biodegradation and accumulation phenomenon. Redox conditions in soil and their seasonal variations linked to the hydrology, are important parameters to evaluate the behaviour of pesticides in these interface zones. An experimental laboratory approach was conducted to characterize the influence of redox conditions on sorption and degradation of atrazine and isoproturon ¹⁴C labelled in different soil samples. Incubations of soil-herbicides show that redox and pedological conditions influence their sorption and their biodegradation. This study shows that soil buffer zone microflora may be effective at least to reduce pesticide contamination. In anaerobic conditions, the soil microflora degraded the two tested pesticide without complete mineralization. Biodegradation modify the initial structure of the molecule and consequently its stabilisation in soil.

Mots Clés : atrazine, isoproturon, rétention, dégradation, oxydo-réduction

Keywords : atrazine, isoproturon, sorption, degradation, redox conditions

Introduction

La mise en place de zones tampons fait partie des solutions proposées pour lutter contre les pollutions d'origine agricole. Les zones tampons sont des zones d'interface entre les parcelles agricoles et les eaux de surface opérant à l'échelle du versant comme des zones de rupture des transferts et pouvant jouer un rôle déterminant dans le contrôle et l'atténuation des impacts environnementaux de nombreux polluants.

Concernant la protection des eaux contre les pollutions par les produits phytosanitaires, ce sont jusqu'à présent les dispositifs enherbés qui ont été les plus étudiés (Gril et al., 1997). Les travaux menés jusqu'à présent montrent que l'enherbement des sols limite efficacement le transfert de pesticides par ruissellement d'une part (Réal et al., 1997; Patty et al., 1997; Lecomte et al., 1997; Mersie et al., 1999a;) et contribue d'autre part à augmenter les potentialités d'adsorption et de dégradation de certains pesticides (Mersie et al., 1999b; Benoit et al., 1999; 2000). Depuis longtemps des zones d'interface " naturelles " telles que zones humides, prairies, haies, ripisylves, jouent ce rôle tampon sans que l'on connaisse toujours bien leur efficacité dans le contrôle des pollutions. Parmi ces zones d'interface, les zones humides présentent un intérêt particulier : proches de l'exutoire, elles servent souvent de réceptacles aux eaux de ruissellement issues de l'ensemble du bassin versant. Situées le plus souvent dans les zones de fonds de vallées, elles peuvent aussi avoir des connexions avec les nappes de versant collectant les eaux de lixiviation issues des parcelles agricoles.

En raison des phénomènes microbiologiques susceptibles de se dérouler aussi bien dans les sols des bandes enherbées ou des zones humides, ces zones d'interfaces présentent un intérêt environnemental évident. Si une dégradation complète des pesticides constitue une véritable dépollution, en revanche la formation de produits de dégradations liés à leurs transformations incomplètes peut provoquer une aggravation de la pollution. L'accumulation de pesticides incorporés dans la matière organique ou retenus par les constituants minéraux des sols peut également constituer une voie de dépollution en raison de la disparition des molécules dans les eaux. Cependant cette rétention peut être que temporaire et donner lieu à des entraînements des métabolites des polluants vers les nappes.

Un projet de recherche associant plusieurs unités INRA, CEMAGERF et CNRS, (Moussa et al., 2001) a débuté en 2000 dans le but de progresser dans la compréhension et la quantification des phénomènes responsables de la dissipation des pesticides, dans des conditions naturelles. Dans ce cadre, des expérimentations sont réalisées en conditions contrôlées de laboratoire avec des

échantillons de sol prélevés sur différents sites français en se plaçant dans des conditions représentatives de celles du terrain.

L'objectif de ce travail est donc de déterminer le potentiel épurateur de ces sols vis-à-vis de deux herbicides (atrazine et isoproturon). L'épuration des eaux vis-à-vis des pesticides pouvant être le fait de leur rétention sur les constituants du sol et/ou de leur dégradation il est important de pouvoir identifier chacun des phénomènes à l'origine de la dissipation des produits phytosanitaires. Aussi, la démarche adoptée est de caractériser la rétention de ces deux molécules sur ces sols, puis de déterminer leurs cinétiques de dégradation dans des conditions oxydantes ou réductrices.

Matériels et méthodes

1. Les sols utilisés

Les zones humides concernées par cette étude sont localisées à Grignon (78) et à Naizin (56) tandis que la bande enherbée étudiée est implantée à La Jaillière (44). A titre de comparaison un sol d'une parcelle cultivée en monoculture de maïs (Grignon, 78) et traité régulièrement depuis 1962 avec l'atrazine a également été utilisé dans les expérimentations de dégradation.

Les caractéristiques physico-chimiques des différents sols ont été déterminées par le laboratoire d'analyse des sols de l'INRA d'Arras (Tableau 1).

