

**Statistiques descriptives**

	Q1 (%)	Q2 (%)	k1 (j-1)	k2 (j-1)
Moy.	42,00	18,09	0,50	0,06
Dév. Std	15,87	6,40	0,33	0,05
Nombre	57	57	57	57
Minimum	0,20	8,60	0,02	0,01
Maximum	70,50	37,30	1,49	0,27
Médiane	44,40	15,20	0,43	0,05

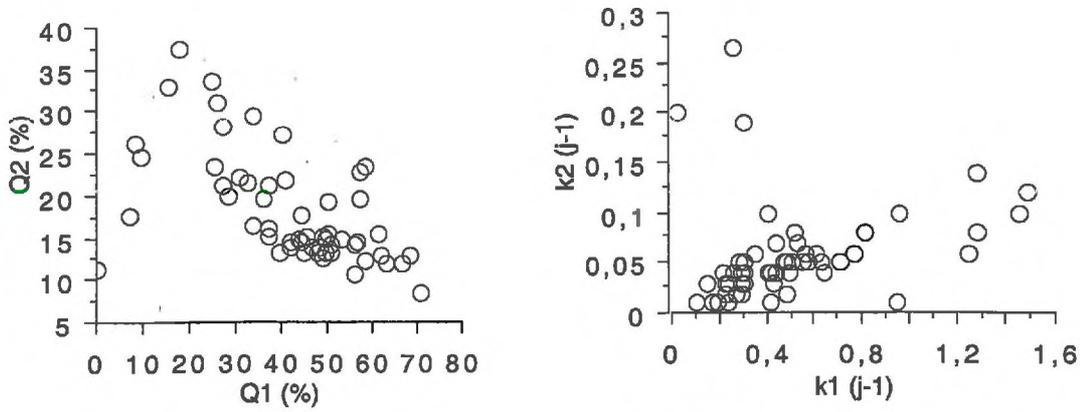
*Dév. Std : écart-type*

**Figure 9.6 : Histogrammes et statistiques descriptives des paramètres du modèle à 2 compartiments exponentiels utilisé pour décrire les cinétiques de minéralisation de l'amitrole dans les sols**

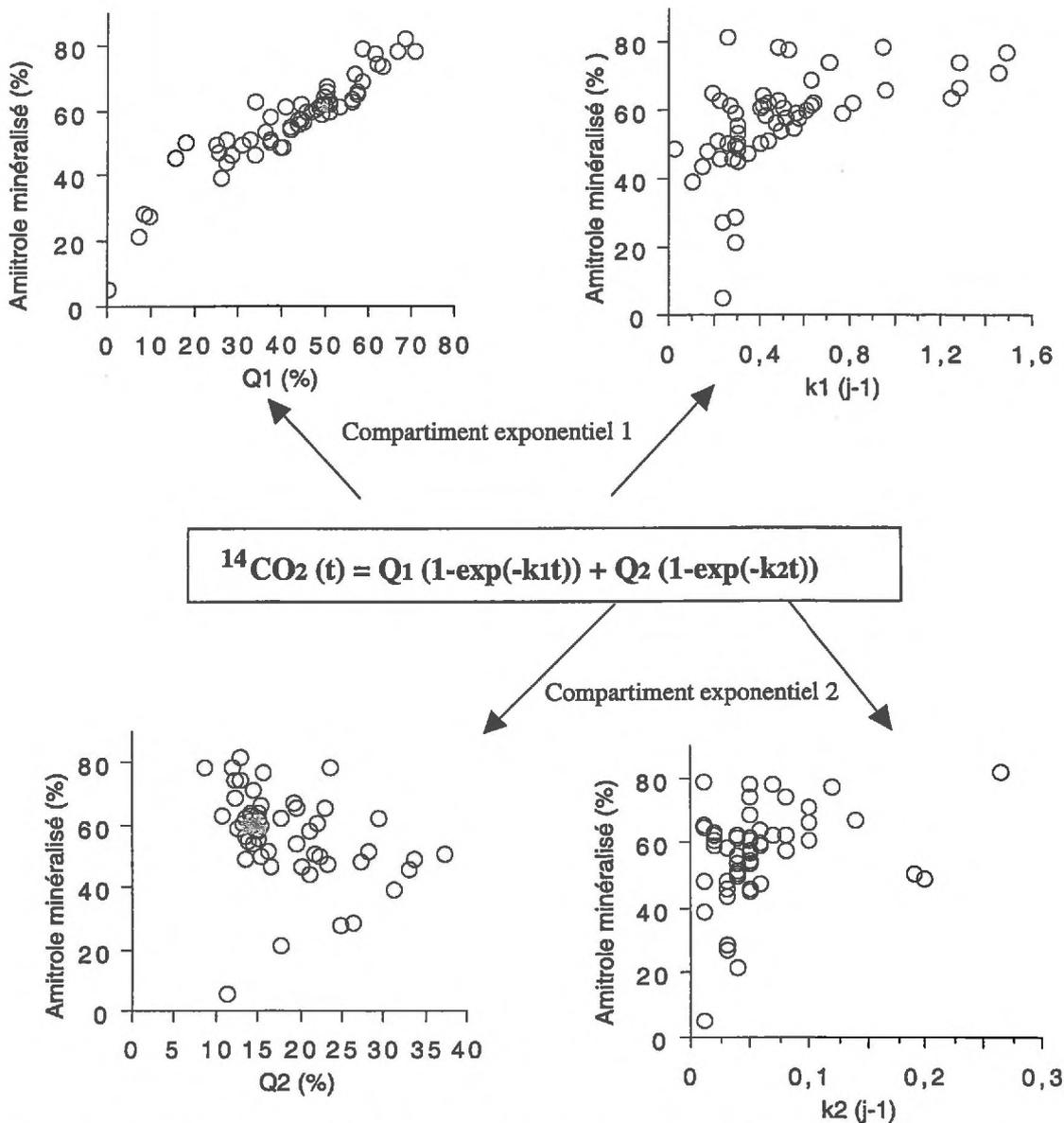
Dans certains cas, les paramètres du modèle à 2 compartiments exponentiels ont cependant des coefficients de variation très élevés. Ainsi, pour 9 sols, les coefficients de variation des paramètres  $Q_1$  et/ou  $Q_2$  sont supérieurs à 50 % et ceux des constantes de vitesse  $k_1$  et/ou  $k_2$  supérieurs à 100 % (écart-types présentés dans le Tableau 9.2). Pour 4 sols, les coefficients de variation de  $Q_1$  et/ou  $Q_2$  sont inférieurs à 50 % et ceux  $k_1$  et/ou  $k_2$  supérieurs à 100 %.

La Figure 9.6 présente les histogrammes des paramètres du modèle à deux compartiments exponentiels pour les 57 sols. La taille du premier compartiment exponentiel représente en moyenne 42 % de la dose initiale d' amitrole, et la taille du second représente en moyenne 18 % de la dose initiale d' amitrole. La vitesse de minéralisation du premier compartiment  $k_1$  a une valeur moyenne de  $0,5 \text{ j}^{-1}$ , et celle du deuxième compartiment  $k_2$  une valeur de  $0,06 \text{ j}^{-1}$ . La vitesse de minéralisation de l' amitrole dans le premier compartiment est donc en moyenne 10 fois plus élevée que celle du second. Pour un sol donné, la somme des deux compartiments  $Q_1$  et  $Q_2$ , qui représente la quantité maximale d' amitrole minéralisable, n' est pas égale à 100 %. Le modèle à deux compartiments exponentiel suppose que la minéralisation s' arrête lorsqu' elle atteint la valeur  $Q_1 + Q_2$ . Pour l' ensemble des sols, cette valeur est comprise entre 12 et 82 % de la dose initiale d' amitrole, la moyenne étant de  $60 \pm 13 \%$ . Ce modèle ne prétend pas décrire l' ensemble des phénomènes impliqués dans la dissipation, mais permettre la comparaison des cinétiques entre elles. La Figure 9.7 présente la comparaison des paramètres cinétiques des deux compartiments exponentiels. On observe une relation inverse entre les tailles du premier et du deuxième compartiment exponentiel. Une relation linéaire directe est également observée entre les vitesses de minéralisation du premier et du deuxième compartiment.

Les relations entre les quantités d' amitrole minéralisées à 49 j et les paramètres cinétiques des compartiments exponentiels sont présentés sur la Figure 9.8. Une très forte relation ( $r^2 = 0,87$ ) entre les quantités d' amitrole minéralisé à 49 j et la taille du premier compartiment exponentiel



**Figure 9.7 : Relations entre les tailles et les vitesses de minéralisation des 2 compartiments exponentiels décrivant les cinétiques de minéralisation de l'amitrole dans les sols**



**Figure 9.8 : Relations entre les quantités d'amitrole minéralisé à 49 j d'incubation et les paramètres décrivant les cinétiques de minéralisation de l'amitrole dans les sols**

est observée. Ceci montre que les quantités d'amtrole minéralisé à 49 j d'incubation dépendent essentiellement du compartiment se minéralisant selon une cinétique rapide.

## **B. Effet des propriétés des sols sur la minéralisation de l'amtrole**

Pour rechercher les corrélations entre la minéralisation de l'amtrole et les propriétés des sols, la matrice de corrélation entre les paramètres caractérisant la minéralisation, les propriétés physico-chimiques des sols et les paramètres caractérisant la rétention est calculée. Les matrices sont calculées avec les fractions granulométriques des sols déterminées avant et après décarbonatation. Les résultats étant similaires, seule cette dernière est présentée (Tableau 9.4). Une analyse en composantes principales (ACP) a également été effectuée. Les résultats obtenus ne permettant pas de mettre en évidence de corrélation particulière entre la minéralisation de l'amtrole et les propriétés des sols, cette analyse n'est pas présentée.

Aucune corrélation évidente entre la minéralisation et les propriétés des sols n'est observée. Ceci rejoint les observations Oestereich et al. (1999) qui relevaient une minéralisation rapide de l'amtrole, indépendante des propriétés des 5 sols étudiés. L'absence de corrélation évidente entre les propriétés physico-chimiques des sols et la minéralisation a également été observée pour d'autres pesticides (Martin et al., 1990 ; Charnay et Fournier, 1994).

La matrice de corrélation ne donne des informations que sur les relations linéaires entre les paramètres. Pour approfondir l'analyse, il est nécessaire d'examiner graphiquement les relations des différents paramètres entre eux. La Figure 9.9 présente les quantités d'amtrole minéralisées en fin d'incubation en fonction de quelques propriétés physico-chimiques des sols. Malgré l'absence de corrélation directe entre les variables, il semble que les sols minéralisant le plus l'amtrole (> 65 % de la dose appliquée à 49 jours d'incubation) ne soient pas très riches en cuivre, soient plutôt acides, plutôt pauvres en carbone organique et de type limoneux.

