



**HAL**  
open science

# Effet des paramètres pédo-climatiques sur les mécanismes responsables de la dissipation de l'amitrole dans les sols : adsorption, dégradation et stabilisation des résidus

N. Dakhel

► **To cite this version:**

N. Dakhel. Effet des paramètres pédo-climatiques sur les mécanismes responsables de la dissipation de l'amitrole dans les sols : adsorption, dégradation et stabilisation des résidus. Sciences du Vivant [q-bio]. Institut National Agronomique Paris Grignon; Nufarm sas, 2001. Français. NNT : . tel-02831725

**HAL Id: tel-02831725**

**<https://hal.inrae.fr/tel-02831725>**

Submitted on 7 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.



Institut National  
Agronomique  
Paris-Grignon

TH-NB14



## Thèse

présentée en vue de l'obtention du diplôme de  
Docteur de l'I.N.A. PARIS-GRIGNON

par

Nathalie DAKHEL

---

**Effet des paramètres pédo-climatiques sur les mécanismes  
responsables de la dissipation de l'amitrole dans les sols :  
adsorption, dégradation et stabilisation des résidus**

---

Soutenue le 18 Mai 2001 devant le jury composé de :

R. CALVET, Professeur, I.N.A.-P.G.	Président
M. SCHIAVON, Professeur, E.N.S.A.I.A. Nancy	Rapporteur
G. SOULAS, Directeur de recherches, I.N.R.A. Dijon	Rapporteur
D. AMBROSI, Directeur, A.S.C., Courbevoie	Examineur
E. BARRIUSO, Directeur de recherches, I.N.R.A. Grignon	Examineur
J. CORNEJO, Directeur de recherches, C.S.I.C. Séville, Espagne	Examineur
P. GAILLARDON, Chargé de recherches, S.S.M. / I.N.R.A. Versailles	Examineur
C. TOURATIER, ex-Coordinatrice scientifique, CFPI Nufarm, Gennevilliers	Examinatrice

## AVANT PROPOS ET REMERCIEMENTS

Les travaux présentés dans ce mémoire de thèse ont été réalisés à l'unité mixte INRA / INA-PG « Environnement et Grandes Cultures », équipe sol, de Grignon, dans le cadre d'une Convention Industrielle de Formation par la Recherche (CIFRE) entre la société CFPI Nufarm et l'Agence Nationale de la Recherche Technique (ANRT). Au début de cette étude, l'amtrole, herbicide commercialisé par CFPI Nufarm, était en cours de ré-homologation au niveau européen. L'objectif de cette thèse était d'acquérir des informations sur son comportement dans les sols. La procédure de ré-homologation de l'amtrole s'est achevée récemment par son inscription sur la liste positive des matières actives.

A l'issu de ce travail, je voudrais tout particulièrement remercier Enrique BARRIUSO, Directeur de recherches à l'unité Environnement et Grandes Cultures, pour sa confiance, sa disponibilité, son soutien et sa patience à toute épreuve. Il a réussi à me transmettre son goût de la recherche et du défi, m'invitant à croire que tout était possible, facile, « vite fait », qu'il suffisait d'y croire et de le vouloir. Je le remercie de m'avoir fait partager son audace et son enthousiasme, et d'avoir contribué à rendre ces 3 années de recherches passionnantes.

Je tiens à remercier Raoul CALVET, Professeur à l'Institut National Agronomique Paris-Grignon, de m'avoir accueillie dans son laboratoire. Je lui suis reconnaissante pour l'intérêt constant qu'il a porté à mon travail et pour ses conseils scientifiques rigoureux. Je le remercie de n'avoir jamais hésiter à prendre de son temps pour discuter de mes résultats et pour répondre à mes interrogations multiples.

Ce travail n'aurait pas vu le jour sans le soutien financier de CFPI Nufarm. Je remercie Claude CHELLE, directeur du département homologation et réglementation, ainsi que Dominique AMBROSI et Christine TOURATIER, à l'époque coordinateurs scientifiques du département. Christine et Dominique ont été mes interlocuteurs privilégiés tout au long de ce travail. J'ai particulièrement apprécié de travailler avec eux, et je les remercie pour leur confiance, leur disponibilité, leur efficacité et leur rigueur scientifique. Je leur suis également reconnaissante d'avoir accepté de faire partie du jury de thèse.

Je tiens tout particulièrement à remercier Michel SCHIAVON, Professeur à l'ENSAIA de Nancy, d'avoir accepté de participer à ce jury en tant que rapporteur. Mais c'est aussi et surtout pour la confiance et l'aide qu'il m'a accordé au cours de mon stage de D.E.S.E., il y a plus de 5 ans, que je souhaite le remercier. C'est dans son laboratoire que j'ai commencé à m'intéresser aux pesticides et au sol, et si j'ai eu l'occasion de réaliser ce travail de thèse, c'est en grande partie grâce à lui.

Guy SOULAS, Directeur de recherche à l'INRA de Dijon, a suivi ce travail depuis son commencement. Je le remercie pour l'intérêt qu'il y a porté, pour ses remarques constructives lors des différents comités de pilotage, ainsi que pour avoir accepté d'être rapporteur de ce jury.

Je remercie Paul GAILLARDON, Chargé de recherches à la SSM-INRA de Versailles, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour ses remarques très intéressantes lors des différentes réunions du comité de pilotage de ma thèse. Je lui également reconnaissante d'avoir accepté de participer au jury.

Je tiens également à remercier Juan CORNEJO, Directeur de recherches au C.S.I.C. de Séville, d'avoir accepté d'être examinateur de ce travail et d'avoir fait ce long déplacement pour venir à ma soutenance. J'espère un jour avoir l'occasion de lui rendre visite dans son laboratoire.

Ce travail a porté sur l'étude du comportement de l'amtrole dans les sols viticoles. Avant toute expérimentation au laboratoire, il a donc fallu identifier et prélever des sols viticoles dans toute la France. De nombreuses personnes m'ont aidée dans cette tâche et je tiens à les en remercier :

Francis ANDREUX, Université de Bourgogne ; Jean Pierre BARTHES, INRA / ENSAM, Montpellier ; Jean CHRÉTIEN, INRA de Dijon ; Anne-France DOLEDEC, Comité Interprofessionnel des Vins de Champagne (CIVC), Epernay ; Bruno DURON, Chambre d'agriculture de l'Aube, Bar sur seine ; Emile MEYER, Institut

Technique de la Vigne et du Vin (ITV), Colmar ; René MORLAT et Bernard PETIT, INRA Angers ; Cornelis VAN LEUWEEN, ENITA, Bordeaux ; Emmanuelle VAUDOUR, INA P.G. / Syndicat des Côtes du Rhône.

Les viticulteurs avec lesquels nous avons travaillé nous ont été d'une aide précieuse en nous permettant de prélever leur sol, mais également en nous fournissant les historiques des traitements phytosanitaires de leurs parcelles. Bien que je ne puisse pas les citer tous ici, je tiens à les remercier.

Les études des interactions amitrole – cuivre en solution ont été réalisées par Nenad NIKOLIC, au cours de son D.E.A. grâce à la collaboration d'Isabelle LAMY, Chargées de recherches à l'unité de sciences du sol de l'INRA de Versailles. Je leur suis très reconnaissante de m'avoir éclairé sur un des aspects essentiels du comportement de l'amitrole, et je souhaite beaucoup de chance à Nenad pour la suite de sa carrière. Les études en spectroscopie R.M.N. ont été effectuées au laboratoire de chimie bioorganique et organique physique de l'Ecole Nationale de Chimie de Paris. Je remercie Claude LARGEAU, Directeur du laboratoire pour nous y avoir accueilli.

A Grignon, j'ai pu profiter de l'aide et du soutien de nombreuses personnes. En ce qui concerne les aspects de dégradation de l'amitrole, je voudrais remercier Sabine HOUOT et Marie-Paule CHARNAY. En particulier, Marie-Paule m'a été d'une aide précieuse en relisant la dernière partie de ce manuscrit. Je n'oublie pas non plus qu'elle m'a transporté aux urgences lorsque je me suis blessé le pouce ni qu'elle m'a aidé pour les échantillonnages de sols lorsque j'avais la main immobilisée.

Je ne remercierai jamais assez toutes les personnes de l'équipe de science du sol de l'INRA de Grignon pour leur aide, leur disponibilité, leur gentillesse et leur bonne humeur : Pierre BENOIT, Valérie BERGHEAUD, Serge BOURGEOIS, Yves COQUET, Véronique ETIEVANT, Hélène JEAN JACQUES, Joël MICHELIN, Christophe LABAT, Simone PONCELET, Valérie POT, Marie-France ROUSSEAU, Claudette de SAINT STEBAN, Pierre VACHIER.

Les thésards et stagiaires que j'ai eu la chance de rencontrer au laboratoire ont contribué à rendre mon séjour ici très agréable : Alina, Benoît, Caroline, Cédric, Christine, Ismaël, Jérôme, Ludo, Nenad, Rafa, Rémy, Sonia, Susana, Suzanne ... pour n'en citer que quelques uns. Je tiens en particulier à remercier Sonia RODRIGUEZ CRUZ qui m'a aidée à brûler mes 900 échantillons de sols. Un énorme merci à Ludovic LOISEAU pour toutes nos discussions scientifico-philosophiques sur les mœurs et coutumes des pesticides dans les sols, à Caroline COUTADEUR, « experte ès statistique », pour m'avoir aidée au moment super-critique, et à Ismaël MADRIGAL pour son amitié et pour m'avoir orientée lors de mes recherches de post-doc au Mexique. Je remercie également Christine VERGE, Cédric FRANCOU et Jérôme NICOLLE, pour les coups de main occasionnels et les remontes-moral fréquents sur la fin ... Je leur souhaite à tous beaucoup de réussite dans leur carrière et beaucoup de bonheur.

En dehors du laboratoire, j'ai partagé ces trois années à Grignon avec les habitants de la virologie, où j'ai eu la chance de rencontrer des personnes des quatre coins du globe. Ces années n'auraient pas été les mêmes sans l'équipe A : Amaia, Eleonora, Vicente et Pepe. Je remercie de fond du cœur Amaia, « qui a aussi porté le bébé », pour son aide, son affection et tout simplement parce qu'elle est géniale. Merci aussi à Eléo pour son amitié et pour m'avoir fourni un squat à Paris les week-end sans travail. Je pense également à Mehdi et Stéphane pour nos super soirées du samedi soir à l'étoile ... Merci à Laura de m'avoir fait découvrir le Mexique. Je n'oublie pas Catherine et Hélène qui m'ont énormément aidée pour préparer le pot de thèse et la soirée qui a suivi.

En dernier lieu, mais en premier dans mes pensées, je voudrais remercier ma famille pour son soutien, sa confiance et son amour.

Enfin, à tous ceux dont le nom m'échappe à cet instant et que je regretterai de n'avoir pas cités, tous mes remerciements.

A ma mère sans qui je ne serais jamais arrivée jusque là

## Résumé

L'amtrole, ou 3-amino-1,2,4-triazole, est un herbicide foliaire systémique et non sélectif utilisé en arboriculture, en viticulture et pour le désherbage des zones non agricoles. C'est une base faible aromatique et amphotère qui possède des propriétés de complexation avec de nombreux éléments métalliques. Comme toutes les matières actives de sa génération, l'amtrole a fait l'objet d'une procédure de ré-homologation au niveau européen. Dans ce contexte, il s'est avéré nécessaire d'acquérir plus d'informations sur son comportement dans les sols afin de déterminer les risques de contamination des eaux. Ce travail porte sur l'étude des principaux phénomènes responsables de la dissipation de l'amtrole dans les sols et sur l'effet des paramètres pédo-climatiques sur ces processus.

Une collection de 57 sols, issus de 8 régions viticoles françaises, a été établie pour étudier le comportement de l'amtrole dans des sols représentatifs des zones où il est utilisé. Toutes les expérimentations ont été réalisées avec la molécule marquée au  $^{14}\text{C}$ . L'amtrole est extrait des sols avec  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,54 M et l'analyse des extraits est effectuée par Chromatographie Liquide Haute Performance en paire d'ion après purifications des extraits.

La rétention de l'amtrole résulte d'un processus instantané suivi d'un processus plus lent lié à sa diffusion dans la micro-porosité des sols et responsable du non-équilibre de rétention. Les interactions entre l'amtrole et le sol varient en fonction des propriétés des sols. La rétention est plus élevée dans les sols acides et fait intervenir des mécanismes d'échanges ioniques. Dans les sols neutres et calcaires, la rétention instantanée est plus faible, mais évolue plus fortement avec le temps. Les données expérimentales des cinétiques de rétention sont décrites à l'aide d'un modèle empirique simple  $Q(t) = Q_0 + A t^{0.5}$ , où  $Q$  est la quantité d'amtrole retenu au cours du temps,  $Q_0$  est la quantité d'amtrole retenu instantanément, et  $A$  est un facteur empirique englobant l'ensemble de facteurs impliqués dans les phénomènes de non-équilibre. Ce modèle est utilisé pour décrire les cinétiques de rétention de l'amtrole dans l'ensemble des sols échantillonnés, et permet de calculer un coefficient d'adsorption instantané  $Kd_0$  à partir de valeurs de  $Q_0$ . L'analyse des résultats montre : 1) que la rétention de l'amtrole est très variable suivant les sols et qu'elle augmente au cours du temps, 2) que les deux paramètres principaux déterminant la rétention instantanée sont le cuivre, abondant dans les sols viticoles, et le pH, et 3) que l'augmentation de la rétention au cours du temps est liée aux teneurs des sols en colloïdes organiques et minéraux. Le rôle du cuivre dans la rétention de l'amtrole dans les sols est lié à la formation de complexes entre le cuivre et l'amtrole. Les complexes amtrole-cuivre majoritaires en solution sont neutres, du type  $\text{Cu}(\text{A})_2$ , avec une constante de stabilité  $\log K$  comprise entre 7 et 8. Dans le sol, les phénomènes de complexation entre l'amtrole et le cuivre peuvent se produire en solution ou à la surface des constituants solides. La formation de complexes de surface entre l'amtrole et le cuivre retenu dans les sols aboutit dans tous les cas à une augmentation très élevée de la rétention de l'amtrole et à une forte diminution de sa libération.

La minéralisation de l'amtrole, bien que très variable suivant les sols, est en général rapide. Dans 67 % des sols, la demi-vie de minéralisation de l'amtrole est inférieure à 30 j. Les cinétiques de minéralisation sont décrites à l'aide d'un modèle à deux compartiments exponentiels. Aucune corrélation significative n'a pu être établie entre les paramètres cinétiques et les propriétés physico-chimiques des sols ou les caractéristiques de rétention de l'amtrole. A partir de ces résultats, 8 sols sont choisis pour étudier de manière plus approfondie les mécanismes impliqués dans la dégradation et la stabilisation de l'amtrole. Les résultats obtenus montrent que la principale voie de dégradation de l'amtrole dans les sols est sa minéralisation et qu'elle est biologique. La minéralisation n'est cependant pas en lien direct avec l'activité globale de la micro-flore. L'utilisation de l'amtrole comme source directe d'azote pourrait en être l'explication. Une partie des résidus non minéralisés se trouve immobilisés par séquestration physique au sein du réseau colloïdal des macro-molécules organique et par formation de liaisons covalentes avec la matière organique. Ces résidus stabilisés sont peu disponibles pour la minéralisation. L'étude de l'effet de la température et de l'humidité sur la dégradation de l'amtrole montre que, globalement, l'amtrole est une molécule facilement biodégradable dans les sols.

### Effects of pedo-climatic conditions on the mechanisms responsible for amitrole dissipation in soils: adsorption, degradation and stabilisation of residues

Amitrole, or 3-amino-1,2,4-triazole, is a systemic foliar and non selective herbicide used in vineyards, orchards and for weeding of non agricultural lands. It is an aromatic amphoteric weak base that can form complexes with many metallic elements. Despite it is used since forty years in Europe, it appeared necessary to get more informations about its fate in soils to assess the risks for groundwater contamination. This work is focused on the study of the major processes that are responsible for amitrole dissipation in soils: retention, degradation and stabilisation.

To study amitrole behaviour, 57 soils were sampled from 8 wine-growing regions in France.  $^{14}\text{C}$ -amitrole was used for all experiments. Soil extractions were done with  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,54 M, and extracts were analysed with HPLC after their purification.