Sol	Argiles	Limons	Sables	Carbone organique g kg ⁻¹	Azote organique	pH eau
Zone Humide Naizin (30-60 cm)	208	679	113	14	1	5,6
Zone Humide Grignon (10-20cm)	269	205	145	25,9	3	7,9
Parcelle cultivée Grignon (0-30cm)	253	623	91	11,5	1,2	8,2
Bande Enherbée (30-60 cm) La Jaillière	255	348	397	10,9	1,3	6,5

Tableau n° 1 : Granulométries et caractéristiques physico-chimiques des sols étudiés

2. Les molécules

Le tableau 2 donne les principales caractéristiques physico-chimiques des molécules utilisées.

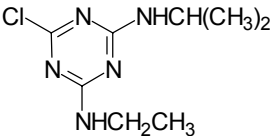
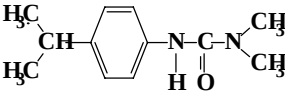
Nom	Formule	Masse molaire (g mole ⁻¹)	Solubilité dans l'eau à 20°C (mg l ⁻¹)	Constante de Henry
Atrazine		215,7	33	2,5 10 ⁻⁷
Isoproturon		206,3	65	9,5.10 ⁻⁶

Tableau n° 2 : Principales caractéristiques physico-chimiques des molécules étudiées (Tomlin, *The Pesticide manual*, 1996)

L'atrazine (6-chloro-2-éthylamino-4-isopropyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine) est un herbicide appartenant à la famille des s-triazines. Il agit par systémie comme inhibiteur de la photosynthèse.

L'isoproturon (3-(4-isopropylphényl)-1, 1-diméthylurée) est un herbicide sélectif systémique couramment utilisé en pré et post levée pour le contrôle des graminées annuelles sur cultures de céréales de printemps et d'hiver.

L'atrazine et l'isoproturon sont utilisées sous forme uniformément marquée au carbone 14 sur respectivement les noyaux triazinique ou benzénique. La pureté radiochimique des produits est supérieure à 97% et leurs activités spécifiques sont respectivement de 777 MBq mmol⁻¹ et de 2627 MBq mmol⁻¹.

3. Caractérisation de l'adsorption des pesticides

Des suspensions de sol dans un rapport solide/liquide 1/5 sont préparées dans du CaCl₂ à 10⁻² M. L'homogénéisation des suspensions sous atmosphère inerte et flux d'¹⁴N₂ permet d'établir des conditions réductrices. Les conditions oxydées sont obtenues en préparant les suspensions à l'air libre. Dix millilitres de chaque suspension sont répartis dans des tubes à centrifuger contenant les herbicides marqués au ¹⁴C à des concentrations initiales comprises entre 0,1 et 5 mg/l (activités entre 300 et 3000 Bq/ml). Les tubes fermés par des bouchons en Téflon sont agités par retournement pendant 24 heures à 20° C. Puis les suspensions sont centrifugées 10 minutes à 5 000 tours/min. La concentration de ¹⁴C-herbicide dans le surnageant est déterminée par mesure de la radioactivité par scintillation en milieu liquide (compteur à scintillation liquide – Kontron Bétamatic V).

La quantité de ^{14}C -herbicide adsorbé dans le sol (x/m , exprimé en mg kg^{-1} sol) pour les différentes concentrations d'herbicide, est obtenue par différence entre les concentrations à l'équilibre (C_e) et les concentrations initiales (C_o), exprimées en mg l^{-1} . $x/m = [(C_o - C_e)v]/m$ où v est le volume de solution en litre et m la masse de sol en kg. Les isothermes sont tracées en représentant la quantité adsorbée (x/m) en fonction de la concentration à l'équilibre (C_e). La description des isothermes d'adsorption à l'aide de l'équation de Freundlich permet d'obtenir les paramètres K_f et n , coefficients empiriques liés respectivement à la capacité et à l'intensité de l'adsorption.

$$x/m = K_f C_e^n,$$

Afin de comparer les différents comportements de rétention, ces paramètres sont utilisés pour calculer un coefficient K_d à une concentration en solution unique fixée à $0,1 \text{ mg l}^{-1}$.

4. Etude de la dégradation

4.1 Incubation dans des tubes

Les cinétiques ont été réalisées dans des tubes de centrifugation de 25 ml en verre, fermés avec des bouchons en bakélites. 1 ml de solution aqueuse de ^{14}C -polluant est apporté à une suspension de sol préalablement introduite dans chaque tube. L'ensemble des opérations de préparation des échantillons a été réalisé sous atmosphère inerte (circulation de N_2) dans une enceinte hermétique. La suspension de sol est réalisée de façon à apporter l'équivalent de 2 g de sol sec dans chaque tube dans un rapport sol-solution (1-5). La quantité d'eau nécessaire à la réalisation de la suspension tient compte de la teneur en eau initiale du sol.