	argile	limon	sable	Corg	pHeau	CaCO <sub>3</sub>	N Kjeldahl	Cu Total	Cu EDTA	Fe EDTA	Mn EDTA	Zn EDTA	CEC	Ca	K	Mg	Na	Mn	Al	S/T	Al Tamm	Fe Tamm	Al Mehra-Jackson	Fe Mehra-Jackson	Kd <sub>0</sub>	A	<sup>14</sup> CO <sub>2</sub> à 1 j	<sup>14</sup> CO <sub>2</sub> à 3 j	<sup>14</sup> CO <sub>2</sub> à 49 j	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub>	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>				
														BDTA					Cobalthexamine					Tamm		Mehra-Jackson											
argile	1																																				
limon	0,25	1																																			
sable	-0,78	-0,42	1																																		
Corg	0,49	-0,04	-0,53	1																																	
pHeau	0,38	-0,17	-0,41	0,30	1																																
CaCO <sub>3</sub>	0,22	-0,31	-0,61	0,46	0,47	1																															
N Kjeldahl	0,55	-0,04	-0,57	0,98	0,34	0,48	1																														
Cu Total	0,14	-0,03	-0,17	0,36	0,14	0,18	0,36	1																													
Cu EDTA	0,02	-0,09	-0,07	0,31	0,12	0,16	0,30	0,97	1																												
Fe EDTA	-0,43	0,25	0,41	-0,26	-0,66	-0,49	-0,31	-0,10	-0,05	1																											
Mn EDTA	-0,29	0,16	0,29	-0,18	-0,46	-0,35	-0,20	-0,08	-0,02	0,35	1																										
Zn EDTA	0,16	-0,22	-0,31	0,75	0,12	0,51	0,68	0,29	0,30	-0,17	-0,09	1																									
CEC Cobalthexamine	0,86	0,15	-0,76	0,69	0,48	0,38	0,73	0,27	0,16	-0,54	-0,39	0,35	1																								
Ca Cobalthexamine	0,86	0,10	-0,77	0,70	0,53	0,43	0,74	0,28	0,17	-0,57	-0,41	0,37	0,99	1																							
K Cobalthexamine	0,52	0,19	-0,56	0,69	0,38	0,31	0,68	0,27	0,23	-0,35	-0,14	0,48	0,63	0,61	1																						
Mg Cobalthexamine	0,26	0,27	-0,20	0,22	-0,06	-0,10	0,22	0,13	0,06	0,02	-0,02	0,13	0,44	0,35	0,31	1																					
Na Cobalthexamine	0,05	0,20	-0,15	-0,06	0,05	0,03	-0,03	0,01	-0,03	-0,04	0,09	-0,10	0,01	-0,02	-0,01	0,32	1																				
Mn Cobalthexamine	-0,23	0,07	0,26	-0,28	-0,62	-0,28	-0,31	-0,15	-0,11	0,32	0,80	-0,09	-0,37	-0,38	-0,30	-0,10	-0,03	1																			
Al Cobalthexamine	-0,14	0,03	0,18	-0,23	-0,64	-0,20	-0,24	-0,09	-0,15	0,26	0,00	-0,20	-0,29	-0,31	-0,29	-0,18	0,02	0,28	1																		
S/T	0,14	-0,13	-0,17	0,27	0,62	0,25	0,26	0,12	0,20	-0,27	-0,21	0,26	0,31	0,35	0,27	0,22	0,05	-0,40	-0,85	1																	
Al Tamm	0,64	0,21	-0,50	0,50	0,15	0,10	0,45	0,29	0,22	-0,21	-0,29	0,34	0,67	0,66	0,52	0,34	-0,15	-0,19	-0,01	0,09	1																
Fe Tamm	0,39	0,41	-0,24	0,44	-0,13	-0,24	0,44	0,25	0,18	0,31	0,09	0,11	0,42	0,37	0,28	0,42	-0,09	-0,09	-0,11	0,00	0,40	1															
Al Mehra-Jackson	0,66	0,33	-0,41	0,23	-0,18	-0,15	0,21	0,13	0,04	-0,12	-0,16	0,07	0,54	0,50	0,27	0,37	-0,01	0,00	0,29	-0,19	0,79	0,35	1														
Fe Mehra-Jackson	0,73	0,39	-0,51	0,25	-0,07	-0,08	0,29	0,08	-0,05	-0,20	-0,08	-0,09	0,57	0,53	0,29	0,32	0,07	-0,05	0,21	-0,22	0,57	0,49	0,82	1													
Kd <sub>0</sub>	-0,11	-0,10	0,03	0,13	-0,03	0,11	0,12	0,84	0,89	0,00	0,02	0,17	0,00	0,01	0,04	-0,08	-0,03	0,00	0,03	-0,01	0,09	0,06	0,02	-0,10	1												
A	0,42	0,26	-0,40	0,61	0,21	0,08	0,59	0,25	0,19	0,02	0,05	0,40	0,54	0,52	0,53	0,42	-0,07	-0,10	-0,34	0,31	0,53	0,57	0,28	0,27	-0,11	1											
<sup>14</sup> CO <sub>2</sub> à 1 j	0,09	0,51	-0,08	-0,10	-0,29	-0,35	-0,09	-0,20	-0,25	0,11	0,45	-0,17	-0,02	-0,06	0,08	0,09	-0,09	0,36	0,03	-0,34	0,11	0,33	0,22	0,37	-0,19	0,21	1										
<sup>14</sup> CO <sub>2</sub> à 3 j	0,22	0,56	-0,17	-0,15	-0,26	-0,34	-0,12	-0,27	-0,32	0,06	0,34	-0,24	0,10	0,05	0,08	0,20	-0,09	0,33	-0,02	-0,27	0,13	0,30	0,30	0,43	-0,27	0,13	0,93	1									
<sup>14</sup> CO <sub>2</sub> à 49 j	0,21	0,46	-0,14	-0,20	-0,23	-0,31	-0,18	-0,36	-0,37	0,08	0,30	-0,21	0,10	0,06	0,00	0,25	0,00	0,34	-0,19	-0,08	0,07	0,22	0,24	0,31	-0,32	0,05	0,74	0,90	1								
Q <sub>1</sub>	0,22	0,48	-0,14	-0,19	-0,27	-0,32	-0,16	-0,35	-0,38	0,11	0,18	-0,24	0,12	0,08	-0,02	0,20	-0,15	0,27	-0,11	-0,13	0,10	0,26	0,27	0,36	-0,31	0,05	0,72	0,89	0,93	1							
Q <sub>2</sub>	-0,24	-0,36	0,16	0,02	0,13	0,22	-0,04	0,07	0,16	0,06	0,11	0,16	-0,21	-0,18	-0,11	-0,15	0,31	0,07	-0,17	0,24	-0,19	-0,29	-0,33	-0,44	0,16	-0,14	-0,46	-0,57	-0,35	-0,59	1						
k <sub>1</sub>	0,04	0,45	-0,04	-0,03	-0,25	-0,32	-0,03	-0,13	-0,18	0,10	0,46	-0,10	-0,06	-0,10	0,10	0,04	-0,03	0,31	0,09	-0,34	0,08	0,30	0,19	0,33	-0,13	0,26	0,94	0,78	0,54	0,50	-0,36	1					
k <sub>2</sub>	0,25	0,08	-0,14	-0,22	-0,07	-0,04	-0,21	-0,19	-0,22	-0,15	0,02	-0,23	0,11	0,08	-0,13	0,17	0,10	0,01	0,07	-0,13	0,02	-0,05	0,31	0,33	-0,11	-0,17	0,20	0,24	0,31	0,12	0,18	0,22	1				

Corg : carbone organique ; S/T : Taux de saturation du complexe d'échange

**Tableau 9.4 : Matrice de corrélation entre les propriétés des sols, les paramètres décrivant la rétention (Chapitre 6) et les paramètres décrivant la minéralisation de l'amitrole**

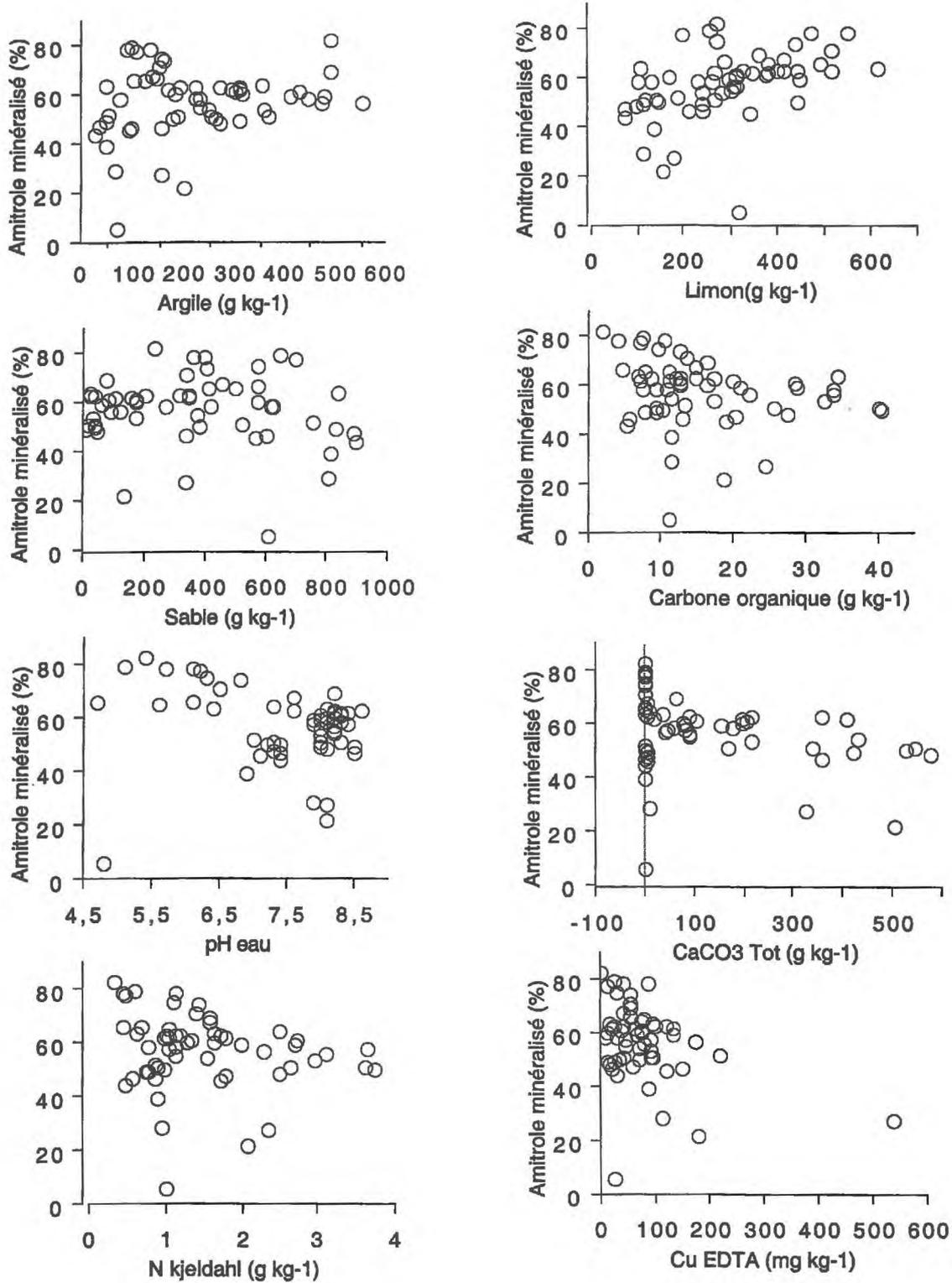
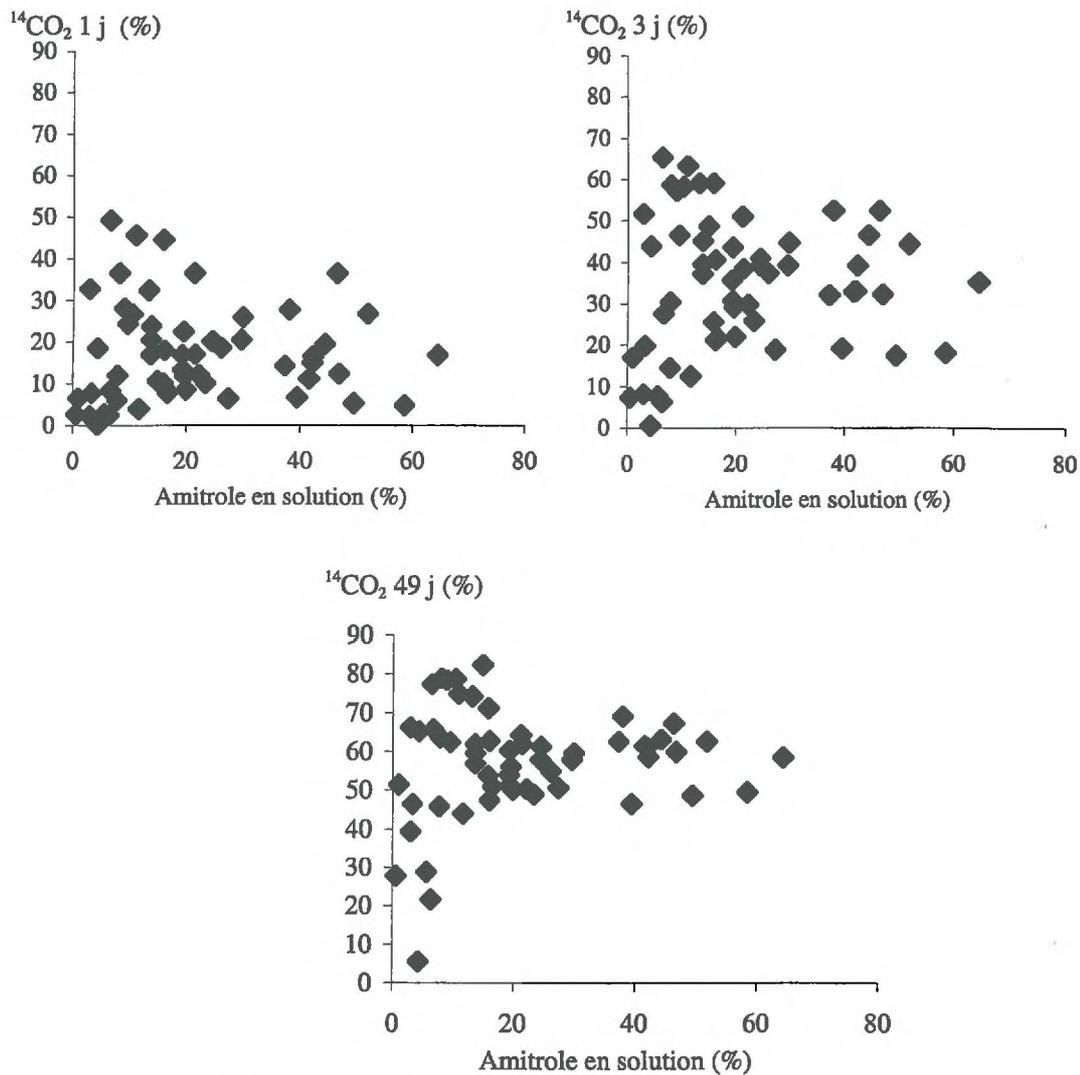


Figure 9.9 : Relations entre les quantités d'amtrole minéralisées à 49 j d'incubation et les propriétés des sols

Les quantités d'amtrole minéralisé à 49 j correspondent à la résultante d'un ensemble de phénomènes qui se sont déroulés pendant ce laps de temps. Les propriétés des sols ont probablement plus d'influence sur la minéralisation initiale de l'amtrole. Néanmoins, aucune relation évidente n'est observée entre les quantités d'amtrole minéralisé à 1 j ou à 3 j et les propriétés physico-chimiques des sols (Tableau 9.4 et analyse graphique non présentée), alors que l'on pourrait s'attendre à ce que les vitesses initiales de minéralisation reflètent des différences de caractéristiques biologiques des sols. De même, les constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_2$  ainsi que la taille des compartiments minéralisables  $Q_1$  et  $Q_2$  du modèle à 2 compartiments utilisé pour ajuster les cinétiques ne sont pas expliquées par les propriétés physico-chimiques des sols (Tableau 9.4 et analyse graphique non présentée).