Amitrole retention in soils result from instantaneous processes followed by slower processes that are linked to its diffusion in the soil micro-porosity and are responsible for retention non-equilibrium. Amitrole interactions with soils are related to soil type. Retention is higher in acidic soils and is mainly due to ionic exchange. In neutral and calcareous soils, instantaneous retention is lower but retention increases more with time. Retention kinetics data are described with a simple empirical model  $Q(t) = Q_0 + At^{0.5}$ , where  $Q$  is the amount of amitrole retained with time,  $Q_0$  is the amount of amitrole retained instantaneously, and  $A$  is an empirical parameter including all processes responsible for non-equilibrium. This model is used to describe amitrole retention kinetics in all soils sampled. An instantaneous sorption coefficient  $Kd_0$  was calculated from  $Q_0$  values. Results analysis shows that: 1) amitrole retention varies greatly with soils, 2) retention is related to soil content in copper, that is abundant in vineyards soils, and to pH, 3) retention increase with time is linked to soil content in organic and mineral colloids. Complexes formation between amitrole and copper and their effect on amitrole retention in soils were then studied. In aqueous solution, main complexes formed are neutral, with a structure  $\text{Cu}(\text{A})_2$  and a stability constant  $\log K$  that is between 7 and 8. In the soil, complexation between amitrole and copper can occur in soil solution or at the soil solid surface. Amitrole retention in soil in both situations is studied as a function of pH. The most common case encountered in vineyard soils is formation of surface complexes between amitrole and copper that is already sorbed on soil particles. This leads to a great increase of amitrole retention in soils and a strong decrease of its liberation.

Amitrole mineralisation in soils varies greatly with soil type. However, it is generally rapid, as in 67 % of soils, mineralisation half-life is shorter than 30 days. Mineralisation kinetics are described with a two exponential compartments model. No direct relation between amitrole mineralisation and soil properties or amitrole retention is observed. Then, 8 soils were chosen to study the mechanisms involved in amitrole degradation. Results showed that mineralisation is the most important pathway for amitrole degradation in soils. Mineralisation is biological, although it is not directly related to global microbial activity. This could be explained by the fact that amitrole can be used as a nitrogen source by micro-organisms. A part of the residues that are not mineralised are stabilised by physical sequestration or formation of covalent bonding with soil organic matter. These stabilised residues are slightly available for mineralisation. Effects of temperature and moisture on amitrole degradation were also studied. This led to the conclusion that in most situations, amitrole is easily biodegraded in soils.

# Table des matières

Chapitre 1.....	1
-----------------	---

Introduction générale : Contexte, objectifs et démarches de l'étude .....	1
---	---

## 1<sup>ère</sup> Partie : Synthèse bibliographique

Chapitre 2.....	4
-----------------	---

L' amitrole : propriétés physico-chimiques, méthodes d'analyse, et comportement dans les sols.....	4
--	---

I. Introduction .....	4
-----------------------	---

II. Propriétés physico-chimiques de l' amitrole .....	5
---	---

A. Structure et propriétés .....	5
----------------------------------	---

B. Propriétés acido-basiques .....	6
------------------------------------	---

C. Complexation avec les métaux.....	6
--------------------------------------	---

III. Analyse et extraction de l' amitrole des sols.....	7
---	---

A. Introduction .....	7
-----------------------	---

B. Méthodes d'analyse de l' amitrole.....	7
---	---

B.1. Méthodes d'analyses de l' amitrole après dérivation.....	7
---	---

B.1.1. Méthodes colorimétriques.....	7
--------------------------------------	---

B.1.2. Chromatographie en phase gazeuse (CPG).....	8
--	---

B.2. Méthodes d'analyse de l' amitrole sans dérivation.....	8
---	---

B.2.1. Mode de détection .....	9
--------------------------------	---

B.2.2. Séparation chromatographique .....	9
---	---

C. Méthode d'extraction de l' amitrole des sols.....	10
--	----

IV. Comportement de l' amitrole dans les sols .....	11
---	----

A. Dégradation de l' amitrole dans les sols.....	11
--	----

A.1. Données générales sur la dégradation de l' amitrole dans les sols.....	11
---	----

A.2. Dégradation de l' amitrole dans des systèmes modèles.....	13
--	----

A.2.1. Dégradation abiotique.....	13
-----------------------------------	----

A.2.2. Dégradation biotique.....	14
----------------------------------	----

A.3. Utilisation de l' amitrole marqué au <sup>14</sup> C pour l' étude des voies de dégradation .....	14
--	----

B. Rétention de l' amitrole dans les sols .....	16
---	----

B.1. Rétention de l' amitrole sur des matériaux modèles .....	16
---	----

B.1.1. Interactions avec les argiles .....	16
--	----

B.1.2. Interactions avec la matière organique .....	17
---	----

B.2. Rétention de l' amitrole dans les sols .....	19
---	----

C. Mobilité de l' amitrole dans les sols .....	20
--	----

C.1. Migration de l' amitrole dans les sols.....	20
--	----

C.2. Recherche d' amitrole dans les eaux.....	21
---	----

V. Conclusions .....	21
----------------------	----

<b>2<sup>ème</sup> Partie : Echantillonnage de sols représentatifs des vignobles français et mise au point des méthodes d'analyse de l'amirole</b>
--

<b>Chapitre 3.....</b>	<b>23</b>
<b>Echantillonnage de sols représentatifs des vignobles français .....</b>	<b>23</b>
I. Introduction .....	23
II. Caractéristiques des vignobles échantillonnés et des sols prélevés .....	24
A. Alsace.....	24
A.1. Contexte géographique et climatique .....	24
A.2. Contexte géologique et pédologique .....	24
A.3. Choix et caractéristiques des sols viticoles échantillonnés.....	26
B. Bourgogne.....	27
B.1. Contexte géographique et climatique .....	27
B.2. Contexte géologique et pédologique.....	27
B.3. Choix et caractéristiques des sols échantillonnés .....	28
C. Beaujolais.....	29
C.1. Contexte géographique et climatique .....	29
C.2. Contexte géologique et pédologique.....	29
C.3. Choix et caractéristiques des sols viticoles échantillonnés .....	31
D. Bordelais .....	32
D.1. Contexte géographique et climatique .....	32
D.2. Contexte géologique et pédologique .....	32
D.3. Choix et caractéristiques des sols viticoles échantillonnés.....	34
E. Champagne.....	34
E.1. Contexte géographique et climatique.....	34
E.2. Contexte géologique et pédologique.....	35
E.3. Choix et caractéristiques des sols viticoles échantillonnés .....	36
F. Côtes du Rhône .....	36
F.1. Contexte géographique et climatique.....	36
F.1.1. Côtes du Rhône septentrionales .....	37
F.1.1. Côtes du Rhône méridionales .....	37
F.2. Contexte géologique et pédologique .....	38
F.2.1. Côtes du Rhône septentrionales .....	38
F.2.2. Côtes du Rhône méridionales.....	39
F.3. Choix et caractéristiques des sols viticoles échantillonnés .....	39
G. Languedoc - Roussillon.....	40
G.1. Contexte géographique et climatique .....	40
G.2. Contexte géologique et pédologique .....	41
G.3. Choix et caractéristiques des sols viticoles échantillonnés.....	43
H. Val de Loire.....	43
H.1. Contexte géographique et climatique .....	43
H.2. Contexte géologique et pédologique .....	44
H.3. Choix et caractéristiques des sols viticoles échantillonnés.....	45
III. Propriétés physico-chimiques des sols prélevés .....	45



<b>Chapitre 4</b> .....	<b>47</b>
<b>Mise au point des techniques analytiques : Extraction de l' amitrole des sols et analyse des résidus</b> .....	<b>47</b>
I. Introduction .....	47
II. Analyse chromatographique.....	47
A. Amitrole.....	47
B. Protocole expérimental.....	47
III. Extraction.....	48
A. Matériels et méthodes.....	48
A.1. Sols.....	48
A.2. Solvants.....	48
A.3. Protocole expérimental.....	48
B. Résultats .....	49
III. Purification des extraits.....	50
A. Matériels et méthodes.....	50
B. Résultats .....	50
III. Concentration .....	51
VI. Conclusion.....	51

<b>3<sup>ème</sup> Partie : Etude expérimentale de la rétention de l' amitrole dans les sols viticoles</b>
--

<b>Chapitre 5</b> .....	<b>52</b>
<b>Caractérisation de la rétention de l' amitrole dans les sols</b> .....	<b>52</b>
I. Introduction .....	52
II. Matériels et méthodes.....	54
A. Les sols .....	54
B. L' amitrole .....	55
C. Protocoles expérimentaux .....	55
C.1. Cinétique de rétention .....	55
C.2. Isothermes de rétention .....	56
C.3. Cinétiques de désorption .....	56
C.4. Isothermes de désorption.....	57
D. Mesure et analyse de la radioactivité.....	57
III. Résultats et Discussion.....	58
A. Cinétique de rétention de l' amitrole dans les sols.....	58
A.1 Effet des propriétés des sols sur les cinétiques de rétention .....	58
A.2. Effet de l' activité biologique sur les cinétiques de rétention.....	60
A.2.1. Cinétiques de rétention dans un sol en présence d' agents biocides .....	60
A.2.2. Cinétiques de rétention après stérilisation du sol par la chaleur .....	61
A.2.2. Cinétiques de rétention dans un sol à basse température.....	62
A.3. Effet de la macro-structure du sol sur les cinétiques de rétention.....	63
A.4. Procédure simplifiée pour la détermination des grandeurs $Q_0$ et A .....	63
B. Isothermes de sorption de l' amitrole dans les sols .....	64
C. Cinétiques de désorption de l' amitrole dans les sols.....	66
D. Isothermes de désorption de l' amitrole dans les sols .....	66
IV. Conclusions .....	69

<b>Chapitre 6</b> .....	<b>70</b>
<b>Identification des paramètres pédologiques déterminant la rétention de l'amtrole dans les sols</b> .....	<b>70</b>
I. Introduction.....	70
II. Matériels et méthodes.....	71
A. Les Sols.....	71
B. L'amtrole .....	72
C. Protocole expérimental.....	72
III. Résultats et discussion .....	73
A. Description des cinétiques de rétention.....	73
B. Rétention instantanée.....	73
B.1. Etude statistique des valeurs de $Kd_0$ .....	73
B.2. Analyse régionale de $Kd_0$ et effet du type de sol.....	73
B.3. Propriétés physico-chimiques des sols déterminant $Kd_0$ .....	76
B.4. Expression de $Kd_0$ en fonction des propriétés physico-chimiques des sols .....	81
C. Evolution de la rétention au cours du temps.....	82
C.1. Description statistique de l'évolution de la rétention.....	82
C.2. Analyse régionale de l'évolution de la rétention et effet du type de sol .....	83
C.3. Propriétés physico-chimiques des sols déterminant l'évolution de la rétention .....	84
IV. Conclusions .....	85
<b>Chapitre 7</b> .....	<b>86</b>
<b>Caractérisation physico-chimique des complexes amtrole – cuivre en solution</b> .....	<b>86</b>
I. Introduction .....	86
II. Matériels et méthodes.....	87
A. Potentiométrie.....	87
A.1. Solutions de cuivre et d'amtrole.....	87
A.2. Mesures potentiométriques .....	87
A.3. Exploitation des résultats .....	88
A.3.1 Détermination des écarts entre pH mesurés et pH réels .....	88
A.2.2. Détermination des pKa expérimentaux de l'amtrole .....	89
A.2.3. Mise en évidence des complexes et détermination de leur stœchiométrie.....	89
B. Spectrophotométrie d'absorption dans le visible .....	90
C. Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	90
III. Résultats et discussion .....	91
A. Caractérisation potentiométrique des propriétés de l'amtrole et ses complexes avec le cuivre.....	91
A.1. Détermination des constantes de dissociation (pKa) de l'amtrole .....	91
A.2. Mise en évidence des complexes ATA-Cu et détermination de leur stœchiométrie.....	92
B. Caractérisation spectrophotométrique des complexes amtrole - Cu .....	95
C. Caractérisation des liaisons impliquées dans la complexation à l'aide de la spectrométrie RMN .....	98
IV. Conclusion.....	99
<b>Chapitre 8</b> .....	<b>100</b>
<b>Effet du cuivre sur la sorption et la désorption de l'amtrole dans les sols</b> .....	<b>100</b>
I. Introduction.....	100
II. Matériels et Méthodes .....	101

A. Les Sols.....	101
B. L' amitrole et le cuivre .....	102
C. Protocoles expérimentaux .....	102
C.1. Effet de l' ordre d' ajout du cuivre et de l' amitrole sur leur rétention dans un sol .....	102
C.2. Effet du pH sur les isothermes de sorption de l' amitrole seul ou mélangé au cuivre.....	103
C.3. Sorption et désorption de l' amitrole dans deux sols en fonction de leur teneur en cuivre .....	104
D. Dosage du cuivre et mesure de la radioactivité.....	105
III. Résultats.....	105
A. Effet de l' ordre d' ajout du cuivre et de l' amitrole sur leur rétention dans un sol.....	105
A.1. Effet sur la sorption du cuivre.....	105
A.2. Effet sur la sorption de l' amitrole.....	106
B. Effet du pH sur les isothermes de sorption de l' amitrole seul ou mélangé au cuivre .....	108
C. Sorption et désorption de l' amitrole dans deux sols en fonction de leur concentration en cuivre .....	110
C.1. Sorption de l' amitrole en fonction de la teneur en cuivre des sols .....	110
C.2. Désorption de l' amitrole en fonction de la teneur en cuivre.....	111
IV. Conclusions .....	113

<p><b>4<sup>ème</sup> Partie : Etude expérimentale de la dégradation et de la stabilisation de l' amitrole</b></p> <p><b>dans les sols viticoles</b></p>
--

<b>Chapitre 9.....</b>	<b>115</b>
<b>Minéralisation de l' amitrole dans les sols .....</b>	<b>115</b>
I. Introduction .....	115
II. Matériels et méthodes.....	116
A. Sols.....	116
B. Amitrole .....	116
C. Protocole expérimental.....	116
III. Résultats et discussion .....	118
A. Minéralisation de l' amitrole dans les sols .....	118
A.1. Description et analyse des cinétiques de minéralisation.....	118
A.2. Temps de demi-vie de minéralisation de l' amitrole.....	120
A.3. Description mathématique des cinétiques de minéralisation.....	121
B. Effet des propriétés des sols sur la minéralisation de l' amitrole .....	125
C. Effet de l' historique de traitement phytosanitaire des sols sur la minéralisation de l' amitrole.....	128
IV. Conclusions .....	129
<b>Chapitre 10.....</b>	<b>131</b>
<b>Dégradation et stabilisation de l' amitrole dans les sols.....</b>	<b>131</b>
I. Introduction .....	131
II. Matériels et méthodes.....	132
A. Sols.....	132
B. Amitrole .....	134
C. Protocole expérimental.....	134
D. Mesures et analyses .....	136
D.1. Analyse du CO <sub>2</sub> total.....	136

D.2. Mesure de la radioactivité dans les solutions et dans les sols.....	136
D.3: Analyse du carbone organique soluble.....	136
D.4. Analyse chromatographique des extraits.....	136
III. Résultats et discussion .....	137
A. Effet des propriétés pédologiques sur la dégradation de l' amitrole .....	137
A.1. Minéralisation de l' amitrole.....	137
A.2. Répartition des résidus non minéralisés .....	137
A.3. Analyse de la fraction extractible .....	140
A.4. Durée de demi-vie de l' amitrole dans les sols.....	143
A.5. Relation entre minéralisation et dégradation.....	144
B. Effet de l' activité biologique des sols sur la dégradation de l' amitrole .....	145
B.1. Effet de la stérilisation des sols.....	145
B.2. Relation avec l' activité globale de la microflore.....	146
B.3. Effet de l' humidité des sols.....	147
C. Effet de la température .....	149
IV. Conclusions .....	151
<b>Chapitre 11 : Conclusions générales et perspectives .....</b>	<b>153</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>157</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>169</b>