La suspension est agitée mécaniquement sous azote (circulation de N_2) dans une enceinte hermétique pendant 15 minutes, puis distribuée dans chaque tube. Les solutions aqueuses de traitement sont préparées de façon à apporter pour chaque polluant une dose correspondant à $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ sol. Pour cela des solutions marquées au carbone 14 d'atrazine et d'isoproturon sont préparées à la concentration de $0,2 \text{ mg l}^{-1}$ et $1,67 \text{ kBq ml}^{-1}$ en ajoutant la quantité nécessaire de ^{14}C -polluant organique en solution méthanolique à une solution aqueuse de polluant non marqué.

Dans tous les tubes, un tube à hémolyse contenant 0,5 ml de NaOH 1 N est introduit de façon à mesurer un éventuel dégagement de $^{14}\text{CO}_2$ et un bouchon de laine de verre imbibée d'huile de paraffine.

Les échantillons sont placés en incubation à $28^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, à l'obscurité, sans agitation.

4.2 Incubation dans des bocaux

Le devenir de l'atrazine et de l'isoproturon est étudié au cours d'incubations réalisées avec du sol préalablement tamisé à 2 mm. Sur chaque échantillon est apportée une solution aqueuse de pesticide. L'humidité des échantillons de sol est ajustée à 85 % de la capacité de rétention avec de l'eau milliQ. Chaque échantillon est placé dans un bocal de 500 ml hermétiquement fermé dans lequel a été préalablement déposé un pilulier contenant 5 ml de NaOH 0,5M. L'humidité des échantillons incubés à l'obscurité dans une pièce climatisée, est mesurée et ajustée au cours des incubations.

Dans le tableau 3 sont rassemblées les caractéristiques spécifiques de chacune des expérimentations menées en conditions oxydantes.

Sol	Taille échantillon (g sol sec)	Dose appliquée mg kg ⁻¹		Température Incubation (°C)
		Atrazine	Isoproturon	
Zone Humide Grignon	10	0,1	0,1	28
Parcelle cultivée Grignon	20	0,5		28
Bande Enherbée (30–60 cm) La Jaillière	20		0,2	18

Tableau n° 3 : Caractéristiques spécifiques de chacune des expérimentations menées en conditions oxydantes.

5. Caractérisation du devenir des pesticides au cours de l'incubation

Trois échantillons par polluant sont sacrifiés à chaque pas de temps. Le suivi de la dégradation des 2 molécules se fait après 7 - 14 - 21 - 28 - 35 - 42 – 49 jours d'incubation. Les tubes en verre contenant la suspension de sol sont centrifugés (5000 tr min⁻¹ pendant 10 à 15 min) afin de prélever la majeure partie de la phase liquide. Le culot solide obtenu ou bien l'échantillon de sol incubé en conditions oxydantes dans les bocaux subit d'abord une extraction au CaCl₂ 0.01 M (10 ml). Puis le culot subit 3 extractions au méthanol (3x10 ml, 24h/6h/6h grâce à une agitation par retournement).

5.1 Dosage de la radioactivité dans la phase aqueuse

Pour les sols incubés en suspension, la radioactivité résiduelle présente dans la phase aqueuse est mesurée par scintillation sur un prélèvement de 0,5 ml auquel est ajouté 4 ml de liquide scintillant (Pico Fluor, Packard). La radioactivité est comptée pendant 10 min à l'aide d'un compteur Kontron Betamatic avec standardisation externe et correction du bruit de fond.

5.2 Dosage et caractérisation de la radioactivité de la fraction extractible au CaCl_2 et au méthanol

La radioactivité de l'extrait CaCl_2 est mesurée par scintillation liquide sur une aliquote de 0,5 ml. La radioactivité de l'extrait méthanolique est mesurée par scintillation liquide sur 0,5 ml de l'extrait méthanolique de chacune des répétitions. Les volumes extraits des trois répétitions sont rassemblés en un seul échantillon qui est filtré sur filtre de verre Whatman 90. Ils sont ensuite concentrés par évaporation à 55°C sous vide à l'aide d'évaporateurs rotatifs (Büchi RE 111) puis repris dans le solvant ayant la même caractéristique que l'éluant de départ. Avant l'analyse, tous les extraits sont filtrés à 0,45 μm (filtre nylon pour seringue 13 mm, MSI). L'analyse des extraits méthanoliques est réalisée à l'aide d'une chaîne CLHP sur une colonne C18 Waters-Novapack (5 μm , 25 cm x 4,6 mm) couplée à un détecteur U.V. (Water 996 Photodiode Array Detector) et à un détecteur de radioactivité (Flo-one β A-500 Packard). Le matériel chromatographique (Waters) est équipé d'un passeur automatique d'échantillons (TM 717 Autosampler) et d'un formateur de gradient (600 E System Controller). Pour l'atrazine, la technique utilisée est la chromatographie de paire d'ions. Les deux solvants, acidifiés avec 5 ml d'acide chlorhydrique 0,2 M contiennent également 5 mM de Dodécylsulfate de sodium pour constituer la paire d'ions. La composition des éluants est la suivante : A, eau (95) et acide chlorhydrique (5) et B, méthanol/eau (90/10). Le programme de gradient est composé de : départ 100% de A, passage à A/B (62/38) à 1 min, jusqu'à 8 min, 60/40 à 8 min, 40/60 à 10 min, jusqu'à 30 min, 0/100 à 30 min, 100/0 à 35 min puis nouvelle injection à 50 min.