La rétention de l'amtrole dans les sols modifie sa biodisponibilité et pourrait donc être à l'origine des différences de minéralisation observées. La rétention de l'amtrole dans les 57 sols de l'étude a été caractérisée à l'aide d'un paramètre  $Kd_0$ , coefficient de partage instantané de l'amtrole, et d'un paramètre A qui représente l'évolution de la rétention au cours du temps (Chapitre 6). Aucune relation entre les paramètres  $Kd_0$  et A et les quantités d'amtrole minéralisées à 1 j, 3 j ou 49 j n'est observée. Ces paramètres ne permettent pas non plus d'expliquer les variations des vitesses de minéralisation  $k_1$  et  $k_2$  et les tailles des deux compartiments  $Q_1$  et  $Q_2$  caractérisant les cinétiques de minéralisation de l'amtrole dans les sols (Tableau 9.4 et analyse graphique non présentée). Cependant, en règle générale, la dégradation d'une molécule dans les sols se fait essentiellement lorsqu'elle est en solution (Allan et Walker, 1987 ; Barriuso et al., 1994 ; Walker et Jurado-Exposito, 1998). On pourrait donc penser que la vitesse initiale de minéralisation de l'amtrole dans les sols est fonction de sa concentration en solution. A partir des valeurs de  $Kd_0$ , on peut estimer les quantités d'amtrole en solution au début de l'incubation :  $C_{\text{solution}} = 100 / (1+(PKd_0/V))$  ;  $C_{\text{solution}}$  étant la proportion d'amtrole en solution (%), P étant le poids du sol sec et V le volume d'eau dans le sol. Il n'y a pas de relation évidente



**Figure 9.10 : Relations entre les proportions d'amitrole en solution au début de l'incubation, estimées à partir des valeurs de  $Kd_0$ , et les quantités d'amitrole minéralisé à 1 j, 3 j et 49 j**

entre les quantités d'amtrole en solution en début d'incubation, estimées à partir de  $Kd_0$ , et les quantités d'amtrole minéralisé à 1 j, 3 j et 49 j (Figure 9.10). Aucune relation n'est observée entre les quantités d'amtrole minéralisé et les concentrations en solution au début de l'incubation. Néanmoins, le calcul des concentrations d'amtrole en solution à partir de  $Kd_0$  suppose que la rétention est identique dans les suspensions de sols utilisées pour la détermination des  $Kd$ , et les systèmes non dilués utilisés pour l'étude de la minéralisation. Or, l'humidité du milieu, ou le rapport sol / solution, modifie la rétention d'une molécule dans un sol (Grover et Hance, 1970 ; Gaillardon et Dur, 1995 ; Walker et Jurado-Exposito, 1998), en particulier en modifiant son accessibilité aux sites responsables de la rétention. Il est donc probable que les concentrations d'amtrole calculées à partir de  $Kd_0$  soient sous-estimées, et que ces sous-estimations ne soient pas homogènes entre les sols étudiés.

Toutes ces tentatives de corrélation entre les paramètres mesurés ont également été effectuées après classification des sols par type pédologique (sols calcaires, calciques et acides). Elles n'ont cependant pas fourni d'information supplémentaire et ne sont pas présentées ici.

### **C. Effet de l'historique de traitement phytosanitaire des sols sur la minéralisation de l'amtrole**

La microflore d'un sol traité à plusieurs reprises avec le même pesticide peut s'y adapter et le dégrader beaucoup plus rapidement (Obrigawitch et al., 1982 ; Fournier, 1989 ; Charnay, 1993 ; Cox et al., 1996 ; Barriuso et Houot, 1996 ; Abdelhafid, 1998). Ce phénomène d'adaptation, mis en évidence pour plusieurs pesticides, a également été observé pour l'amtrole (Riepma, 1962).

Les sols utilisés dans cette étude ont subi des traitements phytosanitaires différents. Pour diminuer ces disparités, ils ont tous reçu un premier traitement à l'amtrole non radioactif avant le début de l'étude. Il n'est pourtant pas certain que ce traitement ait été suffisant pour effacer

**Tableau 9.5 : Relation entre les quantités d'amtrole minéralisé à 49 j d'incubation et l'historique de traitement des sols à l'amtrole**

Sol	<sup>14</sup> CO <sub>2</sub> à 49 j (%)	Traitement à l'amtrole (kg ha <sup>-1</sup> ) : R	Traitement à l'amtrole (kg ha <sup>-1</sup> ) : IR	Situation du prélèvement de sol
AL1	62	/	/	IR
AL2	65	2,8	2,8	IR
AL3	58	/	/	IR
AL4	57	/	/	IR
AL5	47	1.9	/	IR
AL6	61	<b>amtrole - dose ?</b>	/	IR
AL7	60	<b>amtrole - dose ?</b>	/	R
BD1	22	/	/	R
BD2	28	/	/	R
BD3	51	? ( <i>Enherbé</i> )	? ( <i>Enherbé</i> )	R
BD4	46	? ( <i>Enherbé</i> )	? ( <i>Enherbé</i> )	R
BD5	39	? ( <i>Enherbé</i> )	? ( <i>Enherbé</i> )	R
BD6	71	/	/	R
BD7	62	amtrole - dose ?	/	R
BD8	66	?	?	R
BD9	29	2.8	2.8	R
BG1	49	/	/	IR
BG2	54	/	/	IR
BG3	69	/	/	IR
BG4	61	/	/	IR
BG5	62	? ( <i>Dés herbé</i> )	? ( <i>Dés herbé</i> )	IR
BG6	63	? ( <i>Enherbé</i> )	? ( <i>Enherbé</i> )	IR
BG7	59	? ( <i>Enherbé</i> )	? ( <i>Enherbé</i> )	IR
BG8	62	/	/	IR
BJ1	79	1.5	1.5	IR
BJ2	64	1 à 2	1 à 2	IR
BJ3	78	1.5 à 3.3	1.5 à 3.3	IR
CA1	51	? ( <i>Dés herbé</i> )	? ( <i>Dés herbé</i> )	IR
CA2	64	amtrole - dose ?	amtrole - dose ?	IR
CA3	50	<b>5.7</b>	<b>5.7</b>	IR
CA4	51	/	/	IR
CA5	56	/	/	IR
CA6	60	? ( <i>Dés herbé</i> )	? ( <i>Dés herbé</i> )	IR
CM1	59	1.2	1.2	IR
CM2	54	amtrole - dose ?	amtrole - dose ?	IR
CM3	49	/	/	IR
CA1	79	? ( <i>Dés herbé</i> )	? ( <i>Dés herbé</i> )	IR
CA2	82	/	/	IR
CA3	55	? ( <i>Dés herbé</i> )	? ( <i>Dés herbé</i> )	IR
CA4	58	? ( <i>Dés herbé</i> )	? ( <i>Dés herbé</i> )	IR
CA5	58	? ( <i>Dés herbé</i> )	? ( <i>Dés herbé</i> )	IR
LC1	46	/	/	IR
LC2	60	/	/	IR
LC3	67	? ( <i>Enherbé</i> )	? ( <i>Enherbé</i> )	IR
LC4	66	? ( <i>Enherbé</i> )	? ( <i>Enherbé</i> )	IR
LC5	46	? ( <i>Enherbé</i> )	? ( <i>Enherbé</i> )	IR
LC6	63	? ( <i>Enherbé</i> )	? ( <i>Enherbé</i> )	IR
LC7	77	? ( <i>Enherbé</i> )	? ( <i>Enherbé</i> )	IR
LC8	61	3.6	3.6	IR
LC9	5	? ( <i>Enherbé</i> )	? ( <i>Enherbé</i> )	IR
VL1	44	1.44	1.44	IR
VL2	49	2.4	2.4	IR
VL3	51	4.5	4.5	IR
VL4	63	4.5	4.5	IR
VL5	75	? ( <i>Dés herbé</i> )	? ( <i>Dés herbé</i> )	IR
VL6	74	4.5	4.5	IR
VL7	50	4.5	4.5	IR

R : Rang ; IR : Interrang ; / : pas de traitement ; ? : historique phytosanitaire inconnu ;

Caractères gras : sols provenant d'une même parcelle mais ayant reçu des traitements à l'amtrole différents

complètement les disparités liées à leur historique phytosanitaire. Le Tableau 9.5 résume les traitements d'amtrole effectués par les viticulteurs. Des historiques plus précis sont présentés dans le Chapitre 3. Deux couples de sols : AL6 et AL7 et CA3 et CA4, ont été prélevés pour étudier l'effet des traitements préalable sur la dégradation de l'amtrole dans les sols. Le premier couple correspond à des prélèvements effectués sur la même parcelle, au niveau de l'interrang ne subissant pas de traitement herbicide (AL6), et du rang traité à l'amtrole (AL7). Aucune différence de minéralisation n'est observée dans ces deux échantillons de sol (Tableau 9.5). Le deuxième couple, CA3 et CA4, correspond à deux sols prélevés sur un essai d'enherbement naturel maîtrisé, où sur la même parcelle, une seule partie est désherbée à l'amtrole. A nouveau, aucune différence de minéralisation de l'amtrole n'est observée pour la minéralisation de l'amtrole dans les deux sols (Tableau 9.5).

Pour analyser les relations entre traitement phytosanitaire et minéralisation de l'amtrole, les sols sont classés en deux catégories : traités ou non traités à l'amtrole. Tous les sols dont l'historique de traitement n'est pas connu sont éliminés de l'analyse. L'analyse de variance à un facteur (traité – non traité) sur les quantités d'amtrole minéralisé à 1 j, 3 j et 49 j ainsi que sur les paramètres  $Q_1$ ,  $k_1$ ,  $Q_2$  et  $k_2$ , n'attribue aucun effet aux historiques de traitement à l'amtrole. Cependant, du fait des caractéristiques de cette molécule, il suffit peut-être d'un nombre très restreint de traitement pour favoriser une population dégradante. Riepma (1962) observait en effet, une dégradation accélérée dans des sols ayant été traités seulement deux fois à l'amtrole.

#### IV. CONCLUSIONS

La minéralisation de l'amtrole, étudiée sur un échantillon de 57 sols viticoles, est rapide dans pratiquement tous les sols et ne présente jamais de phase de latence dans les conditions optimales de l'activité microbienne (28°C, humidité équivalente à 100 % CR). Dans 77 % des

sols, la minéralisation est supérieure à 50 % de la dose appliquée à 49 jours d'incubation. La demi-vie de minéralisation de l'amtrole dans les sols est donc généralement très courte. Pour 26 % des sols, elle est inférieure à 5 jours, pour 67 % des sols, elle est inférieure à 30 jours, et pour plus de 80 % des sols, elle est inférieure à 50 jours. Dans 19 % des sols, elle est cependant supérieure à 50 jours.

Les cinétiques de minéralisation de l'amtrole sont décrites avec un modèle à deux compartiments exponentiels. Ce modèle suppose l'existence de deux compartiments, où l'amtrole est plus ou moins disponible pour la minéralisation. L'utilisation de ce modèle, bien qu'elle soit critiquable du point de vue de la description des phénomènes impliqués, permet de comparer les cinétiques entre elles. En revanche, ce modèle ne peut pas être utilisé pour prédire la minéralisation dans les sols pour des durées plus longues qu'une cinquantaine de jours, durée pour laquelle les modèles ont été établis.

Les différences de minéralisation observées dans les sols ne sont expliquées ni par les propriétés physico-chimiques des sols pris en compte, ni par la rétention de l'herbicide. Ceci porte à penser que la minéralisation est régulée essentiellement par des paramètres biologiques.

Pour tenter d'identifier les facteurs déterminant la minéralisation de l'amtrole dans les sols, il est nécessaire d'étudier sa dégradation de manière détaillée en faisant varier les conditions expérimentales pour obtenir des informations sur les mécanismes impliqués. En particulier, on cherche à déterminer la contribution des processus biotiques et abiotiques dans la dégradation, et à identifier ce que deviennent les résidus non minéralisés dans les sols. A cette fin, au cours du chapitre suivant, la dégradation de l'amtrole sera étudiée dans quelques sols où sa minéralisation est apparue très différente.