## **Introduction générale**

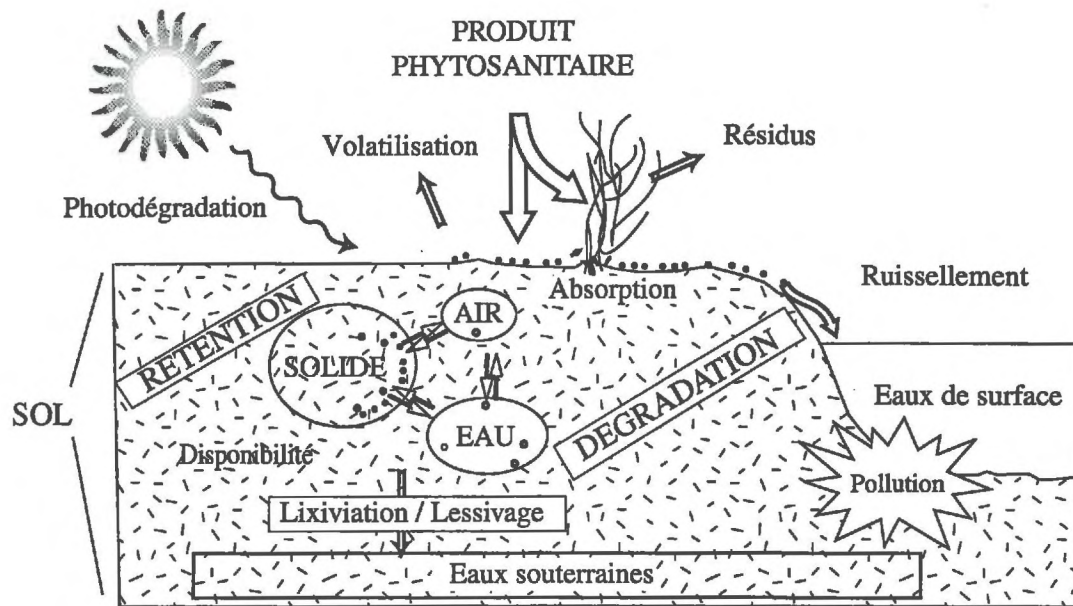
---

## Introduction générale : Contexte, objectifs et démarches de l'étude

La gestion des pollutions d'origine diffuse est un des nombreux défis qui se présentent à l'agriculture du XXI<sup>e</sup> siècle. La présence de certains produits phytosanitaires dans les eaux est l'objet d'inquiétudes croissantes auprès des consommateurs, des autorités nationales et internationales. En 1989, la France ratifiait la directive européenne 80/778, qui limite la concentration en pesticides dans l'eau potable à  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$  pour chaque pesticide, et  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$  pour l'ensemble d'entre eux. Dans certaines régions, les ressources en eaux se sont dégradées à un point tel que la production d'eau potable respectant ces normes est problématique. Les nouvelles procédures d'homologation des produits phytosanitaires, mises en place au niveau européen depuis une dizaine d'années, ont, entre autres, pour but de limiter les risques de pollution des ressources en eau. Toutes les nouvelles matières actives y sont soumises, mais également les plus anciennes, qui font l'objet d'une procédure de ré-homologation.

L'amtrole, ou 3-amino-1,2,4-triazole, est un herbicide foliaire utilisé en Europe depuis une quarantaine d'année en arboriculture, viticulture et pour le désherbage des zones non agricoles. Son mode d'action systémique et son large spectre d'action en font une matière active très utilisée pour le désherbage non sélectif. Il s'agit, avec le glyphosate et le glyfosinate de l'herbicide le plus utilisé pour le désherbage des vignes. Comme toutes les matières actives de sa génération, l'amtrole a fait l'objet d'une procédure de ré-homologation au niveau européen. Dans ce contexte, il s'est avéré utile d'acquérir plus d'informations sur son comportement dans l'environnement.

Le sol joue le rôle de filtre entre la surface de la parcelle agricole et les eaux souterraines. Le risque de transfert d'un produit phytosanitaire vers les eaux est donc lié à son



**Figure 1.1 : Mécanismes impliqués dans la dissipation des produits phytosanitaires dans l'environnement**

comportement dans le sol. En particulier, sa rétention et sa dégradation dans le sol sont les deux phénomènes clés qui vont déterminer son devenir dans l'environnement (Figure 1.1).

L'objectif général de ce travail est de caractériser le comportement de l'amtrole dans les sols pour permettre une évaluation des risques de contamination des eaux. Pour atteindre cet objectif, nous allons (1) caractériser la rétention et la dégradation de l'amtrole dans le contexte pédo-climatique français ; (2) identifier les mécanismes impliqués dans la rétention et la dégradation de l'amtrole dans les sols ; (3) évaluer l'effet des paramètres pédo-climatiques sur ces phénomènes. Ces travaux ont pour but de fournir des éléments d'explication et de prévision du comportement de l'amtrole, et de manière plus générale, de contribuer à la compréhension des mécanismes impliqués dans la dissipation des pesticides polaires dans les sols. En effet, si le comportement des pesticides apolaires et hydrophobes dans les sols est relativement bien connu, la situation est différente en ce qui concerne les pesticides polaires et ionisables comme l'amtrole.

Ce mémoire est divisé en 4 parties. La première partie expose la synthèse des connaissances déjà acquises sur le comportement de l'amtrole dans les sols. Cette analyse bibliographique justifie ce travail et montre que de nombreuses interrogations demeurent sur les mécanismes responsables de la dissipation de l'amtrole dans les sols :

- 1) Quels sont les paramètres déterminant la rétention de l'amtrole dans les sols ?
- 2) Quels sont les paramètres déterminant la dégradation de l'amtrole dans les sols ?
- 2) Comment varient ces deux phénomènes en fonction des propriétés des sols ?

Ces questions ont conduit la société CFPI Nufarm et l'unité mixte INRA-INA-PG « Environnement et Grandes Cultures » à mettre en place le programme de recherche dans lequel s'inscrit cette thèse.

Dans une deuxième partie, le choix des sols utilisés dans cette étude sera décrit ainsi que les mises au point réalisées pour optimiser l'extraction de l'amtrole des sols et l'analyse des



résidus. Pour caractériser le plus objectivement possible le comportement d'un pesticide dans l'environnement, il est utile d'étudier son devenir dans un nombre suffisant de situations. L'amtrole étant très utilisé en viticulture, une collection d'une soixantaine de sols, représentatifs des principaux vignobles français, est établie pour caractériser son comportement. Pour s'affranchir des difficultés analytiques, et pour suivre précisément son devenir dans les sols, l'amtrole marqué au  $^{14}\text{C}$ , au niveau  $\text{C}_3$  du cycle triazole, sera utilisé. Cet atome correspond au dernier atome de carbone minéralisé (Chapitre 2).

La troisième partie présente l'étude expérimentale de la rétention de l'amtrole dans les sols. Dans un premier temps, la rétention et la libération sont étudiées dans quelques sols, en milieu dispersé. Ceci permet d'élaborer une méthode pour caractériser ensuite la rétention de l'amtrole dans l'ensemble des sols échantillonnés. L'analyse des corrélations existant entre la rétention de l'amtrole et les propriétés physico-chimiques des sols fournit des informations sur les mécanismes impliqués. L'étude plus détaillée de quelques-uns de ces mécanismes est ensuite entreprise.

La quatrième partie présente l'étude expérimentale de la dégradation de l'amtrole dans les sols. Dans un premier temps, la minéralisation de l'amtrole, qui correspond à sa dégradation ultime, est déterminée dans l'ensemble des sols échantillonnés. A partir de ces résultats, quelques sols sont choisis pour étudier la dégradation et la stabilisation de l'amtrole en faisant varier les conditions expérimentales, afin d'identifier les mécanismes impliqués et les paramètres les modulant.

# **1<sup>ère</sup> PARTIE**

## **Synthèse bibliographique**

### **Chapitre 2 : L'amitrole : propriétés physico-chimiques, méthodes d'analyse et comportement dans les sols**

## Chapitre 2

# L'amtrole : propriétés physico-chimiques, méthodes d'analyse, et comportement dans les sols

### I. INTRODUCTION

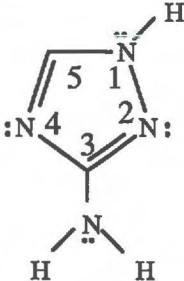
L'amtrole a été breveté comme substance herbicide aux USA en 1954. C'est un herbicide foliaire systémique et non sélectif. Après son absorption par les feuilles, il migre dans le xylème et le phloème et provoque la chlorose des parties aériennes. Ses effets sont multiples (Carter, 1975 ; Schneider, 1989) mais sa phytotoxicité est essentiellement liée à l'arrêt de la biosynthèse des caroténoïdes et à l'inhibition de la catalase (Gauvrit et Gaillardon, 1986). L'absence de caroténoïdes aboutit à l'oxydation des chlorophylles et l'inhibition de la catalase provoque l'accumulation d'eau oxygénée, qui attaque les constituants cellulaires.

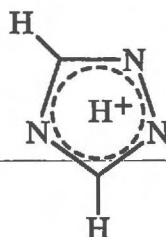
L'amtrole est utilisé en usage non agricole, et en usage agricole sur les cultures de vignes, les vergers et les oliveraies. En arboriculture et en viticulture, la dose d'application homologuée en France est de 3,6 kg ha<sup>-1</sup>. L'amtrole, non sélectif, est très efficace sur les jeunes pousses ainsi que sur les plantes déjà développées. Il peut être utilisé en désherbage d'automne, de sortie d'hiver, de printemps ou d'été. Les modalités d'utilisation sont (CFPI Nufarm) :

- Le désherbage général (sur l'ensemble de la parcelle ou uniquement sur le rang) pour la destruction d'une flore annuelle, bisannuelle, pérenne et vivace installée.
- Le traitement sur les tâches de mauvaises herbes, pour la destruction des ronces, des chardons, du chiendent, et du rumex.

Il existe diverses spécialités commerciales à base d'amtrole seul (Weedazol TL<sup>®</sup>, Radoxone TL<sup>®</sup>, Tradiazole TA<sup>®</sup>, Diazole TL<sup>®</sup>, Cidax TL<sup>®</sup>), ou associé à d'autres herbicides, foliaires

**Tableau 2.1 : Principales propriétés physico-chimiques de l'amitrole**

3-amino-1,2,4-triazole (Tautomère <i>IH</i> )		
Tension de vapeur	5,87 10 <sup>-5</sup> Pa à 20°C (Hornsby et al., 1996)	
Température fusion	155°C	
Température ébullition	instable au dessus de 269°C	
Solubilité dans l'eau	pH 4 : > 1384 g L <sup>-1</sup> pH 7 : 264 g L <sup>-1</sup> pH 10 : 261 g L <sup>-1</sup>	
Solubilité solvants organiques	acétone : 3 g L <sup>-1</sup> 1,2-dichloroéthane < 0.1 g L <sup>-1</sup> n-heptane << 0,1 g L <sup>-1</sup> p-xylène << 0,1 g L <sup>-1</sup> méthanol : 133 - 160 g L <sup>-1</sup>	
Kow	Log Kow = -0,97 (Chamberlain, 1996)	
pKa	Shephard et al. (1985)	4 ; 11,1
	Wauchope et al. (1992)	4,17
	Pichon et Hennion (1993)	1,6 ; 4,2 ; 10,5
	Chamberlain et al. (1996)	4,19 ; 10,72
	Birkner-Wechsler (1996)	3,17 ; 4,75 ; 9,45 ; 9,96



**Figure 2.1 : Représentation du noyau triazole selon Potts (1961)**

(paraquat, glyphosate) ou racinaires (terbuthylazine, diuron, simazine, isoxaben). Pratiquement toutes ces spécialités contiennent du thiocyanate d'ammonium, ce qui limite la conjugaison de l' amitrole à la sérine, voie majeure de détoxication majeure dans les plantes (Carter, 1975).

L'objectif de ce chapitre est de présenter les principales propriétés physico-chimiques de l' amitrole, les techniques permettant de l'extraire des sols et de l'analyser, et de synthétiser les connaissances déjà acquises sur son comportement dans les sols.

## II. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'AMITROLE

### A. Structure et propriétés

L' amitrole, ou 3-amino-1,2,4-triazole, est une base faible aromatique, constituée d'un noyau triazole substitué par une amine primaire. C'est une molécule de faible poids moléculaire, non volatile, très polaire, qui a une solubilité élevée dans l'eau et faible dans les solvants organiques (Tableau 2.1). L' amitrole est très stable dans l'eau, en milieu alcalin ( $\text{NH}_4\text{OH}$  2 M à ébullition) ou acide ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M à ébullition), Kröller (1966).

Le noyau triazole est amphotère, polaire, stable chimiquement et a un caractère aromatique. Par l'étude des moments dipolaires, des densités électroniques et de la structure des sels d' amitrole, Potts (1961) montre que la densité électronique la plus importante du noyau triazole est située au niveau de l'azote en position 4. Le noyau triazole peut exister sous plusieurs formes tautomères, elles-mêmes existant sous plusieurs formes mésomères. Selon Potts (1961), il serait plus juste, de considérer l'hydrogène tautomérique comme un proton relié au noyau chargé négativement et stabilisé par résonance (Figure 2.1).

En ce qui concerne l' amitrole, selon Potts (1961) les tautomères *1H* et *4H* sont les deux formes majoritaires. Dans le cas du 5-amino-1,2,4-triazole, Starova et al. (1978) observent également le tautomère *2H*, mais en tant qu'espèce minoritaire.

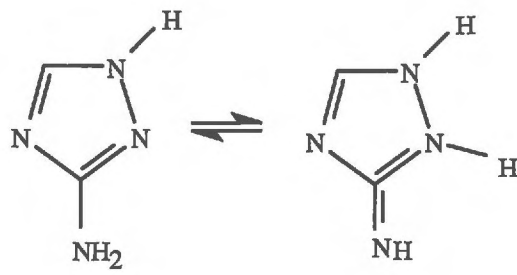


Figure 2.2 : Formes tautomériques (amine et imine) de l'amitrole en solution, d'après Kröller (1966)

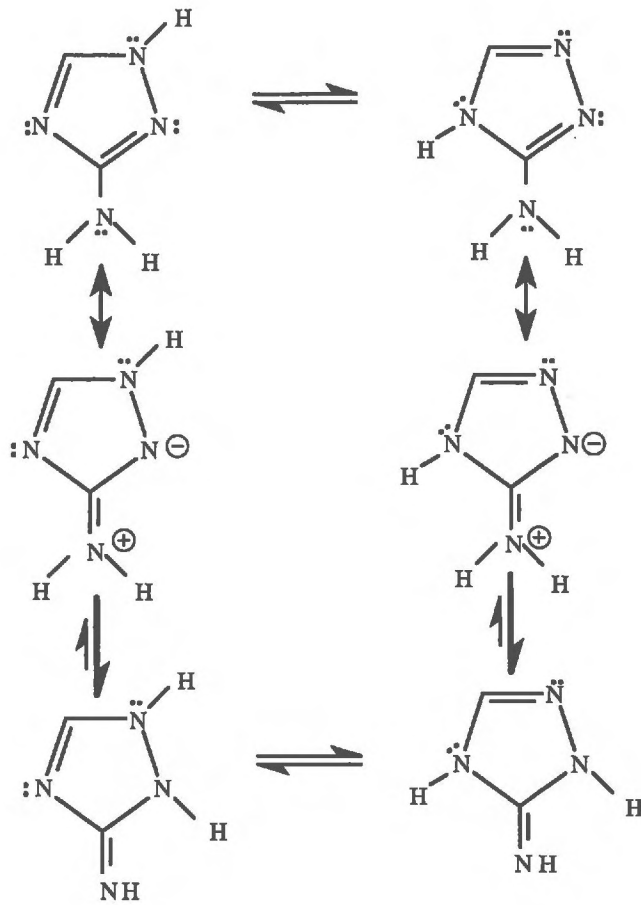


Figure 2.3 : Principales formes tautomériques de l'amitrole en solution

En solution, l' amitrole peut exister sous deux formes, imine et amine (Figure 2.2), qui selon Krölller (1966), se trouvent en proportions égales. La forme imine est stabilisée par résonance et contribue fortement à la structure réelle de l' amitrole (Russel et al., 1968). La Figure 2.3 représente les principales formes tautomères de l' amitrole en solution.

## B. Propriétés acido-basiques

L' amitrole est une molécule qui peut exister sous forme neutre, chargée positivement ou négativement selon le pH du milieu où elle se trouve. Plusieurs constantes de dissociation sont relevées dans la littérature (Tableau 2.1). D' après la structure de la molécule, il semble vraisemblable que l' amitrole possède 3 sites ionisables. Les valeurs de pKa retenues tout au long de notre travail sont donc celles proposées par Pichon et Hennion (1993). Les équilibres acide-base de l' amitrole sont représentés sur la Figure 2.4.