Pour l'isoproturon, la phase mobile est un mélange 50/50 méthanol-eau pendant 3 minutes puis passage à 100 % de méthanol selon un gradient linéaire pendant 25 minutes.

5.3 Dosage et caractérisation de la radioactivité de la fraction non extractible au méthanol

Après extraction, les culots solides sont séchés à l'air libre, puis broyés mécaniquement. Sur une partie aliquote de 100 à 150 mg, la teneur en radioactivité est mesurée à l'aide d'un oxidizer 307 Packard. Le ^{14}C - CO_2 issu de la combustion est piégé dans un flacon contenant 5 ml d'une base organique (Carbosorb Packard) auxquels sont ajoutés 20 ml de liquide scintillant (Permafluor Packard). Le comptage par scintillation permet d'obtenir une valeur de la radioactivité contenue dans le sol broyé.

6. Mesure du potentiel redox et du pH

La mesure du potentiel redox est réalisée à l'aide d'une électrode combinée Pt-Ag/AgCl, 3M (Radiometer XM850). Cette électrode est reliée à un voltmètre Tacussel LPH 230T.

La mesure du pH est réalisée avec une électrode de verre combiné avec une électrode de référence Ag/AgCl (Radiometer XC100) reliée à un pH-mètre Tacussel PHN 130T.

Résultats – Discussion

1. Caractérisation de l'adsorption

Les isothermes d'adsorption de l'isoproturon et de l'atrazine décrites par l'équation de Freundlich montrent des comportements d'adsorption différents pour les 2 herbicides. Les valeurs de n sont comprises entre 0.74 et 0.85 pour l'isoproturon, alors qu'elles se situent entre 0,92 et 0,97 pour l'atrazine. L'adsorption n'est donc pas linéaire et les valeurs de K_d estimés varient en fonction de la concentration en solution. Les coefficients de K_d ont donc été calculés pour une même valeur de concentration d'herbicide à l'équilibre : 0,1 mg l⁻¹ (Tableaux 4 et 5). Cette valeur se situe dans la gamme de concentrations d'isoproturon qui ont été mesurées dans le ruissellement sur le site de la Jaillière (Patty et al., 1997). A Naizin, les suivis dans les eaux (Clément et al., 1999 ; Gascuel-Odoux et Molénat, 2001) montrent pour l'atrazine des valeurs qui vont de 0,01 à 0,08 mg l⁻¹ en période de crue dans les quelques semaines qui suivent les traitements.

Les conditions d'oxydo-réduction imposées dans les suspensions varient selon les sols utilisés. En particulier l'obtention de conditions réductrices ne correspond pas toujours aux mêmes valeurs de potentiel redox. L'effet sur le partage sol-solution est estimé par comparaison des K_d obtenus dans les conditions oxydées et réduites.

Pour l'atrazine, l'établissement de conditions oxydantes pour le sol de Naizin semble favoriser l'adsorption. Par contre pour le sol de Grignon, la rétention de l'atrazine est identique en conditions oxydantes comme en conditions réduites. La comparaison des 2 sols, Naizin : Sol Brun acide et Grignon : Sol Brun Carbonaté indique que les propriétés constitutives des sols jouent de façon plus importante que les conditions d'oxydo-réduction. Bien que 2 fois plus riche en matières organiques, le sol de Grignon a un K_d comparable voir inférieur à celui de Naizin. Dans une ambiance carbonatée, la nature des sites d'adsorption de la matière organique est modifiée par les interactions avec l'ion Ca²⁺ en excès, et par la dissociation de certains groupements fonctionnels acides (carboxyls notamment). Ceci peut globalement diminuer le caractère hydrophobe de la matière organique et par conséquent diminuer la rétention de molécules neutres hydrophobes comme l'atrazine. Des modifications de conformation des macromolécules organiques et

des associations organominérales peuvent aussi modifier l'accessibilité des sites d'adsorption (Piccolo et al. 1998). Cet effet de l'ambiance physico-chimique sur l'état de la matière organique expliquerait les différences importantes de K_{oc} de l'atrazine entre Naizin et Grignon (Tableau 4).