## Chapitre 10

### Dégradation et stabilisation de l'amtrole dans les sols

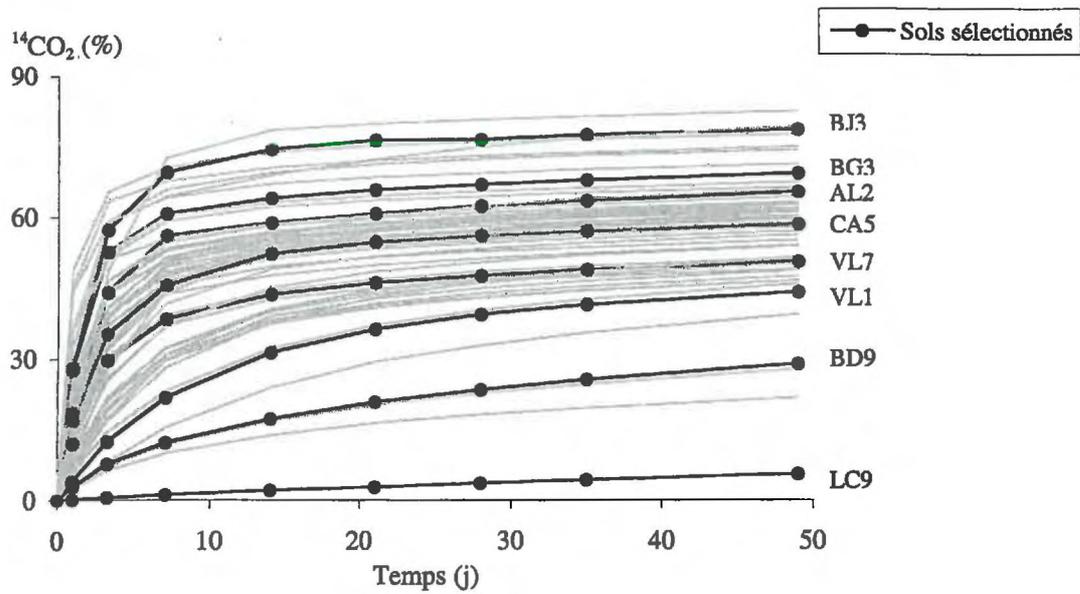
#### I. INTRODUCTION

L'amtrole est une petite molécule dont la voie de dégradation dans les sols est relativement simple (Oessterreich et al., 1999). Ceci explique que sa minéralisation y soit généralement très rapide (Chapitre 9). Néanmoins, dans certains sols, la minéralisation est faible sans que cela puisse s'expliquer uniquement par leurs propriétés physico-chimiques. Pour identifier l'origine de ces différences, il est nécessaire de mieux comprendre les mécanismes de dégradation de l'amtrole dans les sols.

L'origine de la dégradation de l'amtrole dans les sols n'est pas clairement identifiée. En effet, certains auteurs considèrent qu'elle est d'origine biotique (Day et al., 1961 ; Riepma, 1962 ; Ashton, 1963 ; Groves et Chough 1971 ; Campacci et al., 1977 ; Oesterreich et al., 1999), tandis que d'autres pensent qu'il s'agit plutôt d'un processus d'origine abiotique (Plimmer et al., 1967 ; Kaufmann et al., 1968).

L'objectif de ce chapitre est donc d'identifier les mécanismes responsables de la dégradation de l'amtrole dans les sols et les facteurs la régulant. Les principaux paramètres étudiés sont : les propriétés pédologiques des sols, leur activité biologique, la température, et l'humidité. Le croisement de tous ces paramètres permettra d'évaluer la part des phénomènes biotiques et abiotiques impliqués dans la dégradation de l'amtrole dans les sols.

La dégradation de pesticides dans les sols aboutit à la formation de métabolites qui, lorsqu'ils s'accumulent, peuvent être à l'origine de la contamination des eaux souterraines (Schiavon et al., 1992). Pour caractériser le comportement de l'amtrole dans les sols, il est donc indispensable de



**Figure 10.1 : Identification des sols retenus pour étudier la dégradation de l'amitrole par rapport à la minéralisation de l'amitrole dans 57 sols (Chapitre 9)**

déterminer l'évolution des résidus qui ne sont pas minéralisés au cours du temps. L'identification de la nature de ces résidus permettra d'estimer la durée de demi-vie de l'amtrole dans les sols qui est un paramètre essentiel pour prédire son comportement.

## II. MATERIELS ET METHODES

### A. Sols

La dégradation de l'amtrole est étudiée dans 8 sols ayant des capacités minéralisatrices très différentes vis-à-vis de l'amtrole (Chapitre 9). La Figure 10.1 situe les cinétiques de minéralisation de l'amtrole dans ces 8 sols, en comparaison aux cinétiques observés dans les 57 sols étudiés. Outre leur capacité à minéraliser l'amtrole, les sols ont été choisis en fonction de leurs propriétés physico-chimiques (granulométrie, pH, et teneur en matières organiques), en tentant d'avoir des couples de sols où une seule de ces propriétés varie. Les sols ont des teneurs en cuivre du même ordre de grandeur et qui se situent dans la moyenne des teneurs observées dans les sols viticoles (de l'ordre de  $100 \text{ mg kg}^{-1} \text{ CuEDTA}$ ). Bien que la rétention de l'amtrole n'ait pas été prise en compte directement pour le choix des sols, les situations extrêmes ont été évitées ( $0,2 < Kd_0 < 5 \text{ L kg}^{-1}$ ).

Les sols sont nommés selon le référentiel pédologique français (1995) lorsque les informations les concernant sont suffisantes pour le faire. Dans le cas contraire, ils sont nommés selon la dénomination utilisée sur la carte pédologique, lorsque celle-ci existe, ou selon la texture de l'horizon de surface lorsqu'elle n'existe pas. Une description détaillée du contexte pédologique où ces sols ont été prélevés se trouve dans le Chapitre 3. Les 8 sols sont :

- **AL2** : Brunisol limoneux acide sur alluvions du Rhin ; Colmar, Alsace
- **BD9** : Horizon supérieur d'un sol graveleux (sablo-limoneux) calcique sur ancienne terrasse de la Garonne ; Labarde, Bordelais

- **BG3** : Calcosol argileux sur marnes, conglomérat et calcaire lacustre ; Volnay, Bourgogne
- **BJ3** : Horizon superficiel d'un sol limoneux acide ; Belleville, Beaujolais
- **CA5** : Rendosol argileux sur colluvions; Polisy, Champagne
- **LC9** : Rankosol limono-sableux anthropique sur schistes ; Banyuls, Languedoc – Roussillon
- **VL1** : Arénosol graveleux (sablo-limoneux) resaturé luviq sur alluvions anciennes de la Loire ; St Nicolas de Bourgueil, Val de Loire
- **VL7** : Brunisol limoneux luviq sur schistes ; St Jean des Mauvrets, Val de Loire

Quelques-unes de leurs propriétés physico-chimiques sont présentées dans le Tableau 10.1, les résultats des autres analyses se trouvent en Annexe 5.

**Tableau 10.1 : Propriétés des 8 sols utilisés pour l'étude de la dégradation de l'amitrole**

	Argile <sup>a</sup>	Limon <sup>a</sup>	Sable <sup>a</sup>	C <sub>org</sub> <sup>b</sup>	CaCO <sub>3</sub>	N <sup>c</sup>	pH	pH	CEC <sup>d</sup>	CuEDTA	Kd <sub>0</sub> <sup>e</sup>	MT50 <sup>f</sup>
	g kg <sup>-1</sup>						eau	KCl	(cmol kg <sup>-1</sup> )	(mg kg <sup>-1</sup> )	(L kg <sup>-1</sup> )	(j)
<b>AL2</b>	124	406	469	10,7	<1	1,0	6,0	4,7	6,9	77,2	3,7	5
<b>BD9</b>	58	95	822	17,6	25,0	14	8,2	7,6	8,8	122,8	1,2	> 50
<b>BG3</b>	471	385	95	18,4	47,0	17	8,1	7,2	31,6	70,6	0,7	3
<b>BJ3</b>	99	525	375	6	<1	05	6,0	4,7	4,4	51,2	1,1	3
<b>CA5</b>	503	381	39	35,2	74,0	3,2	8,1	7,3	36,4	86,6	1,7	17
<b>LC9</b>	74	336	589	15,8	<1	1,3	5,0	3,5	4,2	28,0	3,3	> 50
<b>VL1</b>	32	104	862	7	2,0	06	7,7	6,8	4,2	31,5	0,5	> 50
<b>VL7</b>	171	419	409	12	<1	1,1	7,7	6,7	12,8	36,2	0,7	43

<sup>a</sup> après décarbonatation ; <sup>b</sup> Carbone organique ; <sup>c</sup> Azote Kjeldahl ; <sup>d</sup> CEC cobalthexamine, <sup>e</sup> Coefficient de partage instantané (Chapitre 6) ; <sup>f</sup> Durée de demi-vie de minéralisation (Chapitre 9)

Les sols, prélevés au cours du printemps 1999 et conservés tels quels au maximum pendant 2 mois en chambre froide (4°C à l'obscurité), sont tamisés à 5 mm peu avant leur utilisation.

L'effet de la stérilisation des sols sur la dégradation de l'amitrole est testé dans les sols AL2 et BG3. A cette fin, des échantillons des sols frais, équivalant à 20 g sol sec, sont pesés dans des piluliers en verre de 100 mL fermés par bouchons en plastique. Les sols subissent ensuite une

irradiation aux rayons  $\gamma$  (source au  $^{60}\text{Co}$ ) à une dose comprise entre 50 et 70 kGy (Société Ionisos, Dagneux). La stérilité des sols est vérifiée peu avant le début des incubations par numération de la microflore bactérienne totale (Annexe 6).

## B. Amitrole

Une solution aqueuse d'amitrole à  $100 \text{ mg L}^{-1}$  et  $140,5 \text{ GBq L}^{-1}$  est préparée par dilution isotopique d'amitrole standard (pureté > 99 %) et de  $^{14}\text{C}$ -amitrole (pureté radiochimique > 98 %). La source de  $^{14}\text{C}$ -amitrole se trouvant dans l'éthanol, la solution de traitement finale contient 0,75 % d'éthanol. Pour les modalités stériles, cette solution est préalablement filtrée à  $0,22 \mu\text{m}$  sur disque stérile en nylon (Nalgène®), sous hotte à flux laminaire.

## C. Protocole expérimental

Des échantillons de sols frais, équivalent à 20 g de sol sec, sont pesés dans des piluliers en verre de 100 mL. Ils sont placés dans des bocaux étanches (Le Parfait) en présence d'un flacon contenant 10 mL d'eau distillée, pour maintenir une humidité constante dans l'atmosphère, et d'un flacon contenant 5 mL de NaOH 2 N pour piéger le  $\text{CO}_2$  dégagé. Des bocaux différents sont préparés en trois répétitions pour chaque durée d'incubation. Les sols non stériles sont pré-incubés une semaine à  $28^\circ\text{C}$ , à l'obscurité, pour réactiver la microflore. Au bout d'une semaine, les flacons contenant la soude sont remplacés et les sols sont traités avec 0,5 mL de la solution radioactive d'amitrole à  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , ce qui correspond à une dose finale d'amitrole de  $2,5 \text{ mg kg}^{-1}$  de sol. La teneur en eau des sols est ajustée à l'humidité désirée avec de l'eau MilliQ (Millipore) par pesée. Les sols stérilisés ne sont pas pré-incubés et sont traités directement avec la solution stérile radioactive d'amitrole à  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , sous hotte à flux laminaire. Tout le matériel utilisé pour les incubations stériles est autoclavé 20 min à  $120^\circ\text{C}$  et  $10^5 \text{ Pa}$ .

Les différentes conditions d'incubation sont les suivantes :