## C. Complexation avec les métaux

L' amitrole possède des propriétés de complexation avec les métaux (Sund, 1956 ; Ashton, 1963 ; Krölller, 1966 ; Russel et al., 1968 ; Lenarcik et al., 1980 ; Fredrick et Gentile, 1960a,b ; Lukasiewicz et al., 1996, 1997, 1999 ; Najer et al., 1997 ; Krajewski et al., 1998 ; Maqueda et al., 1999). Les résultats relevés dans la bibliographie sur la complexation de l' amitrole par les métaux et le magnésium sont résumés dans le Tableau 2.2. Krölller (1966) montre que les complexes formés entre l' amitrole et Co, Ni, Fe, Cd, Zn, Hg et Ag sont insolubles dans l' eau. Les seuls complexes solubles en milieu aqueux sont les complexes amitrole-cuivre.

La stoechiométrie, la stabilité et la géométrie des complexes dépendent de la nature du métal. Pour la plupart des métaux, les complexes les plus stables sont ceux où deux molécules d' amitrole sont liées à un atome métallique (Lenarcik et al., 1980). Les constantes globales de formation des complexes sont de l' ordre de  $10^5$  pour  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $10^3$  pour  $\text{Co}^{2+}$ , et  $10^2$  pour  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  (Fredrick et Gentile, 1960b ; Lenarcik et al., 1980). Aucune valeur n' est relevée pour le cuivre.

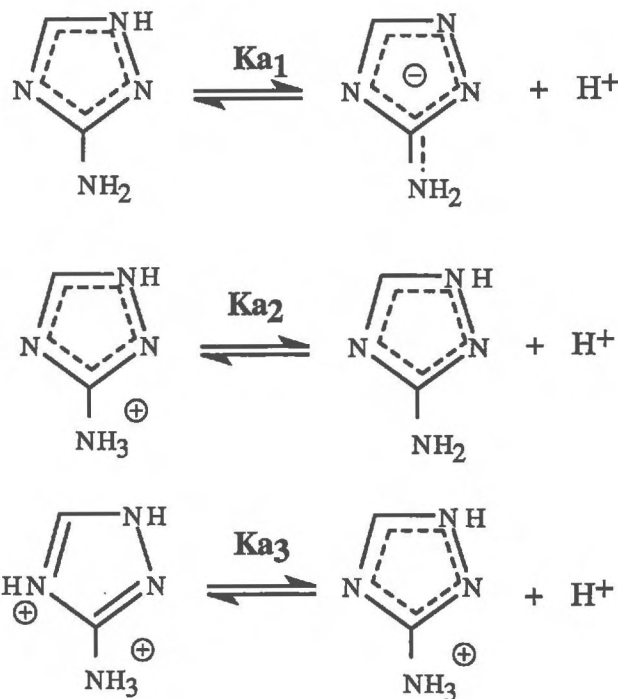


Figure 2.4 : Equilibres acide – base de l’amtrole en solution (les valeurs de pKa sont proposées par Pichon et Hennion, 1993)

Tableau 2.2 : Récapitulatif des complexes mis en évidence entre l’amtrole et les métaux

Métal	Ni	Cu	Co <sup>2+</sup>	Co <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
Sund (1956)	C	C	C	/	?	?	/	/	/	/	C
Ashton (1963)	C	C	C	/	0	0	/	/	/	/	0
Kröller (1966)	C	C	C	C	C	/	/	C	C	C	/
Russel et al. (1968)	C	C	/	/	/	/	/	/	/	/	0
Fredrick et Gentile (1960 a,b)	/	/	/	/	C	/	C		/	/	/
Lenarcik et al. (1980)	C	/	C	/	/	/	/	C	/	/	/

C : formation de complexes ; 0 : pas de formation de complexes ;

/ : non étudié ; ? : formation de complexes mais état d’oxydation du métal non précisé



La géométrie des complexes formés avec Fe, Co, Cd et Ni est octaédrique, avec dans le cas particulier de Cd, l' amitrole qui prend la place des molécules d' eau dans la sphère d' hydratation du métal (Fredrick et Gentile, 1960a ; Lenarcik et al., 1980). Certains auteurs ont par ailleurs montré que la complexation des métaux par l' amitrole consistait en une chélation où, chaque molécule d' amitrole forme deux liaisons avec le métal, la première via l' amine primaire et la seconde via un azote du noyau triazole (Fredrick et Gentile, 1960a ; Russel et al., 1968). Les structures des complexes entre l' amitrole et quelques métaux sont représentées sur la Figure 2.5.

### **III. ANALYSE ET EXTRACTION DE L' AMITROLE DES SOLS**

#### **A. Introduction**

L' amitrole est une petite molécule, très polaire, hydrophile, et faiblement soluble dans les solvants organiques. Ses propriétés de base faible lui confèrent une réactivité chimique relativement importante. Par ailleurs, elle n' est pas volatile et absorbe peu dans l' UV. Ces caractéristiques rendent son extraction des matrices naturelles (eau, sols, végétaux) et son analyse relativement difficile.

#### **B. Méthodes d' analyse de l' amitrole**

##### **B.1. Méthodes d' analyses de l' amitrole après dérivation**

###### ***B.1.1. Méthodes colorimétriques***

Les premières techniques de dosages de l' amitrole étaient colorimétriques et se basaient sur une réaction de l' amine primaire avec un réactif à base de nitroprussiate (Sund, 1956). Cette méthode, sensible mais peu spécifique, a été améliorée par plusieurs auteurs (Day et al., 1961 ; Riepma, 1962 ; Ercegovich et Frear, 1964) avant d' être abandonnée.

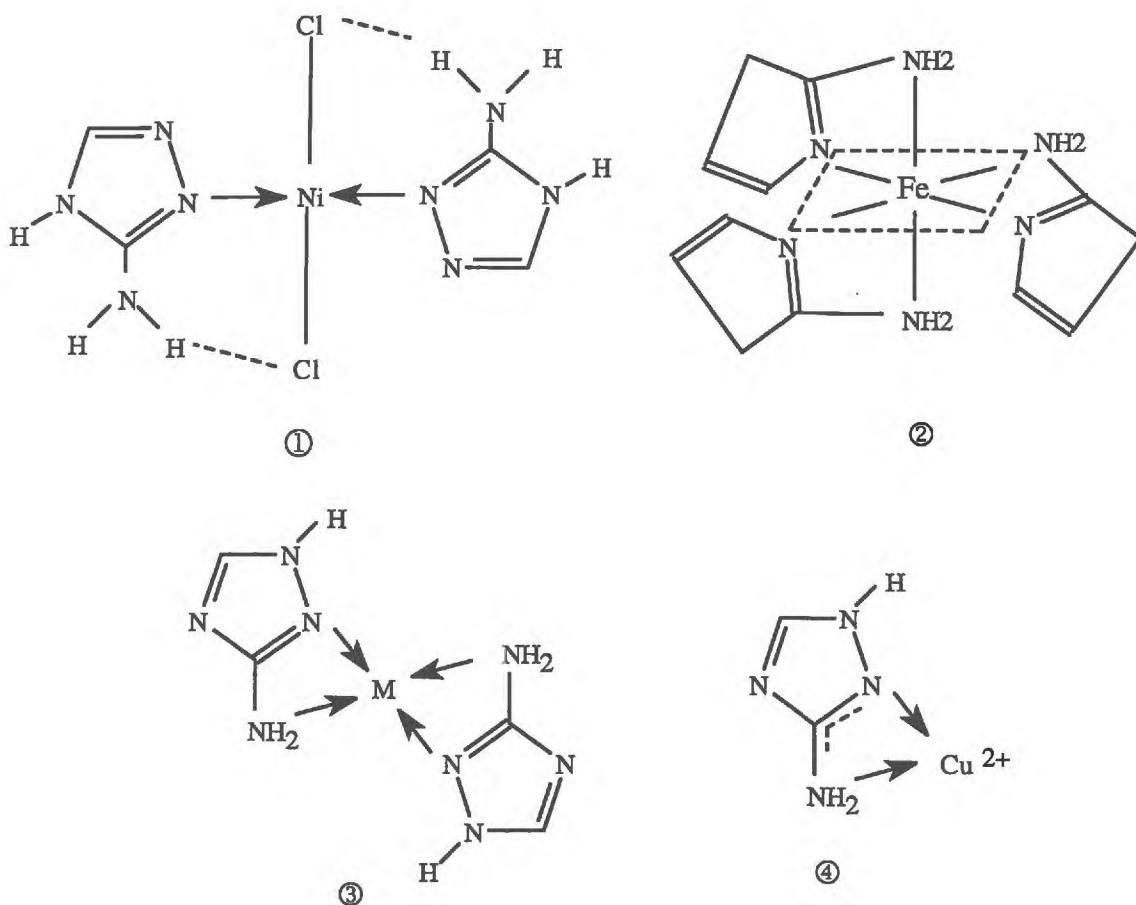


Figure 2.5 : Structures des complexes formés entre l'amitrone et divers métaux ① : d'après Sund (1956) ; ② et ③ : d'après Fredrick et Gentile (1960a) ; et ④ : d'après Russel et al. (1968)

Les méthodes développées par la suite reposent sur la nitrosation de l'amine primaire en milieu très acide. Certains auteurs dosent ensuite directement le dérivé nitroso par Chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP) avec détection UV (Soulier et al., 1980), tandis que d'autres poursuivent la réaction en formant, à partir du dérivé nitroso, le sel de diazonium, qui peut ensuite être couplé à divers chromophores (Storherr et Burke, 1961 ; Herrett et Linck, 1961 ; Drewes et Blume, 1976 ; Pribyl et al., 1978 ; Lokke, 1980 ; Galoux et al., 1982 ; Archer, 1984 ; Birkner – Wechsler, 1996). Après dérivation, la quantification est effectuée soit directement par photométrie soit après CLHP.

Actuellement, une méthode fluorimétrique est utilisée en routine pour l'analyse de l' Amitrole dans les eaux (Ambrosi et al., 1999). Elle est basée sur la détection en CLHP d'un dérivé fluorescent obtenu après couplage de l' Amitrole à la fluorescamine (Dornseiffen et Verwaal, 1988 ; Lochtman et al., 1991). Cette réaction très sensible et spécifique est cependant délicate à mettre en œuvre. En effet, l'intensité de la fluorescence dépend de faibles variations de pH et de température, et le dérivé fluorescent est instable dans le temps.

### ***B.1.2. Chromatographie en phase gazeuse (CPG)***

Le dosage direct par CPG est impossible car l' Amitrole est très peu volatile et a tendance à être fortement retenu sur la plupart des phases stationnaires (Pribyl et al., 1978 ; Van der Poll et al., 1988 ; Birkner–Wechsler, 1996). Il est nécessaire de procéder à une dérivation préalable de la molécule pour la rendre plus volatile et moins réactive. La seule méthode développée consiste à acétyler l' Amitrole par l'anhydride acétique en présence d'éthanol (Van der Poll et al., 1988 ; Birkner–Wechsler, 1996). Le dérivé acétylé est détecté en CG, mais la sensibilité du détecteur thermo-ionique diminue rapidement sans pouvoir être rétablie (Birkner–Wechsler, 1996).

## **B.2. Méthodes d'analyse de l' Amitrole sans dérivation**

Des méthodes de dosage direct de l' Amitrole ont été développées en CLHP. Certains auteurs ont essayé de mettre au point d'autres techniques comme l'immuno-chimie (Jung et al., 1991) ou

l'électrophorèse capillaire (Birkner-Wechsler, 1994). Elles restent cependant qualitatives et ne permettent pas d'obtenir des seuils de détection suffisamment bas. L'utilisation de la CLHP, souvent appropriée pour le dosage des molécules polaires, nécessite d'une part d'avoir un mode de détection sensible de la molécule à analyser (UV, électrochimie) d'autre part d'avoir une technique de séparation chromatographique efficace.

### ***B.2.1. Mode de détection***

L' Amitrole absorbe trop faiblement en UV pour être détecté à des seuils suffisamment bas (Pribyl et al., 1978, Dugay et Hennion, 1995 ; Birkner-Wechsler, 1996). La détection électrochimique peut par contre être utilisée (Ternes et Rüssel-Sinn, 1987 ; Pachinger et al., 1992 ; Kräutler et Dorn, 1995 ; Bernwieser et Sontag, 1993 ; Pichon et Hennion, 1993 ; Meyer et Henze, 1994 ; Birkner-Wechsler, 1996). Ce type de détection, très sensible, est cependant fortement perturbé par la présence d'ions ou d'autres composés dans les échantillons à analyser (Pichon et Hennion, 1993 ; Dugay et Hennion, 1995). Ce mode de détection, délicat à utiliser pour des échantillons d'eau, est probablement inutilisable pour des échantillons obtenus à partir d'extraits de sols ou de végétaux.

### ***B.2.2. Séparation chromatographique***

L' Amitrole est fortement retenu sur les phases stationnaires du type oxide d'aluminium ou de silice, utilisées en chromatographie en phase normale, et n'est plus désorbable (Storherr et Onley, 1962 ; Pribyl et al., 1978). Très polaire et très peu hydrophobe, il n'est pratiquement pas retenu sur les colonnes en phase stationnaires du type Silice-C18, Copolymère PRP-1 ou Carbon Hypercarb graphitic, utilisées en chromatographie en phase inverse (Dornseiffen et Verwaal, 1988 ; Pichon et Hennion, 1993 ; Meyer et Henze, 1994 ; Birkner - Wechsler, 1996). L'utilisation de phases stationnaires échangeuses d'ions pose également des problèmes du fait d'une importante compétition entre l' Amitrole et les cations inorganiques (Pichon et Hennion, 1993).

La technique de séparation la plus appropriée semble la chromatographie par paire d'ions en phase inverse (Ternes et Rüssel-Sinn, 1987 ; Pachinger et al., 1992 ; Bernwieser et Sontag, 1993). Cette technique repose sur la formation d'une paire d'ion entre l' amitrole chargé positivement et un contre-ion amphotère composé d'un groupement chargé négativement et d'une chaîne carbonée hydrophobe. La paire d'ion ainsi formée est retenue sur une phase inverse par le biais de la chaîne carbonée hydrophobe du contre-ion. Dans le cas de l' amitrole, cette technique n'est utilisable qu'en présence d'une faible concentration en cations inorganiques. En effet, dans ce type de chromatographie, il y a compétition durant l'élution entre les paires d'ions formées entre le contre-ion et les cations organiques et inorganiques. En général, si la paire d'ion formé avec le cation organique est plus hydrophobe que celle qui est formée avec le cation inorganique, la compétition est en faveur de l'adsorption la paire d'ions hydrophobe sur la phase stationnaire. En revanche, dans les cas de l' amitrole, la paire d'ion formée est polaire, et la compétition entre les différentes espèces de paires d'ions est importante. La séparation de l' amitrole par cette technique se rapproche alors plus d'un échange ionique (Pichon et Hennion, 1993). Ceci peut poser des problèmes, en particulier lors de la concentration d'échantillons d'eau où les cations inorganiques sont également concentrés.