ATRAZINE	Oxydé			Réduit		
	Eh (mV)	Kd (L/kg)	Koc (L/kg)	Eh (mV)	Kd (L/kg)	Koc (L/kg)
Zone Humide Naizin (30-60 cm)	510	4,6±0,7	323	-100	3,4±0,6	239
Zone Humide Grignon (10-30 cm)	340	3,6±0,3	132	90	3,6±0,3	130

Tableau n° 4 : Coefficients de rétention Kd et Koc de l'atrazine calculés pour $C_{solution}=0,1$ mg/l pour des échantillons provenant de 2 zones humides et soumis à différentes conditions d'oxydo-réduction

En ce qui concerne l'isoproturon, une tendance se dessine pour les deux sols étudiés montrant une rétention plus élevée en conditions réductrices sans que les différences de K_d deviennent significatives (Tableau 5). Là encore, les propriétés de sols et en particulier, leur teneur et l'état de la matière organique, peuvent expliquer en grande partie les différences de comportement d'adsorption.

ISOPROTURON	Oxydé			Réduit		
	Eh (mV)	Kd (L/kg)	Koc (L/kg)	Eh (mV)	Kd (L/kg)	Koc (L/kg)
Zone Humide Naizin (30-60 cm)	520	2,9±0,5	210	-90	3,9±0,8	280
Bande enherbée La Jaillière (30-60 cm)	420	1,8±0,1	165	200	2,0±0,1	185

Tableau n° 5 : Coefficients de rétention Kd et Koc de l'isoproturon calculés pour $C_{solution}=0,1$ mg/l pour des échantillons provenant de 2 zones tampons et soumis à différentes conditions d'oxydo-réduction

2. Suivi de la dégradation de l'atrazine et de l'isoproturon

2.1 Distribution de la radioactivité dans les différents compartiments au cours du temps

La répartition de la radioactivité dans les différents compartiments (minéralisé, volatilisé, extractible, non extractible) renseigne sur l'évolution des molécules au cours du temps.

La figure 1 permet de comparer la distribution de la radioactivité pour l'atrazine dans le sol de Grignon. En conditions réductrices, il n'y a pas de minéralisation et la radioactivité est sous forme extractible et non extractible après 50 jours d'incubation. Dans le sol de la zone humide, on détecte 50 % de résidus non extractible contre seulement 31 % dans le sol de la parcelle cultivée. Cette différence s'explique par la teneur en matière organique qui est deux fois plus élevée dans l'horizon superficiel du sol de la zone humide. Dans le sol de la zone humide de Naizin, après 14 jours d'incubation (Fig. 2) la comparaison oxydé – réduit montre qu'en conditions oxydantes 12 % de l'atrazine est minéralisé et 70 % reste extractible. Ces résultats sont en accord avec ceux précédemment observés pour la rétention qui ne semble pas être favorisée par des conditions réductrices.

Pour l'isoproturon (Fig. 3) la stabilisation sous la forme de résidus non extractible est très faible en conditions réductrices. Après 14 jours d'incubation, les résidus non extractibles liés ne représentent que 3 % de la radioactivité totale alors qu'en conditions oxydantes ils représentent respectivement de l'ordre de 53 % et 41 % dans les échantillons de sol de la zone humide de Naizin et de la bande enherbée. Comme précédemment la minéralisation est inexistante en conditions réductrices.

Ces résultats montrent que dans des conditions d'oxydo-réduction données, les facteurs prédominants qui vont conditionner la disponibilité des pesticides dans les sols sont la nature chimique des molécules et les propriétés des surfaces organominérales.

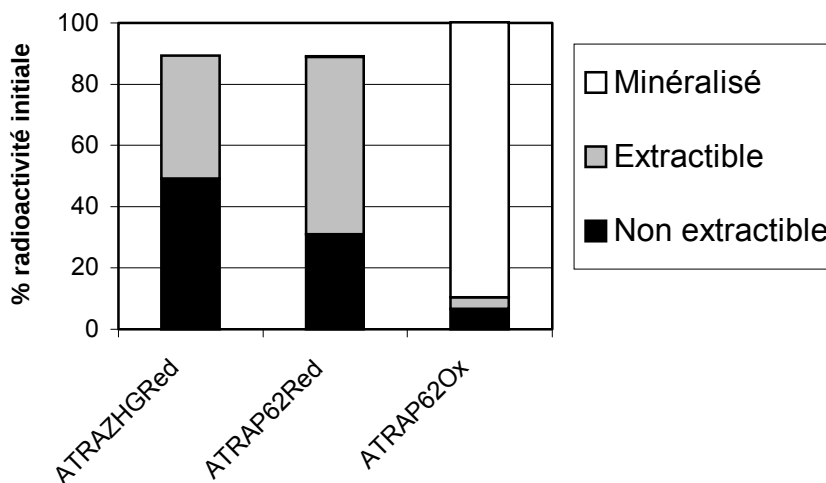


Fig. n° 1 : Distribution de la radioactivité pour l'atrazine après 50 jours d'incubation dans le sol de Grignon. Les résultats sont exprimés en pourcentage de la radioactivité initiale