# <sup>14</sup>C-amitrole

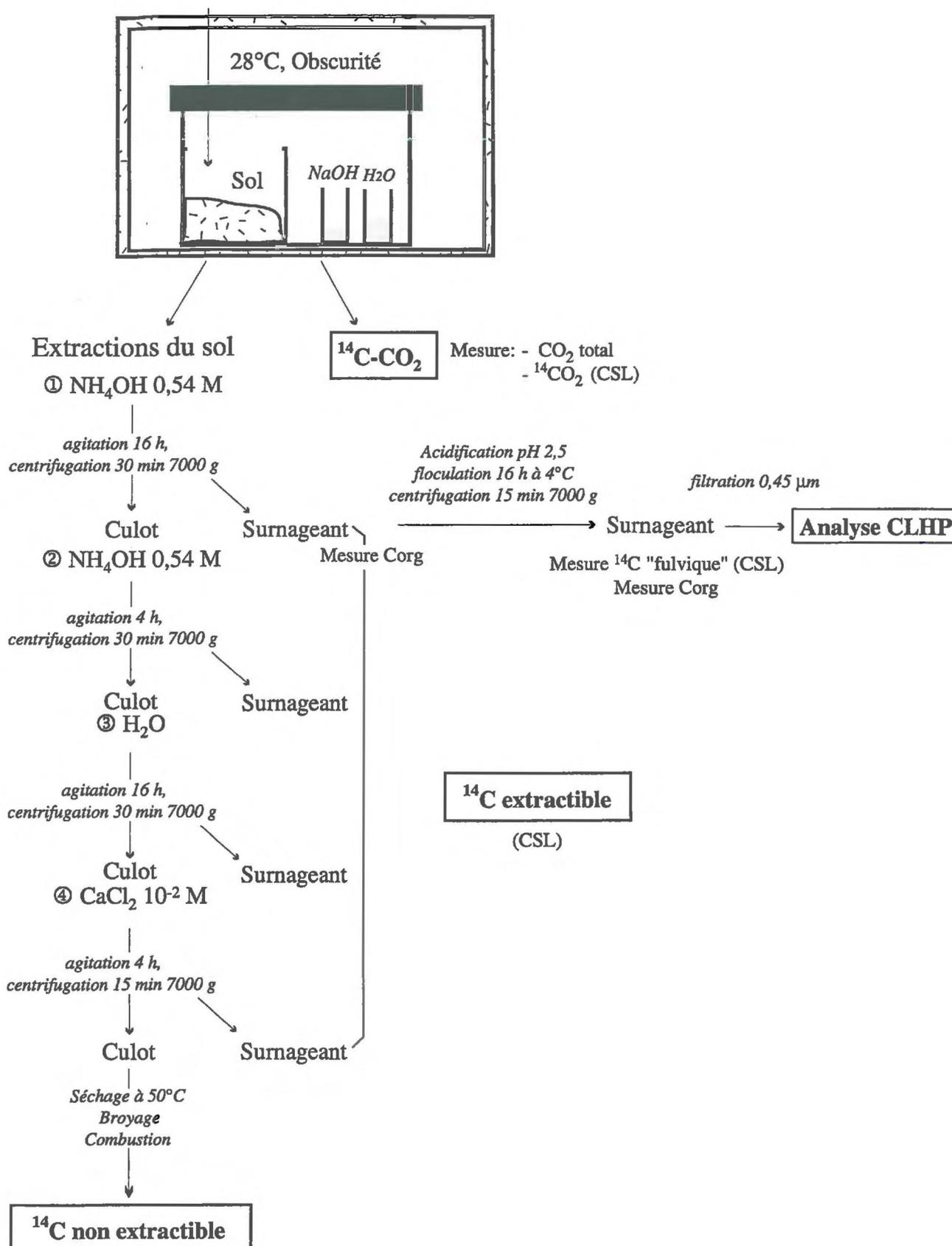


Figure 10.2 : Protocole utilisé pour les incubations de sol, l'extraction et l'analyse des résidus  
CSL : Comptage par Scintillation en milieu Liquide ; Corg : carbone organique

- (1) Incubations à 28°C et une humidité équivalente à 100 % de la capacité de rétention (CR) en eau des sols à pF = 3
- (2) Incubations à différentes températures (4 et 50°C) et une humidité équivalente à 100 % CR
- (3) Incubations à différentes humidités (50 et 150 % de CR) et à une température de 28°C
- (4) Incubations en conditions stériles à 28°C et une humidité équivalente à 100 % CR
- (5) Incubations en conditions stériles à 50°C et une humidité équivalente à 100 % CR

Les 8 sols sont incubés selon les modalités (1) alors que seuls les sols AL2 et BG3 sont utilisés dans les modalités (2), (3), (4) et (5). Les incubations sont menées pendant 2,5 mois (70 j pour les modalités (1) et (3) ; 77 j pour les modalités (2) et (4)). Pour tous les sols incubés en conditions non stériles, les flacons contenant NaOH sont prélevés et renouvelés après 1, 3, 7 et 14 jours puis toutes les 2 semaines jusqu'à la fin de l'incubation.

Pour la modalité (1), des bilans complets de répartition de la radioactivité ( $^{14}\text{CO}_2$ ,  $^{14}\text{C}$  extractible et  $^{14}\text{C}$  non extractible) sont effectués à 1, 3, 7, 14, 28 et 70 jours d'incubation. Pour les modalités (4), ces bilans sont effectués à 7, 14, 28 et 70 jours d'incubation. Pour les modalités (2), (3) et (5), ces bilans ne sont effectués qu'en fin d'incubation.

En fonction du protocole décrit précédemment, l'extraction des résidus marqués au  $^{14}\text{C}$  est effectuée après différentes durées d'incubation, sur 3 répétitions. Les sols subissent 2 extractions successives avec 40 mL  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,54 M, la première durant 16 h et la seconde 4 h, une extraction avec 40 mL  $\text{H}_2\text{O}$  pendant 16 h, et un rinçage avec 200 mL  $\text{CaCl}_2$   $10^{-2}$  M pendant 4 h pour favoriser la floculation des argiles (Figure 10.2). Toutes les extractions sont effectuées par agitation par retournement à température ambiante. Les extraits sont récupérés par centrifugation à 7000 g, pendant 30 min pour les extractions  $\text{NH}_4\text{OH}$  et  $\text{H}_2\text{O}$  et pendant 15 min pour le rinçage avec  $\text{CaCl}_2$ . Tous les extraits sont récoltés séparément et conservés à 4°C jusqu'à leur analyse. Après le rinçage au  $\text{CaCl}_2$ , les culots de sols sont séchés dans une étuve à 50°C pendant 2 jours puis broyés dans un bol en agate (broyeur à billes, Retsch).

## **D. Mesures et analyses**

### **D.1. Analyse du CO<sub>2</sub> total**

Le CO<sub>2</sub> total piégé dans NaOH est mesuré à l'aide d'un analyseur colorimétrique à flux continu (Skalar, Breda). Le CO<sub>2</sub> dissout est volatilisé par addition de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3 N puis injecté dans une solution tamponnée de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et NaHCO<sub>3</sub> contenant un indicateur coloré, la phénolphthaleïne. Le CO<sub>2</sub> provoque un abaissement du pH de la solution tampon qui se traduit par une décoloration de la phénolphthaleïne. L'absorbance de la solution tampon à 550 nm est mesurée dans un spectrophotomètre, ce qui permet d'en déduire sa concentration en CO<sub>2</sub>. Des flacons de NaOH placés dans des bocaux sans sol sont utilisés comme « blanc » pour estimer la carbonatation de la soude par l'air ambiant.

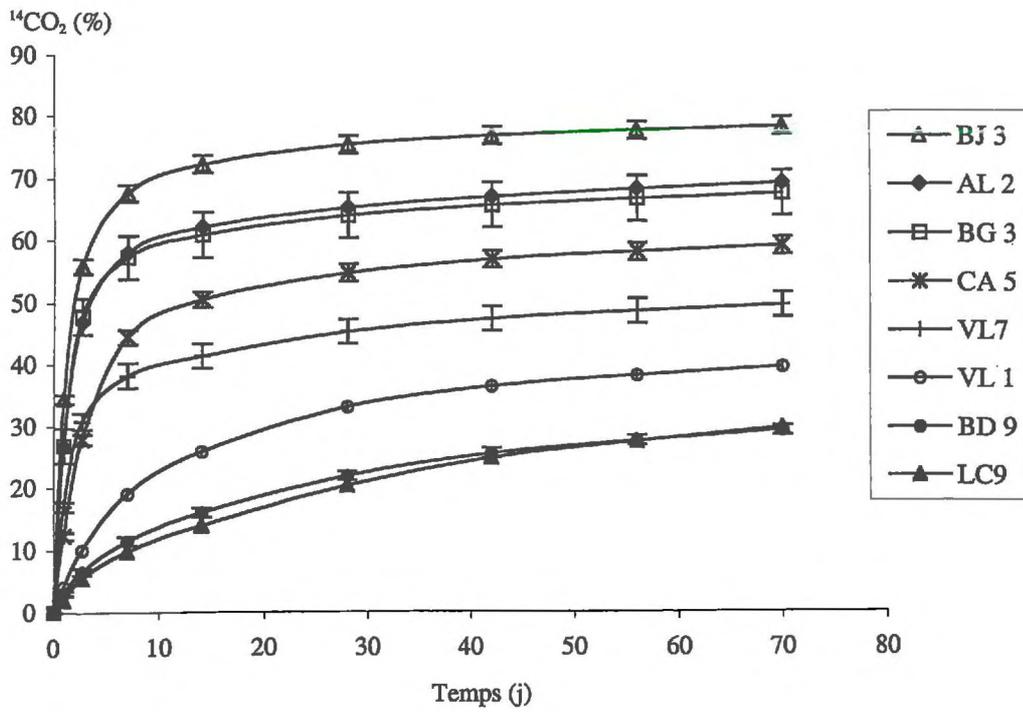
### **D.2. Mesure de la radioactivité dans les solutions et dans les sols**

La radioactivité en solution est mesurée par comptage en scintillation en milieu liquide. La radioactivité des échantillons solides est estimée par mesure du <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> dégagé après combustion (Chapitre 5.II.D).

### **D.3. Analyse du carbone organique soluble**

Le carbone organique soluble est mesuré dans le premier extrait NH<sub>4</sub>OH, avant et après précipitation des matières organiques, à l'aide d'un analyseur de carbone TOC-5000A, (Shimadzu). Le carbone total de la solution, est déterminé par détection infrarouge du CO<sub>2</sub> formé après combustion à 680°C d'un volume connu d'échantillon. Le carbone minéral (carbonates et bicarbonates) est mesuré par détection infrarouge du CO<sub>2</sub> formé après acidification (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 25 %) d'un volume connu de l'échantillon. Le carbone organique en solution correspond à la différence entre carbone total et carbone minéral.

### **D.4. Analyse chromatographique des extraits**



**Figure 10.3 : Minéralisation de l'amitrole dans 8 sols incubés à 28°C et une humidité équivalant à 100 % CR**

Seul le premier extrait  $\text{NH}_4\text{OH}$ , le plus concentré en  $^{14}\text{C}$ , est analysé. A chaque temps, 7 mL de chacune des 3 répétitions sont mélangés. Les extraits sont purifiés par précipitation des matières organiques (« acides humiques ») à pH 2,5 (HCl), et les surnageants contenant les « acides fulviques » sont récupérés par centrifugation et analysés par CLHP (Chapitre 4). Afin de vérifier la répartition de la radioactivité dans les extraits entre fraction humique et fulvique, la radioactivité est mesurée avant et après précipitation des matières organiques.

### III. RESULTATS ET DISCUSSION

#### A. Effet des propriétés pédologiques sur la dégradation de l'amtrole

##### A.1. Minéralisation de l'amtrole

Dans tous les sols, la minéralisation débute sans période de latence (Figure 10.3). En fin d'incubation, les quantités d'amtrole minéralisé sont comprises entre 29 et 78 % de la dose initiale, respectivement dans les sols BD9 et BJ3. Les sols à texture grossière (BD9, LC9, VL1) semblent minéraliser moins d'amtrole que les sols à texture plus fine (BJ3, BG3, CA5). Oesterreich et al. (1999) n'observaient aucune relation entre la texture des sols et la minéralisation de l'amtrole.

A part pour le sol LC9, les cinétiques de minéralisation observées ici sont identiques à celles observées lors de l'étude précédente (Chapitre 9). Dans le sol LC9, la très faible minéralisation observée précédemment semble liée à un problème de stockage du sol. En effet, le sol était très sec au moment du prélèvement (humidité < 30 % CR) et a été stocké plusieurs mois en chambre froide avant son utilisation. Ceci a probablement perturbé la survie et l'activité de la microflore.

##### A.2. Répartition des résidus non minéralisés

Pour évaluer la persistance de l'amtrole dans les sols, il est nécessaire de savoir sous quelle forme se trouvent les résidus qui ne sont pas minéralisés. A cette fin, les sols sont extraits et la

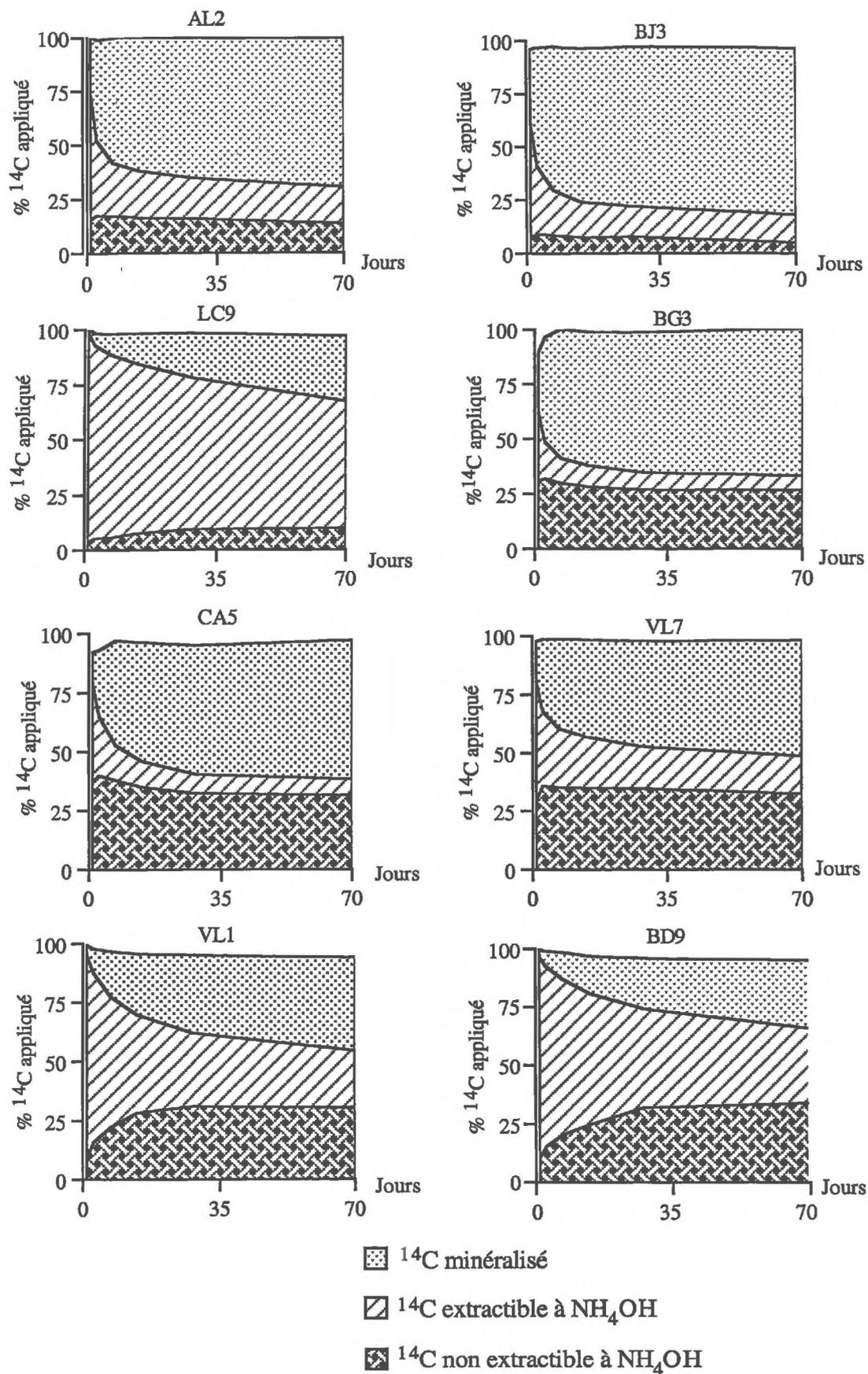


Figure 10.4 : Répartition de la radioactivité dans 8 sols incubés à 28°C et une humidité équivalent à 100% CR