### **C. Méthode d'extraction de l' amitrole des sols**

L' amitrole étant hydrophile et polaire, son extraction des sols est la plupart du temps réalisée avec des solvants polaires et aqueux. L'eau est très souvent utilisée, avec des rendements compris entre 73 et 90 % (Sund, 1956 ; Day et al., 1961 ; Pribyl et al., 1978). Certains auteurs observent que l'ajout de sels diminue les rendements d'extraction (Sund, 1956) tandis que d'autres observent qu'ils les augmentent (Freed et Furtick, 1961 cités par Ercegovich et Frear, 1964). Les mélanges eau – alcool (éthanol ou méthanol) sont également souvent utilisés, à froid (Birkner-Wechsler, 1996) ou à chaud (Ashton, 1963 ; Kaufman et al., 1968). Les rendements d'extraction, compris entre 60 et 90 % diminuent lorsque la teneur en carbone organique et en argile des sols

**Tableau 2.3 : Méthodes d'extraction de l'amitrole des sols relevées dans la bibliographie**

Sol	Rapport sol / solution	Durée (min)	N	Solvant	Rdt (%)	Auteur	
Limon	200 g / 300 mL	15	1	Eau	86	<i>Sund (1956)</i>	
				K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5 %	82		
				KCl 5 %	83		
				KCl 10 %	79		
				KNO <sub>3</sub> 5 %	78		
				KC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> 5 %	79		
				NaCl 5 %	82		
				Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5 %	82		
Argile limoneuse	100 g / 100 mL	1	1	H <sub>2</sub> O	73	<i>Day et al. (1961)</i>	
Limon argilo-sableux					97		
Limon argilo-sableux	1) 1 g / 10 mL	10	1	1) Ethanol 80 % à ébullition	96	<i>Ashton (1963)</i>	
	2) quelques mL		3	2) Ethanol 80 %			
Limon argileux	1) 6 g / 10 mL	20	1	1) Ethanol 95 % à 90 °C	90	<i>Kaufman et al. (1968)</i>	
	2) quelques mL		2	2) Ethanol 95 %			
Limon sableux					95		
Fumier			idem		60 - 65		
	?	?	?	Méthanol / NH <sub>3</sub> 2N (4:1)	85 - 92	<i>Drewes et al. (1976)</i>	
Argile (stérile)	100 g / 60 mL	?	2	Acétone	2	<i>Soulier et al. (1978)</i>	
				Acétone / eau (1:1)	50		
				Méthanol	58		
				Méthanol / NH <sub>3</sub> (20:1)	25		
				Ethanol / acétonitrile (1:1)	40		
				Acétonitrile	10		
				Acétonitrile / HCl 0,1M (1:1)	3		
				Acétonitrile / eau (1:1)	64		
				Acétonitrile / NaOH 0,1 M (1:1)	65		
				Acétonitrile / eau / NH <sub>3</sub> (10:5:1)	80		
				Acétonitrile / eau / NH <sub>3</sub> (20:10:1)	85		
				Sable (stérile)	Acétonitrile / eau (1:1)		94
					Acétonitrile / eau / NH <sub>3</sub> (10:10:1)		95
					Acétonitrile / eau / NH <sub>3</sub> (20:10:1)		94
?	100 g / 100 mL	20	1	Eau	90	<i>Pribyl et al. (1978)</i>	
Limon fin	1. 40 g / 80 mL	30	2	Méthanol / eau (1:1)		<i>Birkner-Wechsler, 1996</i>	
	2. 40 g / 40 mL	15	1	idem	68		

N : nombre d'extraction , Rdt : rendement d'extraction ; ? : donnée inconnue

augmente. N'obtenant pas de rendements d'extraction satisfaisant avec les solvants cités précédemment, certains auteurs ont procédé à des extractions en milieu alcalin (Groves et Chough, 1971 ; Drewes et Blume, 1976 ; Soulier et al., 1978). En particulier, Soulier et al. (1978) ont testé un grand nombre de solvants purs ou en mélanges (acétone, eau, éthanol, méthanol, acétonitrile,  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,5 M,  $\text{NaOH}$  0,1 M,  $\text{HCl}$  0,1 M) et observent le meilleur rendement d'extraction, 85 %, avec un mélange acétonitrile-eau -ammoniacque (20/10/1).

On peut également citer les travaux d'Oesterreich et al. (1999), qui, après avoir extrait les sols avec  $\text{CaCl}_2$   $10^{-2}$  M, procèdent à une extraction avec un mélange acétone / acide chlorhydrique sous reflux. Ils ne précisent pas les rendements d'extractions obtenus. Le Tableau 2.3 résume les données de la bibliographie sur les techniques d'extraction de l' amitrole des sols.

## **IV. COMPORTEMENT DE L'AMITROLE DANS LES SOLS**

### **A. Dégradation de l' amitrole dans les sols**

#### **A.1. Données générales sur la dégradation de l' amitrole dans les sols**

La dissipation d'un pesticide dans un sol représente la diminution de sa concentration dans un volume de sol donné, en conditions de plein champ. Elle résulte d'un ensemble de phénomènes dont la dégradation, mais aussi le transfert (volatilisation, lixiviation, lessivage, ruissellement, absorption ...). Des expériences menées en laboratoire en conditions contrôlées permettent de s'affranchir des phénomènes de dissipation liés aux transferts et d'approcher directement les phénomènes de dégradation. Ces études consistent à traiter un sol avec un pesticide, et à l'extraire à différents pas de temps pour déterminer les quantités de pesticide non dégradé. Les quantités de pesticide dégradé en sont déduites par différence. On conçoit aisément que les résultats obtenus dépendent de l'efficacité de la méthode d'extraction. Au cours du paragraphe précédent, la plupart des techniques d'extraction de l' amitrole dans les sols ont été

**Tableau 2.4 : Durées de demi-vie de dégradation de l' Amitrole dans les sols, en conditions de laboratoire, relevées dans la bibliographie**

Sol	Conditions d'incubation			Durée de demi-vie (j)	Auteurs
	T (°C)	Humidité (%CR)	Amitrole (mg kg <sup>-1</sup> )		
Sable				37	<i>Sund (1956)</i>
Limon sableux				16	
Limon fin	20	20	60	11	
Limon				9	
Limon sableux				7	
Limon				<1	
Limon	15		20	47	<i>Burshel et Freed (1959)</i>
	15		40	47	
	29	50	20	31	
	29		40	31	
Limon sableux	10			6	<i>Day et al. (1961)</i>
	20	90	200	18	
	30			18	
	40			6	
Limon fin	10			> 25	
	20	90	200	18	
	30			18	
	40			>25	
Limon fin	30	16		25	
		32	200	18	
		> 40		15	
Argile	30	10 à 80		> 42	



présentées. Les mêmes auteurs ayant souvent étudié la dissipation de l'amtrole dans les sols, on pourra s'y référer pour connaître la technique d'extraction utilisée.

La dégradation de l'amtrole, bien qu'elle soit très variable suivant les sols, est en général rapide (Sund, 1956 ; Burshel et Freed, 1959 ; Day et al., 1961 ; Riepma, 1962 ; Ercegovich et Frear, 1964). Selon les conditions, sa durée de demi-vie dans les sols est comprise entre moins de 1 j et plus de 42 j (Tableau 2.4). Lorsque les sols sont mis en suspension, la durée de demi-vie de l'amtrole est plus longue (Tableau 2.5), comprise entre 6 et 90 j (Riepma, 1962).

Selon Sund (1956) la dégradation de l'amtrole est corrélée positivement à la CEC des sols, ce qui n'est pas confirmé par Day et al. (1961). Ces derniers, lors d'une étude effectuée sur 54 sols Californiens, observent une durée de demi-vie de l'amtrole inférieure à 14 j dans 90 % des sols. Les différences de dégradation observées ne sont pas corrélées aux propriétés des sols, même si globalement la dégradation est plus rapide dans les sols à texture fine que dans les sols à texture grossière. La dégradation n'est pas liée à la rétention de l'amtrole dans les sols.

La plupart des auteurs observent des cinétiques de dégradation d'ordre 1 (Sund, 1956 ; Burshel et Freed, 1959 ; Day et al., 1961 ; Ercegovich et Frear, 1964). Riepma (1962) observe, au contraire, que la dégradation de l'amtrole intervient après une période de latence (Tableau 2.5). Cette période diminue lorsque le sol est traité une première fois à l'amtrole, ce qui suggère qu'un seul traitement suffirait à provoquer une adaptation de la microflore à la dégradation de l'amtrole (Riepma, 1962).

La dégradation de l'amtrole est réduite dans les sols stérilisés par la chaleur ou en présence de biocides (Day et al., 1961 ; Riepma, 1962 ; Ercegovich et Frear, 1964). Ceci suggère que la dégradation est essentiellement d'origine biologique. Dans des sols stérilisés par autoclavage, au bout d'un mois, Day et al. (1961) observent néanmoins une légère disparition d'amtrole. Ils l'attribuent à des phénomènes d'adsorption-désorption et à une faible dégradation abiotique.

**Tableau 2.5: Dégradation de l'amtrole dans des sols et des suspensions des sols dans différentes conditions (Riepma, 1962)**

Procédure	Caractéristiques des sols ou des suspensions			Température (°C)	Amitrole (mg kg <sup>-1</sup> )	Autres	Dissipation (j)						
	argile (%)	MO (%)	pH				Latence	Demi-vie					
Suspension	<i>/</i>	<i>2</i>	<i>5,6</i>	<i>23</i>	<i>12,5</i>	<i>/</i>	<i>2,1</i>	<i>6,7</i>					
					<i>25</i>		<i>4,6</i>	<i>10,5</i>					
					<i>50</i>		<i>7,7</i>	<i>13,2</i>					
Suspension	<i>/</i>	<i>2</i>	<i>5,52</i>	<i>22</i>	<i>29</i>	<i>+ 0,1 g CaCO<sub>3</sub></i>	<i>4,4</i>	<i>9,2</i>					
			<i>7,04</i>		<i>29</i>		<i>8,9</i>	<i>17,9</i>					
			<i>7,79</i>		<i>29</i>		<i>+ 0,3 g CaCO<sub>3</sub></i>	<i>13,6</i>	<i>22,5</i>				
Suspension	<i>8,3</i>	<i>3,7</i>	<i>4,7</i>	<i>20</i>	<i>40</i>	<i>/</i>	<i>12</i>	<i>31</i>					
				<i>30</i>	<i>40</i>		<i>11</i>	<i>23</i>					
				<i>20</i>	<i>80</i>		<i>17</i>	<i>40</i>					
				<i>30</i>	<i>80</i>		<i>14,5</i>	<i>27,5</i>					
Suspension	<i>8,8</i>	<i>1,5</i>	<i>5</i>	<i>20</i>	<i>60</i>	<i>/</i>	<i>32</i>	<i>94</i>					
							<i>44,2</i>	<i>2,5</i>	<i>5,5</i>	<i>20</i>	<i>60</i>	<i>15</i>	<i>55</i>
							<i>53,2</i>	<i>3,1</i>	<i>6,9</i>	<i>20</i>	<i>60</i>	<i>15</i>	<i>55</i>
							<i>33,6</i>	<i>4,5</i>	<i>7,1</i>	<i>20</i>	<i>60</i>	<i>11</i>	<i>18,5</i>
Sol	<i>33,2</i>	<i>5</i>	<i>7</i>	<i>20</i>	<i>4,4</i>	<i>/</i>	<i>2</i>	<i>4</i>					
				<i>20</i>	<i>17,6</i>		<i>2,3</i>	<i>4,5</i>					

Suspension = 14 g sol + 14 mL eau ; le paramètre étudié est représenté en *italique*

L'humidité des sols modifie les vitesses de dégradation de l'amtrole (Day et al., 1961 ; Riepma, 1962 ; Ercegovich et Frear, 1964), principalement lorsqu'elle est inférieure à 40 % de la capacité de rétention en eau des sols (Day et al., 1961 ; Ercegovich et Frear, 1964).

Burshel et Freed (1959) et Riepma (1962) observent que la dégradation de l'amtrole est indépendante de la dose de traitement. Ils étudient la dégradation à plusieurs températures et estiment l'énergie d'activation, respectivement à 5,4 et 5,1 kcal mol<sup>-1</sup>. Plusieurs auteurs observent une dégradation de l'amtrole plus rapide à des températures comprises entre 20 et 30°C, qu'à des températures plus faibles ou plus élevées (Burshel et Freed, 1959 ; Day et al., 1961 ; Riepma, 1962). Cependant, Ercegovich et Frear (1964) notent une corrélation positive entre la dégradation et la température, jusqu'à 100°C. A cette température, l'amtrole disparaît complètement en 48 h. Ils en déduisent que la dégradation de l'amtrole dans les sols fait intervenir à la fois des processus biotiques et abiotiques.

## **A.2. Dégradation de l'amtrole dans des systèmes modèles**

### ***A.2.1. Dégradation abiotique***

L'amtrole est oxydé dans des systèmes générateurs de radicaux libres (Castelfranco et Brown, 1963 ; Plimmer et al., 1967). Sous forme radicalaire, l'amtrole est très réactif et peut se conjuguer rapidement. Selon ces auteurs, cette réactivité pourrait être à l'origine de l'action phytotoxique de l'amtrole dans les plantes, mais également de sa dégradation dans les sols.

Jensen-Korte et al. (1987) montrent que l'amtrole, qui n'est pas photodégradable en solution aqueuse, est rapidement photodégradé (durée de demi-vie de 7,5 h) dans une solution d'acides humiques à 100 mg L<sup>-1</sup>. Les acides humiques jouent le rôle de photo-sensibilisateurs.

Voie de dégradation supplémentaire  
dans les systèmes eau-sédiments

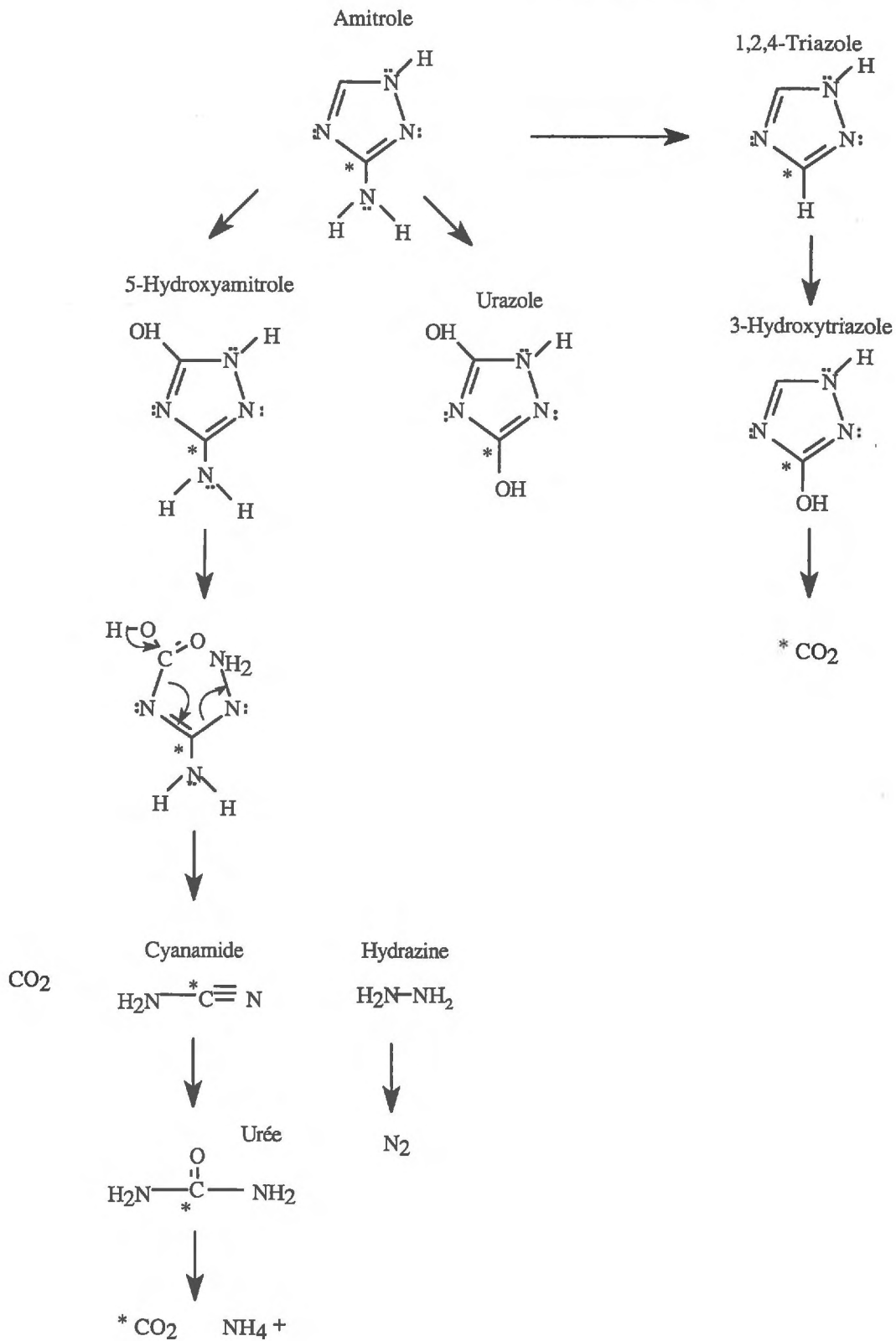


Figure 2.6 : Voie de dégradation de l'amitrole dans les sols et dans les systèmes eau-sédiments (Scholz et Spiteller, 1990 cités par Oesterreich et al., 1999)

\* représente l'atome marqué au <sup>14</sup>C

### A.2.2. Dégradation biotique

Campacci et al. (1977) isolent, à partir d'un sol traité à l'amtrole, des souches bactériennes capables de dégrader l'amtrole, 9 sont Gram-positives (*Bacillus* et *Corynebacterium*), et une est Gram négative (*Pseudomonas*). Ces bactéries sont capables d'utiliser l'amtrole comme seule source d'azote, mais uniquement si une autre source de carbone est apportée au milieu. L'apport d'une autre source d'azote facilement assimilable ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) inhibe complètement la dégradation de l'amtrole. L'utilisation directe d'amtrole comme source d'azote par les microorganismes suggère que sa dégradation dans les sols serait d'origine métabolique.