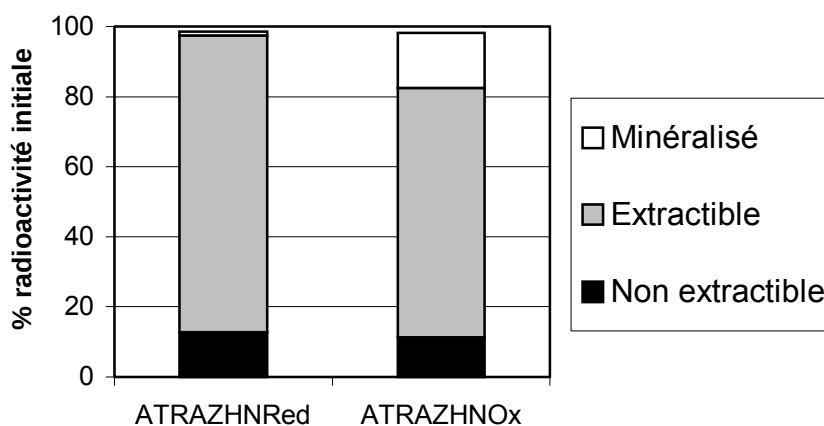


Fig. n° 2 : Distribution de la radioactivité pour l'atrazine après 14 jours d'incubation dans le sol de Naizin. Les résultats sont exprimés en pourcentage de la radioactivité initiale

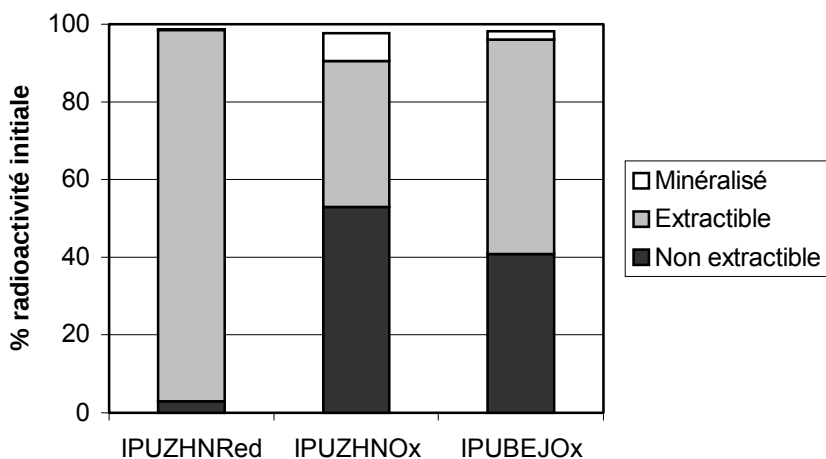


Fig. n° 3 : Distribution de la radioactivité pour l'isoproturon après 14 jours d'incubation dans le sol de Naizin et de La Jaillière. Les résultats sont exprimés en pourcentage de la radioactivité initiale

2.2 Identification des voies de dégradation

L'analyse chromatographique des extraits aqueux et méthanoliques ont permis d'identifier les voies de dégradation de ces deux molécules. Les résultats sont représentés sur la figure 4.