molécule mère et ses produits de dégradation éventuels sont quantifiés. En général, les solvants utilisés pour les extractions sont choisis de sorte à être les moins destructifs possibles vis-à-vis des constituants des sols. Il s'agit la plupart du temps de solvants organiques plus ou moins polaires. Cependant, pour l'amitrole, il est nécessaire d'utiliser un solvant alcalin pour obtenir des rendements d'extractions satisfaisants (Chapitre 4). Dans ce travail, la fraction extractible et la fraction non extractible sont donc toujours définies par rapport à l'extraction à l'ammoniaque. Ce type de solvant permet d'extraire suffisamment de résidus pour permettre leur identification, mais ne fournit aucune information sur leur biodisponibilité. La répartition de la radioactivité diffère suivant le type de sol (Figure 10.4, Tableau 10.2) :

(1) Dans les sols acides AL2, BJ3 et LC9, la fraction de radioactivité non minéralisée se trouve essentiellement sous forme extractible à l'ammoniaque. La formation de résidus non extractibles à l'ammoniaque est très rapide dans les sols AL2 et BJ3 et plus lente dans le sol LC9. En fin d'incubation, ils représentent moins de 20 % de la dose initiale de radioactivité dans AL2 et BJ3 et moins de 10 % dans LC9.

(2) La situation opposée correspond aux sols argileux calcaires BG3 et CA5. Dans ce cas, la fraction de radioactivité non minéralisée se trouve essentiellement sous forme de résidus non extractibles à l'ammoniaque. La formation de résidus non extractible est rapide dans les deux sols et évolue peu au cours des incubations. En fin d'incubation, leurs quantités représentent environ 30 % de la dose initiale appliquée.

(3) Le sol limoneux neutre VL7 a un comportement proche des sols argileux calcaires. En effet, la formation de résidus non extractibles à l'ammoniaque est rapide, et leurs valeurs atteignent de l'ordre de 30 % de la dose appliquée en fin d'incubation. Cependant, du fait d'une minéralisation plus faible, les quantités de résidus extractibles à l'ammoniaque sont beaucoup plus élevées que dans les sols calcaires.

(4) Dans les sols développés sur terrasses alluviales VL1 et BD9, la formation de résidus non

	Temps (j)	<sup>14</sup> CO <sub>2</sub> (%)	E.-C.	<sup>14</sup> C extrait	E.-C.	<sup>14</sup> C N-E (%)	E.-C.	Bilan <sup>14</sup> C	E.-C.
AL2	1	26,8	0,7	58,4	1,8	15,9	0,4	101,0	2,9
	2,75	46,9	1,2	34,4	0,8	17,6	0,4	99,0	2,3
	7	58,1	1,4	24,4	0,4	17,5	0,3	100,0	2,1
	14	62,0	1,4	21,4	0,4	16,5	0,3	99,9	2,1
	28	65,0	1,4	18,7	0,2	16,1	1,2	99,8	2,8
	70	68,9	1,4	17,0	0,2	13,6	0,3	99,5	1,9
BD9	1	3,1	0,4	86,4	0,3	10,2	0,5	99,7	1,2
	2,75	6,5	0,5	77,0	0,4	15,4	0,7	98,9	1,6
	7	11,4	0,7	66,7	1,6	20,4	1,4	98,5	3,7
	14	16,0	0,7	56,1	1,6	24,7	1,0	96,7	3,4
	28	21,8	0,8	42,3	2,4	31,8	0,6	96,0	3,7
	70	29,1	0,8	32,1	0,9	33,9	1,0	95,1	2,8
BG3	1	27,5	0,8	31,8	1,2	30,9	2,0	90,2	4,0
	2,75	48,5	1,1	16,7	0,5	32,0	1,8	97,2	3,3
	7	57,5	1,2	11,3	0,3	30,0	1,4	98,8	2,9
	14	60,6	1,2	9,7	0,3	28,3	2,0	98,6	3,5
	28	63,4	1,2	7,8	0,3	27,0	2,2	98,2	3,7
	70	66,9	1,2	6,5	0,2	26,7	1,1	100,1	2,5
BJ3	1	34,4	2,2	54,1	4,4	7,4	0,5	95,9	7,1
	2,75	55,9	2,7	31,9	0,4	9,1	0,4	96,9	3,5
	7	67,6	2,8	21,1	0,5	8,6	0,2	97,3	3,5
	14	72,1	2,8	16,7	0,7	7,6	0,2	96,4	3,8
	28	75,1	2,8	14,3	0,3	7,8	0,2	97,2	3,3
	70	78,1	2,8	13,1	0,2	5,0	0,2	96,2	3,2
CA5	1	12,3	0,5	42,9	0,6	36,9	1,5	92,2	2,7
	2,75	27,9	0,9	25,2	0,4	39,9	1,9	93,0	3,1
	7	44,4	1,2	14,7	0,5	38,0	0,6	97,2	2,3
	14	50,4	1,3	10,9	0,5	35,0	1,0	96,3	2,7
	28	54,6	1,4	8,1	0,6	32,3	2,3	95,0	4,3
	70	58,9	1,4	6,9	0,2	31,4	0,8	97,2	2,4
LC9	1	2,0	0,2	94,7	1,3	3,6	0,2	100,3	1,8
	2,75	5,5	0,5	87,5	1,6	5,3	0,1	98,3	2,2
	7	9,7	0,7	82,6	1,6	5,8	0,3	98,2	2,5
	14	13,9	0,8	76,6	1,5	7,6	0,5	98,1	2,8
	28	20,2	0,9	68,8	1,7	9,3	0,2	98,4	2,8
	70	29,6	0,9	57,4	2,3	9,9	1,0	96,9	4,3
VL1	1	4,1	0,3	86,5	0,8	8,7	0,7	99,3	1,7
	2,75	10,1	0,5	72,1	0,6	15,7	0,4	97,9	1,4
	7	19,1	0,7	55,4	0,5	22,2	0,5	96,6	1,6
	14	25,8	0,8	41,3	0,7	28,4	1,5	95,6	3,0
	28	33,0	0,8	31,2	1,3	30,9	2,1	95,0	4,3
	70	39,4	0,8	24,1	0,5	30,4	1,3	93,9	2,6
VL7	1	17,0	0,7	51,3	0,7	29,4	1,3	97,7	2,7
	2,75	30,8	1,3	32,0	0,7	35,8	0,4	98,6	2,4
	7	38,2	2,0	25,3	0,6	35,3	0,8	98,8	3,3
	14	41,3	2,0	22,0	0,5	35,0	0,8	98,2	3,3
	28	45,1	2,0	18,0	0,3	34,8	0,3	97,9	2,6
	70	49,4	2,0	16,4	0,6	32,3	0,6	98,1	3,2

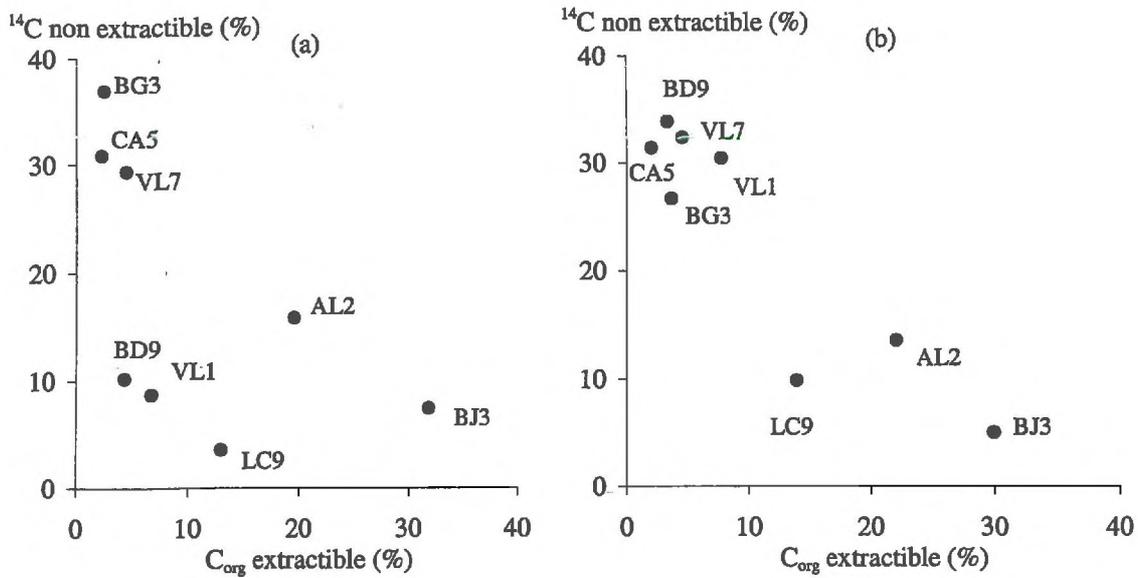
E.-C. : écart-type ; <sup>14</sup>C-N-E : <sup>14</sup>C non extractible à l'ammoniac

**Tableau 10.2 : Répartition de la radioactivité entre fraction minéralisée, fraction extractible et fraction non extractible à l'ammoniaque dans 8 sols au cours de leurs incubation à 28°C et une humidité équivalent à 100 % CR**

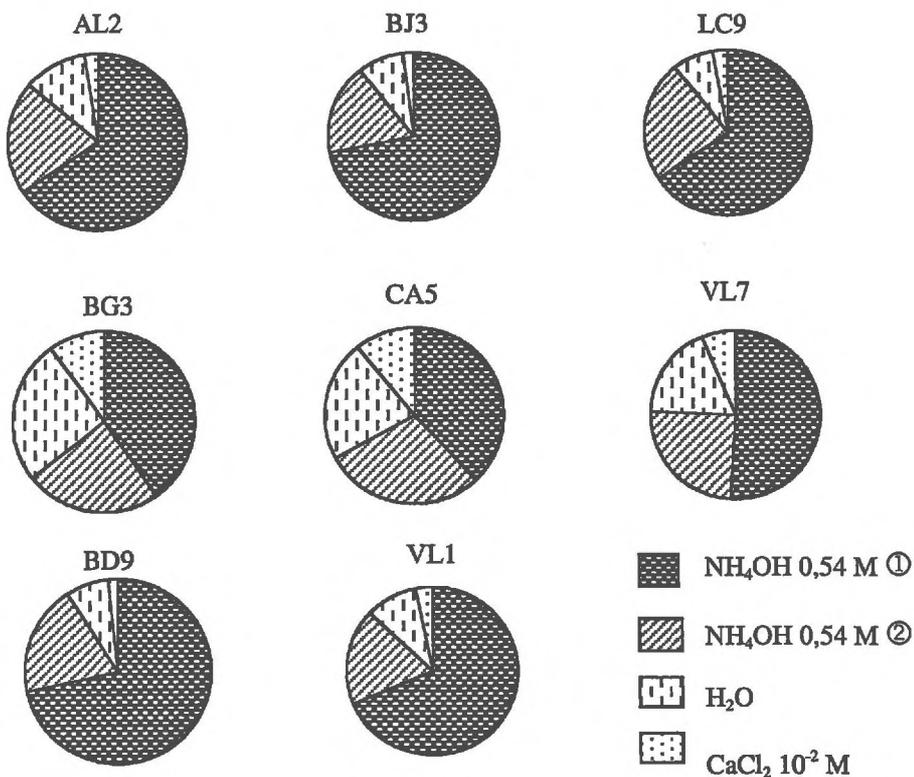
extractibles à l'ammoniaque est lente. En début d'incubation la majeure partie des résidus se trouve sous forme extractible à l'ammoniaque. Les quantités de résidus non extractible augmentent progressivement pour atteindre 30 % de la dose appliquée à 28 j. Leurs quantités n'augmentent plus jusqu'à la fin de l'incubation, tandis que la minéralisation continue à évoluer.