### A.3. Utilisation de l'amtrole marqué au $^{14}\text{C}$ pour l'étude des voies de dégradation

Dans toutes les publications où la dégradation est étudiée en utilisant l'amtrole marqué au  $^{14}\text{C}$ , le marquage se situe en position  $\text{C}_5$  du noyau triazole. Or, il est connu que ce carbone n'est pas le dernier atome du cycle à être minéralisé (Figure 2.6, d'après Scholz et Spitteller, 1990 cité par Oesterreich et al., 1999). La formation de  $^{14}\text{CO}_2$  à partir de  $^{14}\text{C}_5$ -amtrole correspond donc effectivement à l'ouverture du noyau triazole, mais pas à la dégradation complète de l'amtrole.

Ashton (1963) étudie la dégradation du  $^{14}\text{C}_5$ -amtrole dans un sol traité à  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  et incubé à  $27^\circ\text{C}$  et à une humidité équivalente à 100 % CR. Au bout de 96 h, plus de 20 % de l'amtrole est minéralisé. Dans les sols stérilisés par autoclavage, la minéralisation est nulle. Un produit de dégradation apparaît très rapidement dans le sol stérilisé et non stérilisé. Un autre produit de dégradation apparaît uniquement dans les incubations non stériles. En conditions non stériles, au bout de 28 j, 50 % de l'amtrole est minéralisé. La proportion de résidus non extractibles est très élevée : elle représente 60 % de la dose appliquée à 7 j, et diminue jusqu'à 52 % à 59 j. L'analyse chromatographique des extraits éthanoliques montre qu'il y a au moins 13 produits de dégradation issus de l'amtrole.

Kaufman et al. (1968) mènent toute une série d'expérience afin d'identifier l'origine de la dégradation de l'amtrole dans les sols. Pour cela, ils font varier les conditions expérimentales : sols stérilisés par la chaleur, sols traités par des biocides, sols traités par des amendements organiques ou minéraux, sols incubés en l'absence d'oxygène. La minéralisation du  $^{14}\text{C}_5$ -amtrole est évaluée par le dégagement de  $^{14}\text{CO}_2$ , et parallèlement, l'activité microbienne globale est estimée par la mesure du  $\text{CO}_2$  total. Les auteurs observent une minéralisation relativement rapide de l'herbicide sans période de latence. Selon eux, une cinétique de premier ordre est typique des phénomènes d'origine chimique. Aucune relation directe entre l'activité globale de la microflore et la minéralisation de l'amtrole n'est observée. La stérilisation des sols par la chaleur inhibe la minéralisation, alors que le traitement par les biocides ne l'inhibe pas totalement. Les auteurs essaient de ré-inoculer les sols stérilisés avec des suspensions de sols non stériles pour y restaurer une activité biologique. Ils n'observent aucun effet de l'inoculation sur la dégradation de l'amtrole. Le traitement des sols avec des amendements organiques a pour effet de diminuer la minéralisation de l'amtrole, bien qu'il provoque une augmentation de l'activité biologique globale. Les sols incubés sous atmosphère d'azote ne minéralisent pas l'amtrole. L'ensemble de ces observations mènent les auteurs à conclure que la dégradation de l'amtrole découle d'un processus d'oxydation chimique indépendant de l'activité microbienne des sols.

Oesterreich et al. (1999) étudient la dégradation de l'amtrole dans 5 sols traités à une dose de  $5 \text{ mg kg}^{-1}$  et incubés à une humidité équivalente à 40 % CR. Dans ces conditions, la minéralisation de l'amtrole est rapide et sans relation apparente avec les propriétés des sols. Au bout de 45 j d'incubation, entre 58 et 73 % de l'amtrole initialement apporté est minéralisé. L'analyse des extraits révèle la présence d'amtrole et de résidus liés aux composés humiques, les métabolites présentés sur la Figure 2.6 n'étant détectés qu'à l'état de traces. Selon les auteurs, l'amtrole formerait des liaisons covalentes avec la matière organique et y serait séquestré de manière physique. Lorsque le sol est submergé d'eau, dans des systèmes « eau-sédiment » sans

**Tableau 2.6: Rétention de l' amitrole sur une montmorillonite saturée par différents cations compensateurs (d'après Russel et al., 1968)**

Amitrole ajouté (% CEC)	% CEC occupé par l' amitrole						
	Cation compensateur de la montmorillonite						
	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
25	6	17			23	3	22
100	6	48	23	45	100	32	42

agitation, la minéralisation de l'amtrole est beaucoup plus faible, comprise entre 10 et 30 % de la dose appliquée. L'amtrole non minéralisé est essentiellement lié aux sédiments.

## B. Rétention de l'amtrole dans les sols

### B.1. Rétention de l'amtrole sur des matériaux modèles

#### *B.1.1. Interactions avec les argiles*

Ercegovich et Frear (1964) montrent, par une étude de diffraction aux rayons X, une augmentation de l'espace inter-lamellaire des argiles en présence d'amtrole.

Russel et al. (1968) analysent les spectres IR (infra-rouge) de l'amtrole adsorbé sur une montmorillonite saturée avec divers cations. Ils observent, que l'amtrole se trouve sous forme cationique, le noyau triazole étant parallèle aux plans de clivage de l'argile. La présence d'une bande d'absorption IR à environ  $1700\text{ cm}^{-1}$  est attribuée au groupement iminium. Les quantités d'amtrole adsorbées dépendent du cation compensateur et de son pouvoir polarisant. L'adsorption de l'amtrole est maximale pour la montmorillonite-Al, où les molécules d'eau sont très polarisées conférant à l'argile un caractère acide. Elle est décroissante dans l'ordre Mg, Ca, Na (Tableau 2.6). Dans le cas des montmorillonites-Cu et -Ni, les spectres IR révèle également la coordination de l'amtrole aux métaux de transition. La coordination est plus importante avec Cu qu'avec Ni. Les auteurs proposent une structure des complexes amtrole-cuivre (Figure 2.5).

Nearpass (1970) montre que les isothermes d'adsorption de l'amtrole sur une montmorillonite sont décrites par un formalisme de Langmuir. L'herbicide est adsorbé essentiellement sous forme cationique, l'adsorption étant complètement réversible. L'adsorption dépend essentiellement de l'acidité de surface de l'argile plutôt que de l'acidité de la suspension.

Pérez-Rodriguez et al. (1988) étudient l'adsorption de l'amtrole sur une montmorillonite et une vermiculite, et le déplacement de l'amtrole adsorbé par le décylammonium. L'amtrole se



trouve sous forme cationique dans l'espace interlamellaire des deux types d'argiles. Dans la vermiculite, l'amtrole se trouve dans une forme inclinée, en relation avec les couches de silicate qui ont une charge importante. Les groupements  $\text{-NH}_3^+$  interagissent alors fortement avec les charges négatives de la surface minérale. Au contraire dans la montmorillonite, les charges lamellaires sont plus faibles, et l'amtrole est orienté parallèlement à l'espace interlamellaire. La densité d'amtrole est plus importante dans la vermiculite que dans la montmorillonite. L'herbicide est complètement déplacé par le décylammonium, en 2 j de la montmorillonite, et en 14 j de la vermiculite. Par contre, le décylammonium adsorbé est plus difficilement déplacé par l'amtrole, en 6 semaines de la montmorillonite et en 2 mois de la vermiculite.

Morillo et al. (1991) étudient également l'adsorption de l'amtrole dans une montmorillonite saturée avec différents cations. L'amtrole est associé à l'argile sous forme plus ou moins polarisée selon le pouvoir ionisant du cation compensateur. Pour les cations à faible pouvoir d'ionisation ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ), l'amtrole se trouve dans l'espace interlamellaire de l'argile sous forme neutre non polarisée. Pour les cations à pouvoir polarisant moyen ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ), il est polarisé et retenu en plus grandes quantités. Dans les deux cas, une partie de l'herbicide se trouve également sous forme cationique, du fait de sa protonation par les molécules d'eau polarisées en coordination directe avec les cations compensateurs de l'argile. Sous forme électriquement neutre, l'amtrole est facilement désorbé. Si la montmorillonite est saturée avec un cation très polarisant comme  $\text{Fe}^{3+}$ , l'amtrole est adsorbé sous forme cationique et n'est pas désorbable. Ces observations, dont certaines sont en contradiction avec celles de Russel et al. (1968), montrent qu'à part les interactions ioniques, d'autres mécanismes, comme les interactions ion-dipôle ou les liaisons hydrogènes, interviennent dans l'adsorption de l'amtrole par les montmorillonites.

### ***B.1.2. Interactions avec la matière organique***

Nearpass (1969) étudie l'adsorption de l'amtrole sur la matière organique d'une tourbe saturée par divers cations. Dans un premier temps, il examine l'adsorption de l'amtrole par la

matière organique saturée en protons (pH = 3,25). Il observe une adsorption très rapide, puisque après 1 min de contact, 60 % de l'amtrole est adsorbé. Cette première phase est suivie d'une adsorption plus lente, qui aboutit au bout de 24 h à une adsorption de l'ordre de 70 %. L'adsorption maximale observée est de 63 mmol 100g<sup>-1</sup>, ce qui correspond à une faible proportion de la capacité d'échange cationique. L'adsorption est complètement réversible. Une diminution très rapide de l'adsorption est observée lorsque le pH de la solution augmente. A partir de pH = 6, l'adsorption est très faible et reste quasiment constante, lorsque le pH augmente. L'adsorption de l'amtrole est maximale lorsqu'il est sous forme ionique, mais peut également avoir lieu, en proportion plus faible, lorsqu'il se trouve sous forme neutre. L'effet de la présence de sels dans le système a également été étudié. L'auteur en conclue que l'adsorption de l'amtrole est d'autant plus élevée que la matière organique est acide, faiblement saturée en cations, et que la force ionique du milieu est faible.

Senesi et al. (1986) et (1988) montrent, par spectroscopie IR et ESR (Electron Spin Resonance), que l'amtrole est capable d'interagir avec les acides humiques pour former des liaisons ioniques, des liaisons hydrogènes, des interactions de transfert de charges, des interactions dipôle-dipôle et des liaisons covalentes après réactions radicalaires.

Maqueda et al. (1989) étudient les interactions entre les acides fulviques et l'amtrole. En solution, l'interaction de ces composés entraîne la formation de précipités après quelques jours. L'étude des spectres IR des précipités montre qu'il y a formation d'interactions ioniques, d'interactions hydrogène, ainsi que des interactions de complexes de transfert de charges. Selon les auteurs, ce type d'interactions pourraient également se produire en solution sans provoquer la précipitation des complexes.

Klaus et al. (1998) montrent que l'amtrole réagit avec la matière organique soluble en formant des liaisons hydrogène, des liaisons covalentes (essentiellement amide) et des complexes de transferts de charges. Par ailleurs, une partie de l'amtrole est également séquestrée dans la

structure tri-dimensionnelle de la matière organique. L' amitrole qui n' est pas retenu de manière covalente peut être relibéré et avoir un effet phytotoxique.

## B.2. Rétention de l' amitrole dans les sols

Les premières données concernant la rétention de l' amitrole dans les sols proviennent des essais d' extraction effectués pour étudier sa dégradation. Ces données sont plutôt qualitatives et proviennent d' expériences menées de manière hétérogène. Sund (1956) observe que la rétention de l' amitrole varie entre 10 et 70 % de la dose appliquée, respectivement dans un sable et un fumier, et qu' elle est directement corrélée à la CEC des sols. Day et al. (1961) relèvent des variations du même ordre de grandeur, mais sans relation apparente avec les propriétés des sols. Riepma (1962), observe une rétention beaucoup plus faible, entre 5 et 20 % de l' amitrole apporté, dans un sol sableux acide au bout de 30 min de contact. Pour Kaufman et al. (1968), l' adsorption de l' amitrole, de l' ordre de 40 % sur un fumier, 10 % sur un limon argilo-sableux et 6 % sur une argile sablo-limoneuse, est totalement réversible.

Drewes et Blume (1976) déterminent l' adsorption de l' amitrole sur différents horizons de 2 sols (rapport sol / solution = 1/2 ; durée de contact = 6 h). Ils montrent une augmentation de l' adsorption en fonction de la teneur en argile et en matière organique des sols. Le coefficient de partage maximum,  $K_d = 0,8 \text{ L kg}^{-1}$ , est observé dans le sol le plus riche en argile et en carbone organique (argiles : 8 % ; carbone organique : 1,6 % ; pH = 6,3).

Jarczyk (1977) effectuent des mesures d' adsorption et de désorption de l' amitrole dans des sols riches en argiles (rapport sol/solution = 1/10 ; durée de contact = 6 h). Les valeurs des coefficients de partage,  $K_d$ , sont comprises entre 1 et  $5,5 \text{ L kg}^{-1}$ . Après une désorption unique pendant 3 h avec de l' eau, 15 à 30 % de l' amitrole reste adsorbé.

Nicholls et Evans, (1991) étudient l' effet du pH sur l' adsorption de l' amitrole dans deux sols dont le pH a été modifié par apport de calcaire pendant une trentaine d' années. L' adsorption est

déterminée pour un rapport sol/solution de 4/10 et une durée de contact de 1 h. Ils observent des coefficients de partage  $K_d$  compris entre 0,2 et 1 L kg<sup>-1</sup>. Dans les deux sols, l'adsorption de l' Amitrole est maximale à pH = 6.

Birkner-Wechsler (1996) détermine les isothermes d'adsorption de l' Amitrole dans 3 sols (rapport sol/ solution = 1/5 ; durée de contact = 24 h). Les isothermes, décrites par un formalisme de Freundlich, ne sont pas linéaires ( $0,61 < n < 0,76$ ). Les valeurs de  $K_f$  observées sont comprises entre 1 et 10,9, la rétention étant maximale dans un sol acide, riche en matières organiques.

## **C. Mobilité de l' Amitrole dans les sols**

### **C.1. Migration de l' Amitrole dans les sols**

La plupart des études concernant la mobilité de l' Amitrole dans les sols, menées en conditions naturelles ou simulées, montrent que l' Amitrole n'est généralement retrouvé que dans les premiers centimètres de sols. Néanmoins, lorsque les sols sont pauvres en matières organiques et en argiles, l'herbicide est susceptible de migrer rapidement en profondeur (Drewes et Blume, 1976 ; Zandwordt et al. 1981).

Birkner-Wechsler (1996) étudie la lixiviation de l' Amitrole dans des mini-colonnes (5 cm) d'un sol cultivé limono-argileux (pH = 8,1), soumises aux pluies naturelles. L' Amitrole migre faiblement dans les colonnes en début d'expérience, et n'est rapidement plus détecté dans les sols et les lixiviats. Au maximum, 11 % de l' Amitrole appliqué est lixivié en période hivernale, et moins de 3 % en période estivale.

Oesterreich et al. (1999) mènent des expériences de lixiviation dans des colonnes de sol (sableux, pH = 6,7) non perturbées et irriguées à un régime pluviométrique équivalent à 540 mm an<sup>-1</sup>. En conditions aérobies, l' Amitrole migre peu dans la colonne et reste en majeure partie dans

les 10 premiers cm de la colonne. L'absence d'oxygène ou l'ajout de matière organique soluble aboutit à une lixiviation plus importante.

### C.2. Recherche d' amitrole dans les eaux

Très peu d'études ont été réalisées afin de caractériser la présence d' amitrole dans les eaux. Au Canada, l' amitrole n'a été détecté dans aucun des 6 puits échantillonnés (Frank et al., 1987). Par contre, en Hollande, l' amitrole a été détecté à 2 reprises sur 4, à une concentration comprise entre 0,1 et 0,8  $\mu\text{g L}^{-1}$ , dans des eaux souterraines situées sous une voie de chemin de fer (Lagas et al., 1989). En France, un suivi de la qualité des eaux souterraines a été effectué entre 1996 et 1999 sur 13 sites. Bien que fréquemment utilisé dans les régions de l'étude, l' amitrole n'a été détecté que lors d'une pollution accidentelle en région karstique (Ambrosi et al., 1999).