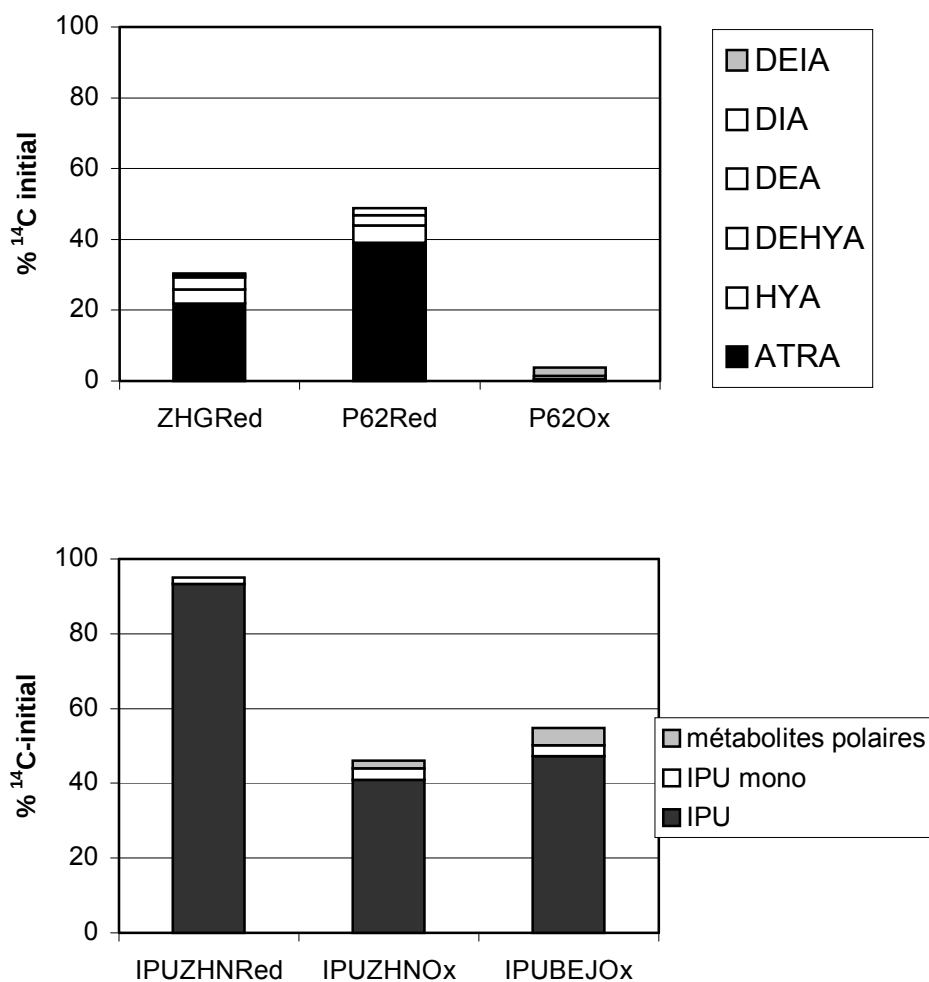


Fig. n° 4 : Distribution de la radioactivité entre les composés radioactifs identifiés en HPLC. Les résultats sont exprimés en pourcentage de la radioactivité totale extraite

Dans l'échantillon de sol provenant de la parcelle adaptée à la dégradation de l'atrazine (Barriuso et Houot, 1996), 100 % de l'atrazine a été métabolisé essentiellement par déalkylation conduisant à la formation de 11,6 % de DIA (déisopropylatrazine) et de 7,5 % de DEA (déalkylatrazine) qui eux-mêmes se convertissent en DEIA (didéalkylatrazine). Lorsque ce même échantillon est placé en conditions réductrices, le schéma de dégradation est à peu près le même que celui observé dans l'échantillon de sol de la zone humide. L'atrazine est dans ce cas peu dégradé (de l'ordre de 35 %) après 50 jours d'incubation et essentiellement par hydroxylation (9 % d'hydroxyatrazine formé). La déalkylation de la molécule semble être une voie de dégradation minoritaire, seulement 3 % de métabolites déalkylés sont détectés dans l'échantillon de sol provenant de la zone humide contre 8,5 % dans l'échantillon provenant de la parcelle adaptée à la dégradation de l'atrazine. De nombreux auteurs ont mis en évidence la formation d'hydroxyatrazine comme métabolites majeurs en conditions réductrices (Mersie et al., 1998 ; Jones et al., 1982 ; Chung et al., 1995).

Pour l'isoproturon, la seule voie de dégradation mise en évidence en conditions réductrices est une déméthylation de la molécule mère, avec la formation de seulement 1,7 % de monométhyl-isoproturon. En conditions oxydantes, cette voie est également identifiée, mais dans le même temps, il ne reste que 50 % d'isoproturon et de l'ordre de 4 % de monométhyl-isoproturon. L'isopropylaniline est un métabolite de l'isoproturon formé par hydrolyse après le stade de déméthylation (Mudd et al., 1983). L'absence d'isopropylaniline pourrait s'expliquer par une rétention irréversible de ce métabolite au fur et à mesure de sa formation. La formation de dérivés anilines au cours de la dégradation de l'isoproturon pourrait être une voie prépondérante dans la formation de résidus liés (Madrigal, 1999; Scheunert et Reuter, 2000). L'observation de ce phénomène semble étroitement lié à la présence de conditions oxydantes.

Conclusions

Les capacités de stockage et de dégradation des différents systèmes tampons (bandes enherbées, zones humides) ont été caractérisées en suivant la disponibilité de l'atrazine et de l'isoproturon et de leurs résidus. Ces expérimentations nous ont permis d'observer des différences importantes de comportement entre les sols et en fonction des conditions d'oxydo-réduction.

La dissipation de l'atrazine et de l'isoproturon via des phénomènes de biodégradation est d'autant plus rapide que ces zones d'interface sont oxydées. L'apparition de conditions réductrices ralentira au contraire la dégradation. Cependant l'existence de résidus non extractibles représente une forme localisée de pollution et peut engendrer une pollution différée.

Même si ces résultats sont difficilement généralisables pour l'instant, ils montrent que la caractérisation géochimique de la solution du sol est nécessaire pour mieux appréhender le fonctionnement microbiologique de ces zones. La mise en place de

zones tampons pour abaisser la concentration en pesticides dans les eaux ne peut être préconisée que dans certaines situations. Les situations à priori favorables sont donc celles où existe un fonctionnement hydrique assurant d'une part un temps de séjour de l'eau suffisant pour que la biodégradation puisse avoir lieu et d'autre part un environnement physico-chimique approprié pour que la microflore du sol soit active, avec en particulier un renouvellement suffisant d'accepteurs d'électrons tels que l'oxygène dissous.