De manière générale, les quantités de résidus extractibles dépendent de la texture des sols et sont plus faibles dans les sols à texture argileuse ou limoneuse (CA5, BG3, AL2, VL7, BJ3) que dans les sols à texture sableuse (BD9, VL1, LC9). Ceci résulte probablement du fait que dans les sols à texture fine, d'une part, la micro-porosité est plus développée et contribue au piégeage des résidus, et d'autre part la minéralisation est plus élevée. Les quantités de résidus non-extractibles dépendent du pH des sols et représentent en fin d'incubation moins de 15 % de la dose appliquée dans les sols acides (AL2, BJ3, LC9) et autour de 30 % dans les sols à pH neutre ou alcalin (BG3, CA5, VL7). Ceci peut s'expliquer par le fait que l'extraction de l'amitrole est positivement corrélée à l'extraction de la matière organique (Figure 10.5). En présence de calcaire, la matière organique est stabilisée et beaucoup moins extractible. La Figure 10.5 présente la relation entre la proportion de radioactivité non extractible et la proportion de carbone organique extractible à l'ammoniaque, au début et à la fin de l'incubation. Au début de l'incubation, deux groupes de sols sont observés et correspondent aux sols où la formation de résidus non extractibles est lente (BD9, VL1 et LC9) et aux sols où elle est rapide (BG3, CA5, VL7, AL2 et BJ3). En fin d'incubation, ces différences ne sont plus visibles, le sol LC9 ayant rejoint le groupe des autres sols acides, et les sols VL1 et BD9 le groupe des sols saturés en calcium. La relation entre carbone organique extractible et  $^{14}\text{C}$  non extractible tend alors à être linéaire ( $r^2 = 0,83$ ).

La formation de résidus non extractibles résulte d'un processus de stabilisation au cours duquel les pesticides et leurs produits de dégradation évoluent vers des formes de moins en moins disponibles (Schiavon, 1980 ; Khan, 1980a, Bertin et Schiavon, 1989 ; Barriuso et al., 1991). Ce phénomène de stabilisation a été mis en évidence pour beaucoup de pesticides (Calderbank,



**Figure 10.5 : Relation entre la radioactivité non extractible (% dose initiale) et et le carbone organique ( $\text{C}_{\text{org}}$ ) extractible (% teneur totale) :**  
 (a) à 1 jour d'incubation et (b) à 70 j d'incubation



**Figure 10.6 : Répartition de la radioactivité entre les extraits  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CaCl}_2$  des 8 sols incubés 28 j à  $28^\circ\text{C}$  et une humidité équivalant à 100 % CR, ① et ② : 1<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> extraction**

1989). Bien que cette dénomination puisse porter à confusion, les résidus non extractibles sont souvent appelés « résidus liés ». Dans un premier temps, ils ont été définis comme « des espèces chimiques provenant de pesticides et non extractibles par des méthodes ne modifiant pas leur structure chimique » (Roberts et al., 1984). Cette définition a été modifiée de sorte à prendre en compte la notion de biodisponibilité des résidus. Les « résidus liés » sont actuellement définis comme les pesticides, ou leurs métabolites, restant dans les sols, les plantes ou les animaux, après extraction exhaustive selon une technique ne modifiant ni leur nature chimique, ni la structure de la matrice dans laquelle ils se trouvent (Führ et al., 1996). Plusieurs hypothèses sont proposées pour expliquer la formation de résidus liés : formation de liaisons covalentes et incorporation dans des polymères humiques (Bollag et al., 1992 ; Loiseau et al., 2000), séquestration dans le réseau tri-dimensionnel des macromolécules humiques (Schiavon et al., 1977 ; Khan, 1982 ; Loiseau et al., 2000). Ces résidus peuvent être relibérés lors de modifications des propriétés physiques, chimiques ou biologiques des sols (Khan, 1980a ; Khan et Ivarson, 1981 ; Schiavon et Soulas, 1986 ; Hayar et al., 1997).

Les résidus non extractibles à l'ammoniaque ne correspondent pas à la définition classique des résidus liés. L'utilisation d'ammoniaque aboutit certainement à une sous-estimation de leurs quantités dans les sols. La nécessité d'utiliser un solvant alcalin pour extraire l'amitrole est due au fait qu'il est fortement retenu dans les sols, ce qui a été observé par plusieurs auteurs (Sund, 1956 ; Soulier et al., 1978). Les différences observées entre les sols acides et les sols calcaires sont essentiellement dues à l'extractibilité de la matière organique et suggèrent qu'une partie de l'amitrole pourrait être piégé dans le réseau tri-dimensionnel des complexes organo-minéraux.

### A.3. Analyse de la fraction extractible

La répartition de la radioactivité entre les extraits  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CaCl}_2$  dépend du type de sol et n'évolue pas au cours du temps. La Figure 10.6 donne un ordre de grandeur de la radioactivité de chaque extrait à 28 j d'incubation.

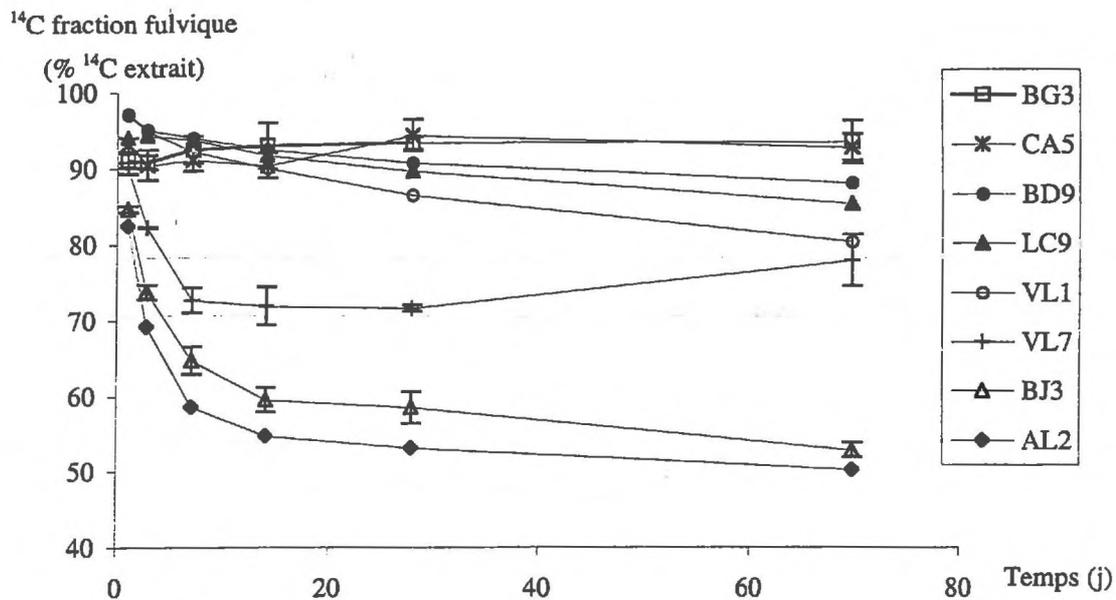


Figure 10.7 : Proportion de la radioactivité mesurée dans la fraction fulvique (% de la radioactivité extraite dans le 1<sup>er</sup> extrait NH<sub>4</sub>OH) au cours de l'incubation

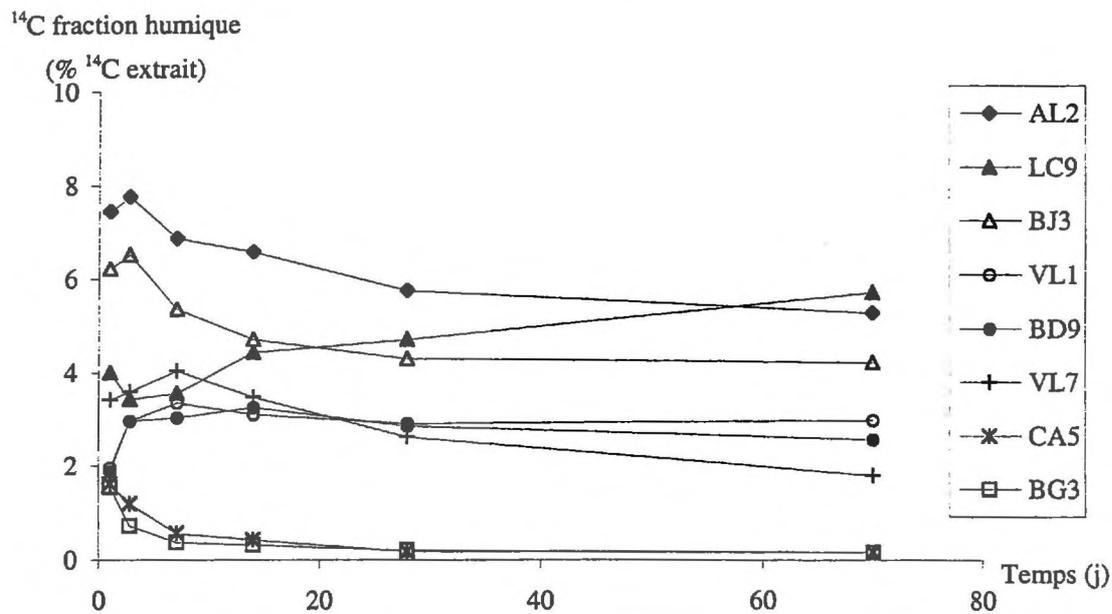


Figure 10.8 : Proportion de la radioactivité dans la fraction humique (% de la radioactivité extraite dans le 1<sup>er</sup> extrait NH<sub>4</sub>OH) au cours de l'incubation

La proportion de radioactivité extraite par l'ammoniaque est plus faible dans les sols calcaires BG3 et CA5 que pour les autres sols (Tableau 10.3). Ceci est probablement dû à la dispersion plus faible des colloïdes en présence de carbonates. Néanmoins, pour tous les sols, la majeure partie de la radioactivité est extraite avec les deux extractions  $\text{NH}_4\text{OH}$ . C'est pourquoi, on supposera par la suite que le 1<sup>er</sup> extrait  $\text{NH}_4\text{OH}$  est représentatif de l'ensemble des extraits.

**Tableau 10.3 : Proportions de radioactivité dans les deux extraits  $\text{NH}_4\text{OH}$  à 28 j d'incubation par rapport à la totalité de la radioactivité extraite**

	AL2	BD9	BG3	BJ3	CA5	LC9	VL1	VL7
$^{14}\text{C-NH}_4\text{OH}$ (% $^{14}\text{C}$ total extrait)	86	91	65	89	67	89	87	75

L'analyse CLHP du 1<sup>er</sup> extrait  $\text{NH}_4\text{OH}$  intervient après la précipitation des « acides humiques » co-extraits. La mesure de la radioactivité, avant et après précipitation des acides humiques, montre que sa répartition entre fraction fulvique et humique varie suivant les sols et évolue au cours du temps. Dans les sols argileux calcaires BG3 et CA5, où peu de carbone organique est extrait par  $\text{NH}_4\text{OH}$ , pratiquement toute la radioactivité se trouve dans la fraction fulvique, tout au long de l'incubation (Figure 10.7). A l'opposé, dans le sol AL2, la proportion de radioactivité contenue dans la fraction fulvique diminue au cours du temps, et représente en fin d'incubation 50 % de la radioactivité extraite. En rapportant ces proportions aux quantités de radioactivité extraite, on s'aperçoit que la radioactivité de la fraction fulvique diminue au cours du temps, tandis que la radioactivité de la fraction humique reste pratiquement constante (Figure 10.8). La minéralisation de  $^{14}\text{C}$ -amitrole se fait donc essentiellement au détriment des résidus associés à la fraction fulvique. Ceci est illustré sur la Figure 10.9 qui présente la répartition de la radioactivité au cours des incubations dans 3 sols différents, en distinguant les fractions fulviques et humiques des extraits.