## V. CONCLUSIONS

La dissipation de l' amitrole, en général rapide, est variable suivant les sols, sans que l'origine de ces variations ne soit expliquée. La plupart des auteurs considèrent que la dégradation est d'origine biotique, bien que certains pensent que c'est plutôt un phénomène d'origine abiotique.

De nombreuses études concernent la rétention de l' amitrole sur les matériaux modèles comme les argiles ou les matières organiques. Elles ont permis de mettre en évidence que les mécanismes impliqués dans la rétention de l' amitrole sont : les échanges ioniques, les liaisons hydrogènes, les interactions de transferts de charges, la complexation métallique, et la formation de liaison covalente. La rétention de l' amitrole sur ces matériaux est modifiée par le pH et les cations présents dans le milieu.

Les études concernant la rétention de l' amitrole dans les sols sont beaucoup moins nombreuses. Très peu de données quantitatives sont disponibles sur la rétention de l' amitrole dans les sols. Les quelques études publiées mettent en évidence une variabilité importante de la rétention suivant les sols. Le pH, la teneur en carbone organique et en argile des sols, semblent

être les paramètres déterminant la rétention. La mobilité de l'amtrole dans les sols, qui est liée à sa rétention, est également très variable. En général, l'herbicide ne semble pas très mobile sauf dans les sols sableux pauvres en carbone organique et en argile.

Cette revue bibliographique montre que de nombreuses incertitudes demeurent sur le comportement de l'amtrole dans les sols. Très peu de données sont disponibles sur sa rétention dans les sols, et sur les paramètres la déterminant. Par ailleurs, les mécanismes responsables de la dégradation de l'amtrole dans les sols ne sont pas clairement identifiés, et en particulier la part des phénomènes biotiques et abiotiques.

## **2<sup>ème</sup> PARTIE**

### **Echantillonnage de sols représentatifs des vignobles français, et mise au point des méthodes analytiques**

**Chapitre 3 : Echantillonnage de sols représentatifs des vignobles français**

**Chapitre 4 : Mise au point des techniques analytiques : extraction de l'amitrole des sols et analyse des résidus**

## Chapitre 3

### Echantillonnage de sols représentatifs des vignobles français

#### I. INTRODUCTION

L'amirole est très utilisé en viticulture. Pour caractériser son comportement dans les sols, nous avons échantillonné des sols dans les principales régions viticoles françaises (Figure 3.1) : Alsace, Bourgogne, Beaujolais, Bordelais, Champagne, Côtes du Rhône, Languedoc - Roussillon, et Val de Loire. La sélection et l'échantillonnage des sols ont été fait en collaboration avec les centres régionaux de différents organismes travaillant sur la caractérisation des sols et des terroirs viticoles : Institut Technique de la Vigne (ITV), Colmar ; Comité Interprofessionnel du Vin de Champagne (CIVC) ; Chambre d'agriculture de l'Aube ; Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie de Montpellier (ENSAM), Ecole Nationale d'Ingénieur des Travaux Agricoles de Bordeaux (ENITA), Syndicat des Côtes du Rhône, Institut National de la Recherche Agronomique (INRA), stations d'Angers et de Dijon.

Grâce aux cartes disponibles et aux connaissances pédologiques des personnes que nous avons rencontrées, les sols les plus représentés dans chaque région ont été identifiés et prélevés. Entre 5 et 10 sols ont été prélevés par région viticole, au niveau de l'horizon superficiel (0-10 cm). Dans la mesure du possible, l'historique des traitements phytosanitaires des parcelles prélevées a été recherché. La campagne d'échantillonnage, du 18 février au 3 avril 1998, a permis d'établir une collection de 57 sols caractéristiques de 8 régions viticoles. Les sols sont nommés selon le Référentiel Pédologique Français (1995), lorsque les informations les concernant sont suffisantes. Dans le cas contraire, ils sont nommés selon la dénomination de la carte pédologique, lorsqu'elle existe, ou selon la texture de leur horizon de surface lorsqu'elle n'existe pas.



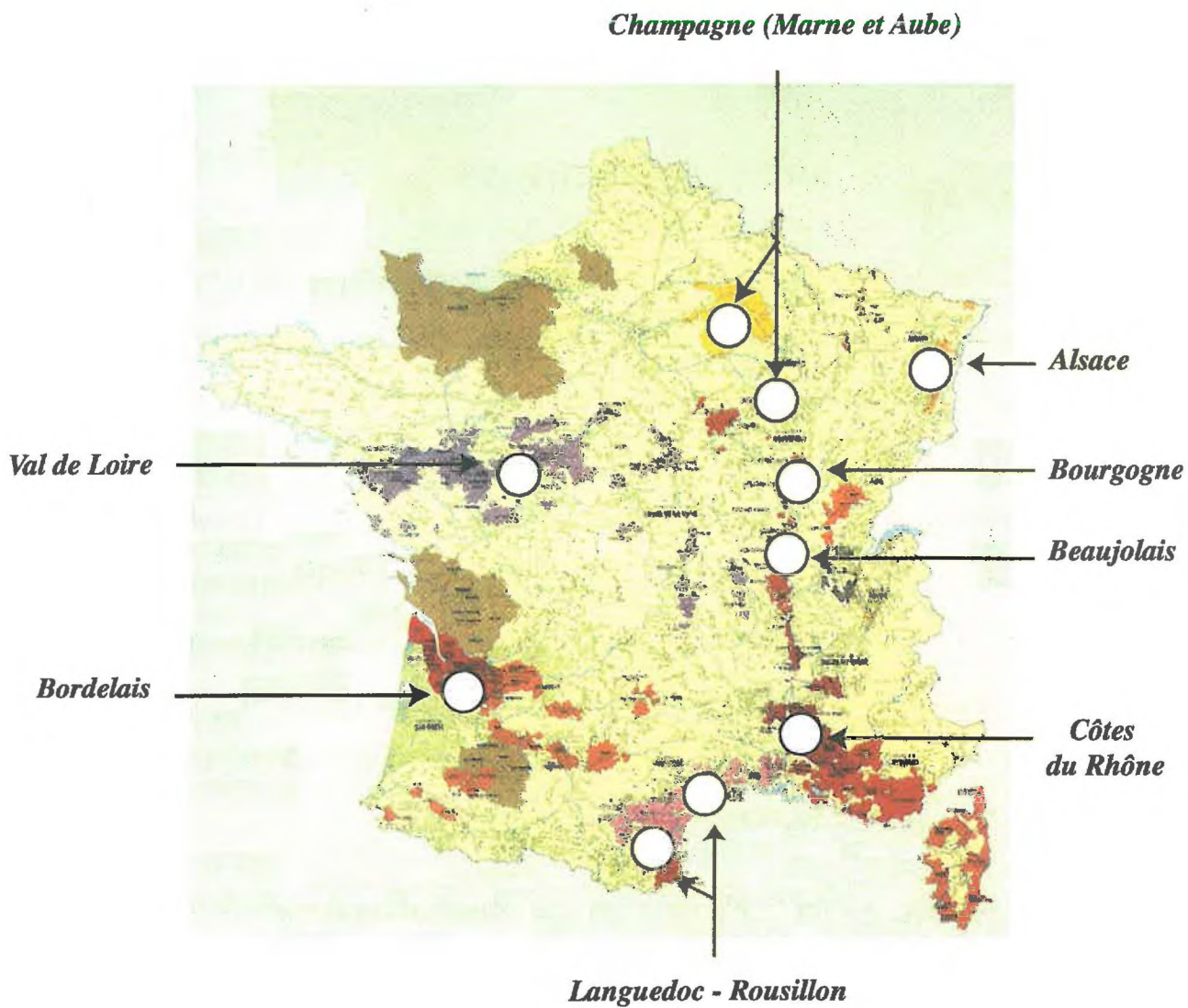


Figure 3.1 : Carte des régions françaises productrices de vins et d'eaux de vie d'appellation d'origine (d'après les éditions Benoit France, 1993). Vignobles sélectionnés pour l'échantillonnage des sols

## **II. CARACTERISTIQUES DES VIGNOBLES ECHANTILLONNES ET DES SOLS PRELEVES**

### **A. Alsace**

#### **A.1. Contexte géographique et climatique**

Réparti entre Bas-Rhin et Haut-Rhin, le vignoble Alsacien s'étend principalement entre les failles Vosgiennes et Rhénane sur une largeur de 5 à 10 km pour une longueur d'environ 100 km, depuis Marlenheim à hauteur de Strasbourg jusqu'à Thann à hauteur de Mulhouse. Il s'étage entre 200 m et 350 m d'altitude en moyenne (170 m au plus bas, 450 m au plus haut). Le vignoble se caractérise par sa localisation au contact des Vosges et de la plaine du Rhin. Il s'étend ainsi d'Ouest en Est sur 4 grandes unités:

- le rebord de la montagne vosgienne jusqu'à 450 m d'altitude
- les collines sous-vosgiennes constituées de nombreux matériaux géologiques différents
- la plaine du Rhin et les cônes d'épandages des rivières vosgiennes à proximité des collines
- les levées loessiques principalement au contact de la plaine et des collines

L'Alsace, située au fond du fossé rhénan, abritée par le massif des Vosges, n'est que peu soumise aux influences océaniques. Le climat semi-continental se manifeste par des hivers froids et des étés chauds tempérés par de violents orages. La température moyenne annuelle est de 10,5°C. Les précipitations annuelles ne dépassent guère 600 à 750 mm en Alsace, avec un minimum de 550 mm à Colmar. Le maximum de précipitation intervient toujours aux saisons chaudes, souvent sous forme d'orages violents, entraînant l'érosion des sols.

#### **A.2. Contexte géologique et pédologique**

La plaine du Rhin correspond à l'effondrement de l'ancien massif Vosges - Forêt Noire, il y a 50 millions d'années. Cet accident tectonique a eu lieu en deux temps, lent, puis plus brutal, causant 2 axes de cassures allongées dans le sens Nord-Sud : la faille vosgienne au pied de la

montagne d'une part, la faille rhénane entre plaine et collines d'autre part. Ces 2 axes ont délimité 3 compartiments géographiques distincts : montagne vosgienne, collines, et plaine du Rhin. Dans les collines, un important réseau de failles Sud-Nord associées à des failles de moindre ampleur Est-Ouest et des effondrements successifs ont contribué à mettre à jour et à compartimenter à l'extrême l'ensemble des couches géologiques successives. De plus, au cours de cette phase, des dépôts marins conglomératiques (Tertiaire) puis fluviatiles, les apports des rivières vosgiennes (Quaternaire) et les phénomènes d'érosion (anciens ou actuels) ajoutent à la complexité de répartition des formations superficielles du vignoble. Aussi, de la montagne vosgienne (terrains les plus anciens) à la plaine d'Alsace (terrains les plus récents), plus de 20 étages géologiques différents sont rencontrés, de l'ère Primaire au Quaternaire. Des roches de tous âges et de toutes origines sont présentes : cristallines (granite), volcaniques (tufs), métamorphiques (schistes, micaschistes...), sédimentaires (grès, marnes, calcaires, conglomérats...), alluviales ou éoliennes (loess). Ceci explique que sur une surface aussi limitée, les situations et les formations superficielles soient très nombreuses.

En Alsace, entre crête des Vosges et Rhin, tous les grands types de sols que l'on peut rencontrer en milieu tempéré sont présents sur quelques kilomètres (CIVA, 1990). Ils répondent à des lois de répartition liées essentiellement à la géologie et sont regroupés en 5 grands types :

- brunisols acides : Ils sont localisés surtout en montagne sur les granites, grès et schistes, mais aussi en plaine, sur les alluvions récentes des rivières vosgiennes principalement. Ce sont des sols plutôt sableux et caillouteux peu à moyennement profonds à pH acide (5 à 6).
- rendosols et calcosols : Ils sont localisés dans les collines sur calcaires durs, marnes et conglomérats, et en plaine sur les levées loessiques. Dans les collines, ils sont le plus souvent superficiels ou moyennement profonds, alors que sur loess, ils sont très profonds.
- brunisols, calcisols, pélosols ayant parfois un caractère vertique : Les brunisols sont développés sur roches volcaniques basiques. Les calcisols se développent dans 2 situations :

**Tableau 3.1 : Caractéristiques des sols prélevés en Alsace**

Lieu	Parcelle : Nom, caractéristiques, entretien	Sol	Désherbage (kg ha <sup>-1</sup> )		Zone prélevée	Code
			R	IR		
Levée loessique Eguisheim	Pente moyenne, 1 rangée travaillé (sarment au sol), une rangée semée en seigle	<b>Calcisol</b> sur Lœss Sol ocre, frais	1995-1998 : désherbé mais 0 ATA	/	IR plantée en seigle	AL1
Plaine du Rhin Colmar	“ Essai désherbage ITV n°1”, Domaine Jux pente nulle, non-culture, désherbage total, sarments au sol	<b>Brunisol acide</b> sur alluvions du Rhin Sol brun gris rose, sec	1993 – 1996 : ATA 2,8		IR	AL2
Sous-colline Zellenberg	Pente très faible, enherbé dans l'inter-rang depuis 30 ans, désherbé sur le rang	<b>Brunisol</b> à caractère vertique sur marnes du Lias Sol brun foncé, riche en matière organique, humide	/		IR	AL3
Sous-colline Zellenberg	Pente très faible, non-travail du sol depuis 20 ans, désherbé partout, sarment	<b>Brunisol</b> à caractère vertique sur marne du Lias Sol brun, structure compacte, très humide	1995-1998 : désherbé mais 0 ATA		IR	AL4
Montagne Dieffenthal	Pente moyenne, 1 rangée travaillée, 1 rangée légèrement enherbée, fauchée	<b>Rankosol</b> sur granite Sol peu épais sur granite peu altéré, gris brillant, très caillouteux (graviers), sec	1988-1998 : ATA 1,91	/	IR travaillé	AL5
Sous-colline Barr	Pente forte, inter-rang enherbé fauché, rang désherbé et apport fientes de poules	<b>Calcosol</b> sur marne gréseuse du Bajocien Sol brun, caillouteux, frais	1993-1998 : ATA (dose?)	/	IR	AL6
idem	idem	idem	idem	idem	R	AL7

Légende : / = aucun désherbage ; ATA = Amitrole ; ? = historique phytosanitaire inconnu ; IR = Inter-rang ; R = Rang

dans les collines après décarbonatation des formations d'origine calcaire, et en plaine par resaturation des sols à partir d'un amont calcaire.

- **luvisols et planosols** : Les luvisols sont localisés en plaine sur les alluvions anciennes et caillouteuses des terrasses ou sur lehm, après décarbonatation des lœss. Les planosols sont constitués du dépôt d'une couche de sable sur une couche d'argile à moyenne profondeur. Le fonctionnement de ces sols est analogue à celui des luvisols au stade extrême du lessivage, lorsque la totalité des argiles a été entraînée en profondeur.
- **sols hydromorphes** : Ce sont les sols où l'eau de pluie s'infiltré mal, sols lessivés à nappe perchée, ou sols de bas-fonds où la nappe d'un cours d'eau est permanente. Les premiers occupent une surface importante dans le vignoble et doivent être drainé pour l'obtention de résultats viticoles de qualité. Les seconds sont marginaux et exclus des appellations.

### A.3. Choix et caractéristiques des sols viticoles échantillonnés

Des sols issus des 4 compartiments géomorphologiques du vignoble alsacien ont été prélevés (Tableau 3.1), le 20 février 1998, avec M. Meyer, I.T.V., Colmar ;

- montagne vosgienne : 1 rankosol
- sous-collines vosgiennes : 2 calcosols et 2 brunisols vertiques
- plaine du Rhin : 1 brunisol acide
- levées de Loess : 1 calcisol

Certains sols, identiques du point de vue pédologique mais ayant historiques phytosanitaires différents, ont été prélevés, afin de rechercher si les antécédents phytosanitaires des sols pouvaient avoir un effet sur la dégradation de l'amitrole. Deux calcosols (AL6 et AL7) ont été prélevés sur une même parcelle, au niveau du rang traité à l'amitrole, et au niveau de l'inter-rang non traité. Pour les mêmes raisons, deux brunisols (AL3 et AL4) ont été prélevés à quelques mètres de distance dans une parcelle conduite en mode de culture biologique et une parcelle en culture classique.