Bibliographie

- Barriuso E., Houot S. 1996 – Rapid mineralization of the s-triazines ring of atrazine in soils in relation to soil management. *Soil Biol. Biochem.*, 28, 1341-1348.
- Benoit P., Barriuso E., Vidon P., Réal B. 1999 - Isoproturon sorption and degradation in a soil from grassed buffer strip. *Journal of Environmental Quality*, 28, 121-129.
- Benoit P., Barriuso E., Vidon P., Réal B. 2000 - Isoproturon movement and dissipation in undisturbed soil cores from a grassed buffer strip. *Agronomie*, 20, 297-607.
- Clément M., Cann C., Seux R., Bordenave P. 1999 - Facteurs de transfert vers les eaux de surface de quelques phytosanitaires dans le contexte agricole breton. Merceron M., *Acte de Colloques*, 24, IFREMER St Brieuc, 141-156.
- Chung K.H., Ro K.S., Roy D. 1995 - Atrazine biotransformation in wetland sediment under different nutrient conditions-I: anaerobic. *Journal Environmental Science Health*, 109-120.
- Gascuel-Odoux C., Molénat J. 2001 – La contamination des nappes superficielles par les herbicides : diagnostic et facteur. 31^{me} Congrès du Groupe Français des Pesticides. Lyon 15 - 17 mai 2001.
- Gril J.J. et al. 1997 - Produits phytosanitaires et dispositifs enherbés. Etat des connaissances et propositions de mise en œuvre. CORPEN, Groupe "Dispositifs Enherbés", 88 pp.
- Jones T.W., Kemp W.M., Stevenson J.C., Means J.C. 1982 - Degradation of atrazine in estuarine water/sediment systems and soils. *Journal Environmental Quality* 11, p. 632-638.
- Lecomte V., Le Bissonnais Y., Renaux B., Couturier A., Ligneau L. 1997 - Erosion hydrique et transferts de produits phytosanitaires dans les eaux de ruissellement. *Cahiers Agricultures*, 6,
- Madrigal I. 1999 - Potentialités de stockage et d'épuration des pesticides par différentes zones tampon : caractérisation de la rétention et de la dégradation de l'isoproturon. Mémoire de DEA. 40p. + annexes.
- Mersie W., Liu J., Seybold C., Tierney D. 1998 Extractibility and degradation of atrazine in submerged sediment. *Weed Science*, 46 : p. 480-486.
- Mersie W., Seybold C.A., Mc Namee C., Huang J. 1999a - Effectiveness of switch grass filter strips in removing dissolved atrazine and metolachlor from runoff. *Journal of Environmental Quality*, 28, 816-821.

- Mersie W., Seybold C.A., Tsegaye T. 1999b - Movement, adsorption and mineralization of atrazine in two soils with and without switchgrass (*Panicum virgatum*) roots. *European Journal of Soil Science*, 50, 343-349.
- Moussa R., P. Ackerer P., Adamiade V., Andrieux P., Barriuso E., Benoit P., Bourrié G., Carluer N., Charnay M.P., Chaumont C., Coquet Y., Dutertre A., Coulouma G., Fabre J.C., Garon-Boucher C., Gillet J.P., Gouy V., Gril J.J., Kao C., Lagacherie P., Le Forner S., Lehmann F., Louchart X., Madrigal I., Nedelec Y., Pot V., Réal B., Robbez-Masson J.M., Souiller C., Trolard F., Voltz M. 2001 - Le projet AQUAE : Rôle des aménagements d'origine anthropique (zones enherbées et fossés) dans le transfert et la rétention des produits phytosanitaires 31^{me} Congrès du Groupe Français des Pesticides. Lyon 15 - 17 mai 2001.
- Mudd P.J., Hance R.J., Wright S.J.L. 1983 - The persistence and metabolism of isoproturon in soil, *Weed Research*, 23, 239-246.
- Patty L., Réal B., Gril J.J. 1997 - The use of grassed buffer strips to remove pesticides, nitrate and soluble phosphorus compounds from runoff water. *Pesticide Science*, 49, 243-251.
- Piccolo, A, Conte, P., Scheunert, I., Paci, M. 1998 - Atrazine interactions with soil humic substances of different molecular structure. *Journal of Environmental Quality*, 27, 1324-1333.
- Réal B., Patty L., Masson E. 1997 - Bandes enherbées : Un frein au ruissellement des produits phytos. *Perspectives Agricoles*, 221, 40-43.
- Scheunert, I. and S. Reuter. 2000 - Formation and release of residues of the ¹⁴C-labelled herbicide isoproturon and its metabolites bound in model polymers and in soil. *Environmental Pollution*, 108, 61-68.
- Tomlin C. 1996 - *The Pesticide Manual (Incorporating The Agrochemicals Handbook)*. Twelfth edition. Crop Protection Publications.