Les sols et leur position dans le paysage sont décrits dans "Paysages et sols du vignoble Alsacien" (CIVA, 1990). Leurs propriétés physico-chimiques sont présentées en Annexe1.

## **B. Bourgogne**

### **B.1. Contexte géographique et climatique**

Historiquement et administrativement, le Beaujolais fait partie de la "grande Bourgogne". Pourtant, le Beaujolais, bien qu'il fasse suite au Mâconnais, dans lequel il s'imbrique dans sa partie nord, se différencie nettement des terroirs bourguignons par sa géologie, son climat et en conséquence sa pédologie. Ces deux zones très différentes seront donc abordées séparément.

La Bourgogne viticole s'étend du nord au sud sur 3 départements : l'Yonne (Auxerrois, Chablisien) ; la Côte d'or (Côte de Nuits, Côtes de Beaune) ; la Saône-et-Loire (Côte Chalonnaise, Mâconnais). L'implantation du vignoble dans une région aussi septentrionale nécessite un ensoleillement maximum et un bon drainage des sols. C'est pourquoi, la vigne a été essentiellement implantée sur les versants.

D'un point de vue climatique, la Bourgogne est à la limite des influences continentales et océaniques. Les précipitations moyennes annuelles sont de 700 mm sur la côte et peuvent varier de 450 à 900 mm. Elles s'effectuent en 160 jours de pluie, avec des maxima se situant en mai-juin et des minima en février-mars et en septembre-octobre. Ce régime pluvieux limite l'engorgement hivernal des sols et facilite leur réchauffement printanier. Les pluies orageuses en juin peuvent provoquer d'importants ravinements dans les vignobles à forte pente (Leneuf et al., 1984).

### **B.2. Contexte géologique et pédologique**

Du Sud au Nord :

Le Macônnais, est délimité à l'Est et l'Ouest par les vallées de la Saône et de la Grosne. Il est formé par un ensemble de chaînons assez rigides d'âge Secondaire, commandé par un système de

failles parallèles qui s'annoient au Nord sous les terrains du Tertiaire bressan, et s'achèvent au Sud quand la couverture du Jurassique est entièrement décapée et que sortent les granites du Beaujolais. Deux groupes de terroirs sont différenciés dans le Macônnais : les terroirs calcaires (rendoso, rendisol, calcosol, et calcisol) qui donnent des vins blancs AOC de qualité, et les terroirs siliceux, argileux ou sableux, avec des sols plus acides qui donnent des vins plus ordinaires (Leneuf et al., 1984).

La Côte Chalonnaise est également formée par des terrains jurassiques et triasiques qui couvrent la bordure orientale du Massif Central de la Grosne à la vallée de la Dheune. L'ensemble des terroirs du Chalonnais relève essentiellement d'un substrat calcaire ou argilo-calcaire, parfois argilo-dolomitique. Les sols qui en sont issus sont des calcosols ou des calcisols, avec un taux plus ou moins important d'argile (Leneuf et al., 1984).

La Côte d'or, présente une géomorphologie différente de celle des deux régions précédentes. En effet, la structure jusqu'ici monoclinale devient tabulaire et la limite Jurassique - Tertiaire bressan constitue un contact de faille à fort rejet vertical (600 à 1100 m). Une côte ayant valeur d'abrupt de faille domine systématiquement la plaine bressane (150 à 200 m). L'essentiel de la Côte et du piedmont est formé par des terrains du Jurassique. Le vignoble de la Côte se développe essentiellement sur les versants, souvent entre 220 et 320 m. On assiste donc toujours à un même schéma de distribution des sols suivant une topolithoséquence. Les principaux sols rencontrés sont des lithosols en haut de pente, des rendosols, des calcosols ou calcisols, plus ou moins profonds suivant leur localisation sur le versant, et des brunisols parfois luviques en bas de versant (Mériaux et al., 1981).

### **B.3. Choix et caractéristiques des sols échantillonnés**

Le vignoble bourguignon est développé essentiellement sur des terrains calcaire ou marneux. Le caractère prédominant des sols bourguignons est donc une teneur relativement élevée en carbonates. La Côte est historiquement la partie du vignoble la mieux connue. Par ailleurs, les

**Tableau 3.2 : Caractéristiques des sols prélevés en Bourgogne**

Lieu	Parcelle : Nom, caractéristiques, entretien	Sol	Désherbage	Zone prélevée	Code
Côte de Beaune : Volnay (370 m)	“La Bouchère”: pente forte, sarments au sol, fumier composté (1 <sup>ère</sup> année), très légèrement enherbée	<b>Calcosol</b> sur marnes de Pommard (Oxfordien) Sol jaune-ocre clair, légèrement caillouteux, lourd, très humide	/	IR	BG 1
Côte de Beaune : Volnay (270 m)	“Les Caillerets”: pente moyenne, sarments au sol, fumier composté (1 <sup>ère</sup> année), enherbée	<b>Calcosol</b> sur calcaire oolithique et pisolithique (Oxfordien) Sol brun rouge, caillouteux humide, bien ressuyé	/	IR	BG 2
Côte de Beaune : Volnay (240 m)	“Santenots”: pente moyenne, peu de sarments au sol, enherbée, bécée	<b>Calcosol</b> sur marnes, conglomérat et calcaire lacustre (Oligocène) Sol brun, peu caillouteux, humide	/	IR	BG 3
Côte de Beaune Volnay (220 m)	“Condemaine”: pente faible, sarments au sol, enherbée	<b>Calcosol</b> sur limons d’épandage Sol brun, humide et lourd	/	IR	BG 4
Côte de Beaune : Aloxe-Corton (320 m)	désherbé totalement, aucun résidu végétal, pente forte, gros problèmes d’érosion	<b>Calcosol</b> sur marno-calcaire et marnes de Pernand (Oxfordien) Sol blanc, affleurement des marnes, très caillouteux, frais	oui ?	IR	BG5
Côte de Nuits Vosne Romanée (300 m)	“Les petits Monts” (Château d’eau) pente moyenne, sarments et mousse au sol	<b>Rendosol</b> sur colluvions récentes et oolithe blanche (Bathonien) Sol brun, caillouteux, humide bien ressuyé	Non ou ancien ?	IR	BG 6
Côte de Nuits Vosne-Romanée (265 m)	“Romanée Conti” pente faible à moyenne, sarments au sol, enherbée	<b>Calcosol</b> sur calcaire à chailles de Premeaux (Bathonien inférieur) Sol brun rouge, humide bien ressuyé	Non ou ancien ?	IR	BG 7
Côte de Nuits :Vosne Romanée (235 m)	Pente faible, sarments au sol, enherbée	<b>Calcosol</b> sur marne, conglomérat et calcaire lacustre (Oligocène) Sol brun, non caillouteux, humide	depuis 94 : /	IR	BG 8

Légende : / = aucun désherbage ; Non ou ancien : parcelle enherbée ; oui : parcelle désherbée ; ? = historique phytosanitaire inconnu ; IR = Inter-rang ; R = Rang



sols qui y sont rencontrés semblent représentatifs du reste du vignoble. Notre échantillonnage a donc été limité à cette région. Il a été effectué le 18 février 1998, avec M. Chrétien, INRA Dijon.

8 sols ont été prélevés sur l'ensemble de la Côte (Tableau 3.2) :

- 4 prélèvements suivant une topolithoséquence à Volnay en Côte de Beaune
- 1 prélèvement à Aloxe-Corton en Côte de Beaune
- 3 prélèvements suivant une topolithoséquence à Vosne-Romanée en Côte de Nuits

Les coupes des 3 topo-lithoséquences sont décrites dans Mériaux et al., (1981). Les propriétés physico-chimiques des sols sont présentées en Annexe 1.

## **C. Beaujolais**

### **C.1. Contexte géographique et climatique**

Du sud de Mâcon, jusqu'au nord-ouest de Lyon, le Beaujolais s'étend sur deux départements, la Saône-et-Loire et le Rhône, sur environ 80 km de long, pour une largeur moyenne de 15 km. On distingue le Bas Beaujolais du Haut Beaujolais à cause de la topographie des terrains et de leur géologie, mais également au niveau des produits de leurs terroirs.

Le climat, tempéré, se différencie du nord de la Bourgogne par un régime orageux plus important (Leneuf et al., 1984). Par ailleurs, la présence d'un alignement nord-sud de chaînes montagneuses, culminant aux alentours de 1000 m sur leur bordure orientale, crée un effet de foehn qui bénéficie aux coteaux du Beaujolais (Kessler et Chambraud, 1990).

### **C.2. Contexte géologique et pédologique**

Le Beaujolais sédimentaire, ou Bas Beaujolais s'étend du Sud-Ouest de Villefranche-sur-saône jusqu'à la vallée de l'Azergues. Deux sortes de formations sédimentaires sont observées : les unes sont constituées de terrains argileux ou calcaires, d'origine marine, datant du Secondaire (Trias, Jurassique) ; les autres sont constitués d'une série détritique continentale datant du

Pliocène supérieur ou du Quaternaire ancien, cailloutis siliceux, éléments quartzo-ferrugineux, cristallins et cristallophylliens, issus des massifs du Primaire voisins à l'Ouest.

La répartition des sols du Bas Beaujolais est liée au substrat (Leneuf et al., 1984) :

- calcosols ou calcisols peu profonds, sur calcaires à entroques de l'Aalénien-Bajocien (Dogger), à texture plutôt argileuse
- brunisols plus ou moins désaturés, à pH faiblement acide sur les cailloutis pliocènes dont le support calcaire jurassique est peu profond
- pélosols ayant parfois un caractère vertique, développés sur les argiles du Pliocène rubéfiées ou sur les argiles du Lias.

Le Haut Beaujolais est caractérisé par l'absence de la couverture Secondaire. Les terrains du Primaire essentiellement cristallins et métamorphiques s'étendent du Nord-ouest de Villefranche jusqu'au Sud de Mâcon et sont en contact direct avec les terrains sédimentaires de l'Oligocène. Le socle qui appartient à l'extrême Est du massif central s'élève jusqu'à 1000 m d'altitude dans l'arrière-pays. Le relief de faille est peu marqué, et les sédiments continentaux quaternaires débordent sur le socle marquant ainsi la limite du fossé. Le socle est formé par la série métamorphique de la Brévenne caractérisée par des schistes noir verdâtre. Cette série, sensiblement concordante avec les gneiss de la série du Lyonnais, est le plus souvent recouverte en discordance par un complexe volcano-sédimentaire viséen. Au sein de cet ensemble se sont mis en place des granites intrusifs carbonifères, comme le granite d'Odenas, qui y détermine un métamorphisme de contact (Andreux, communication personnelle).

Les sols rencontrés dans le Haut Beaujolais sont essentiellement des arènes granitiques ou gneissiques, sableuses, riches en oxydes métalliques (appelés gore localement) ; et des sols développés sur schistes et andésites, moins riches en éléments grossiers et en oxydes métalliques et nettement plus riches en argiles (appelés morgon). Sur les coteaux abrupts, ces sols subissent une érosion poussée et sont très peu épais (rankosols). En bas de versants, les colluvions, plus ou

**Tableau 3.3 : Caractéristiques des sols prélevés dans le Beaujolais**

Lieu	Parcelle / entretien	Sol	Désherbage (kg ha <sup>-1</sup> )		Zone prélevée	Code
			R	IR		
Mont Brouilly, Odenas (420 m)	Pente très forte (30 %), érosion marquée, parcelle désherbée totalement, sarments au sol	<b>Rankosol</b> d'érosion sur métatufs volcaniques du Dévonien supérieur Sol brun grisâtre foncé, très caillouteux, frais	1983 – 1998 :	ATA 1,5	IR	BJ1
Pied du mont Brouilly, Odenas (360 m)	Pente forte (20 %), érosion marquée, parcelle désherbée totalement, sarments au sol	<b>Rankosol</b> d'érosion sur granite porphyroïde à biotite Sol brun rose, très graveleux , frais	1980 – 1998 :	ATA 1 à 2	IR	BJ 2
"la croix rouge", Belleville (210 m)	Parcelle 13, pente nulle, désherbage total, pas de résidus végétaux au sol	Horizon supérieur d'un sol limoneux acide sur alluvions de la Saône et déjection ancienne du Beaujolais Sol brun clair, non caillouteux, frais	1993 – 1998 :	ATA 1,5 à 3,3	IR	BJ 3

Légende : / = aucun désherbage ; ATA = Amitrole ; IR = Inter-rang ; R = Rang

moins riches en argiles et oxydes, se superposent aux anciennes terrasses de la Saône, où se sont développées des luvisols, parfois rédoxiques (Andreux, communication personnelle).

### **C.3. Choix et caractéristiques des sols viticoles échantillonnés**

Dans le Beaujolais viticole, on distingue les sols du Bas Beaujolais, développés sur substrat calcaire, des sols du Haut Beaujolais développés sur substrats non calcaires (granitiques, métamorphiques). A cela il faut ajouter pour les deux zones les sols développés sur alluvions Quaternaires supportant des colluvionnements plus ou moins importants dans les vallées. Cette distinction se retrouve au niveau des appellations puisque les 9 crus du Beaujolais sont tous situés sur des terrains granitiques, schisteux ou sur les formations volcano-sédimentaires, alors que les vins moins réputés, d'appellations régionales, sont cantonnés sur les terrains sédimentaires.

De nombreux sols développés sur substrats calcaires du Secondaire ont été prélevés en Bourgogne. Il nous est donc apparu plus important, pour caractériser la typicité des sols du Beaujolais, de prélever des sols d'origine cristalline caractéristiques du Haut Beaujolais. Les prélèvements de sols ont été effectués le 26 mars 1998, d'après les recommandations de M. Chrétien, station de Sciences du Sol, INRA Dijon.

3 sols ont été prélevés dans la région du Mont Brouilly (Tableau 3.3) :

- 2 rankosols d'érosion, issus d'un substrat volcanique ou granitique sur le Mont Brouilly
- 1 sol en bas du Mont Brouilly, développés sur alluvions de la Saône et colluvions

Les sols sont décrits grâce aux observations de terrain et la caractérisation de fosses ouvertes lors de l'excursion B1 « Beaujolais, Bourgogne, Champagne » du congrès mondial de science du sol, Montpellier (1998). Les propriétés physico-chimiques des sols sont présentées en Annexe 1.

## **D. Bordelais**

### **D.1. Contexte géographique et climatique**

Le vignoble bordelais occupe une superficie de plus de 100000 ha dans le Nord-Ouest du bassin d'Aquitaine (Doazan et al., 1984). Les meilleurs crus sont installés sur les coteaux et les terrasses alluviales qui bordent l'estuaire de la Gironde et des cours inférieurs de la Garonne et de la Dordogne, à des altitudes comprises entre 15 et 20 m. Des vignobles de qualités inférieures occupent les parties basses des vallées (5 à 10 m). Du Nord au Sud et d'Est en Ouest, on distingue essentiellement : Côtes de Blaye, Côtes de Bourg, Saint Emillion, Pommerol, Entre-Deux-Mers, Sainte Croix du Mont, Loupiac, Sauternes, Barsac, Graves et Médoc (Doazan et al., 1984).

Le climat bordelais, océanique, est caractérisé par des hivers doux, des printemps précoces, des étés chauds et des automnes ensoleillés, longs et tièdes. La moyenne annuelle des températures est de 12,5 °C et celle des précipitations de 850 à 900 mm (Kessler et Chambraud, 1990). Les intempéries exceptionnelles, grands froids ou pluviosité excessive étant très rares, le climat bordelais est surtout caractérisé par une grande stabilité.

### **D.2. Contexte géologique et pédologique**

Les formations géologiques supportant le vignoble bordelais sont relativement restreintes. S'appuyant au nord sur les assises Jurassiques et Crétacés de la bordure charentaise du bassin d'Aquitaine, elles appartiennent exclusivement au Tertiaire et au Quaternaire. Il s'agit surtout de marnes, molasses et calcaire de l'Eocène et de l'Oligocène, et de formations alluviales graveleuses et sableuses du Pliocène et du Quaternaire. Ces formations sont fréquemment masquées par une couverture de limons (Doazan et al., 1984).

Les formations géologiques des premières Côtes de Blaye sont principalement des marnes et calcaires d'âge Eocène. Plus au Sud, dans la région des côtes de Bourg, le vignoble se développe sur les coteaux de calcaire à astéries de l'Oligocène, fréquemment recouvert par une formation de