Plusieurs auteurs ont mis en évidence une réactivité importante de l'amitrole vis-à-vis des acides humiques (Senesi et al., 1986 ; Jensen-Korte et al., 1987). Les interactions susceptibles d'être impliquées sont les liaisons hydrogènes, les interactions de transfert de charge, les

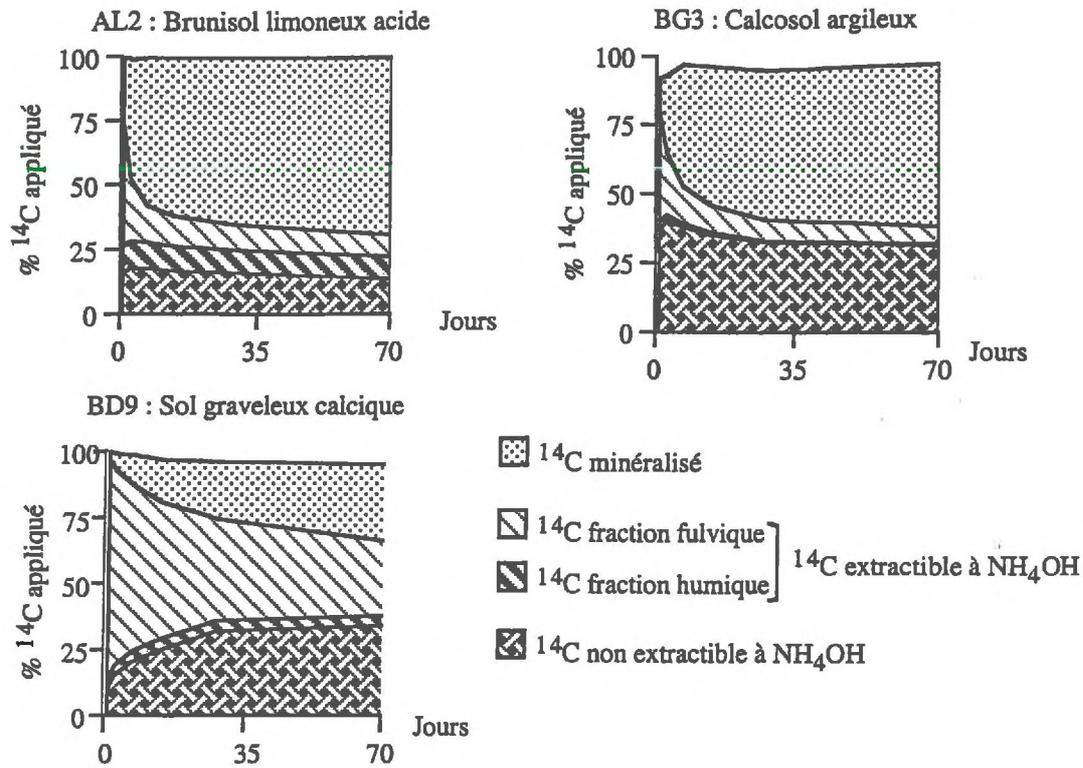


Figure 10.9 : Répartition de la radioactivité dans 3 sols au cours de leur incubation à 28°C et à une humidité équivalant à 100 % CR

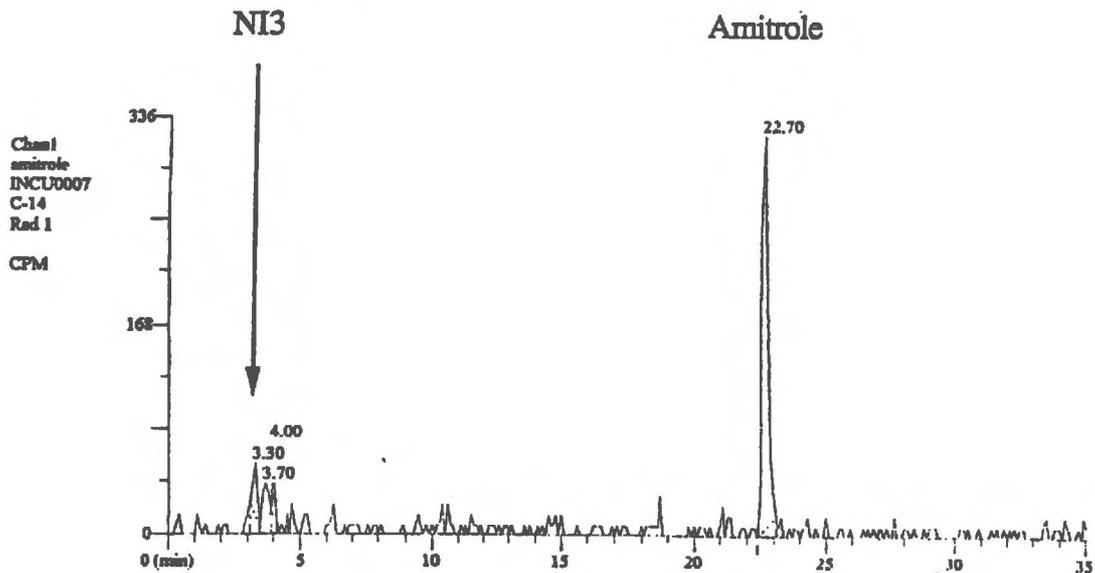


Figure 10.10 : Exemple de chromatogramme observé lors de l'analyse CLHP des extraits fulviques de sols incubés : sol B33 incubé 1 j (28°C, 100 % CR)  
NI3 : non identifié

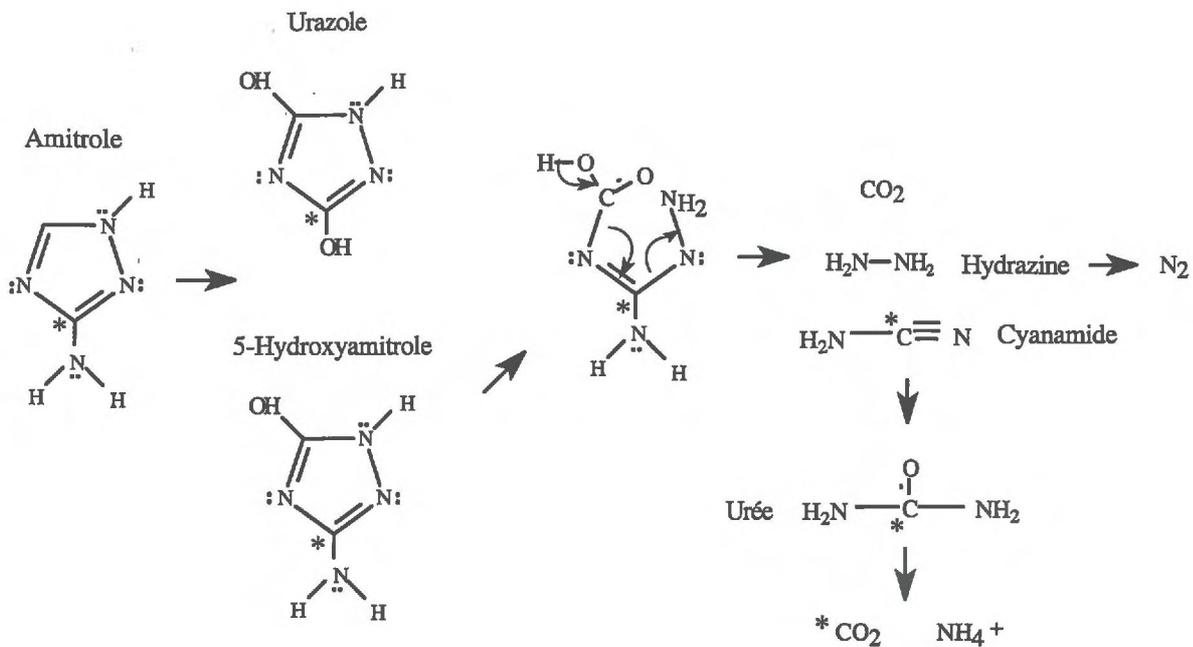
interactions dipôle-dipôle, les liaisons ioniques et la formation de liaison covalente après réaction radicalaire (Senesi et al., 1986). Parmi ces liaisons, les seules susceptibles de résister aux conditions alcalines imposées par l'extraction à l'ammoniaque ( $10 < \text{pH} < 11$ ) sont les liaisons covalentes. Ceci suggère que l'amtrole et/ou ses métabolites réagissent avec les acides humiques dans les sols en formant probablement des liaisons covalentes.

L'analyse CLHP des fractions fulviques montre que, pour tous les sols, la majeure partie de la radioactivité extraite correspond à de l'amtrole. Dans certains extraits, une partie de la radioactivité est chromatographiée entre 3 et 4 min (Figure 10.10). Elle ne représente jamais plus de 11 % de la radioactivité initiale appliquée. Dans les conditions chromatographiques utilisées, ceci peut correspondre à un ou des produits de dégradation non protonés à pH 2,8 ou à de la radioactivité associée à la matière organique soluble. Le Tableau 10.4 présente les résultats des analyses CLHP pour les 8 sols, où chaque pic est exprimé en pourcentage de la dose initiale appliquée.

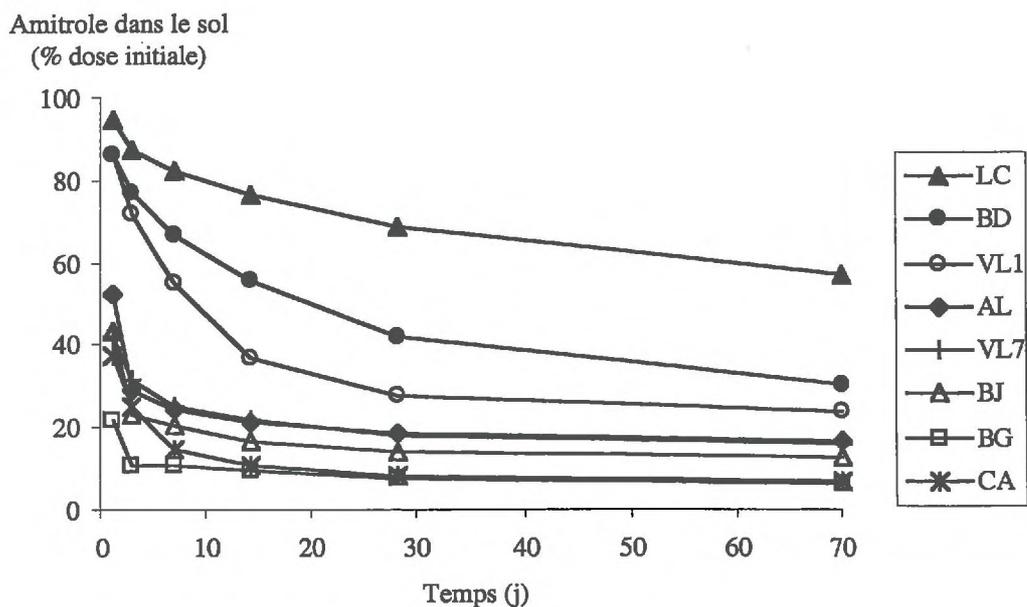
**Tableau 10.4 : Répartition des résidus (% de la radioactivité initiale) dans les extraits de sols au cours des incubations à 28°C et une humidité équivalente à 100 % CR**

	1 jour	3 jours	7 jours	14 jours	28 jours	70 jours
AL2	53 % amtrole 6 % NI3	29 % amtrole 5 % NI3	24 % amtrole	/		
BD9	86 % amtrole	77 % amtrole	67 % amtrole	56 % amtrole	42 % amtrole	31 % amtrole 2 % NI3
BG3	22 % amtrole 10 % NI3	11 % amtrole 6 % NI3	/			
BJ3	43 % amtrole 11 % NI3	24 % amtrole 8 % NI3	/			
CA5	37 % amtrole 6 % NI3	25 % amtrole	/			
LC9	95 % amtrole	88 % amtrole	83 % amtrole	77 % amtrole	69 % amtrole	57 % amtrole
VL1	87 % amtrole	72 % amtrole	55 % amtrole	37 % amtrole 4 % NI3	28 % amtrole 3 % NI3	/
VL7	42 % amtrole 9 % NI3	32 % amtrole	/			

NI3 radioactivité non identifiée chromatographiée entre 3 et 4 min ; / : radioactivité trop faible pour être analysée



**Figure 10.11 : Voie de dégradation de l'amitrole dans les sols en conditions aérobies (Oesterreich et al., 1999)**



**Figure 10.12 : Cinétiques de dégradation de l'amitrole dans 8 sols incubés à 28°C et à une humidité équivalant à 100 % CR**

La voie de dégradation de l'amtrole dans les sols est connue, et, en conditions aérobies, ses principaux métabolites sont le 5-hydroxy-amtrole et l'urazole qui se dégradent eux même en cyanamide et hydrazine (Figure 10.11). Ces composés n'ont pas été détectés par Oesterreich et al. (1999) qui, à part l'amtrole, n'ont observé que des résidus liés aux composés humiques. Sans les identifier, Ashton (1963) observait jusqu'à 13 produits de dégradation de l'amtrole. Sachant qu'au total, le nombre de métabolites formés lors de la dégradation de l'amtrole correspond à moins de 13 composés (Figure 10.11), on peut supposer que les produits observés par Ashton (1963) englobent également des composés ayant réagi avec les constituants du sol. Par ailleurs, Klauss et al. (1998) ont montré que l'amtrole pouvait réagir en formant des liaisons covalentes avec la matière organique soluble.

Les produits de dégradation observés dans la fraction fulvique des extraits de sols pourraient peut être également correspondre à des résidus ayant réagi avec la matière organique soluble des sols. Pour le vérifier, il faudrait tenter caractériser la taille de ces composés, entre autres, par chromatographie d'exclusion ou par dialyse.

#### A.4. Durée de demi-vie de l'amtrole dans les sols

La durée de demi-vie d'un pesticide dans le sol est une donnée essentielle pour l'estimation de sa persistance et ses risques de transfert vers les eaux. La Figure 10.12 présente les cinétiques de disparition de l'amtrole dans les 8 sols. Si les résidus non extractibles à l'ammoniaque sont considérés comme n'étant plus de l'amtrole, la disparition de la molécule correspond alors effectivement à sa dégradation. La durée de demi-vie (DT50) correspond au temps nécessaire pour que la moitié de la dose initiale d'amtrole soit dégradée. Elle est déterminée directement à partir des cinétiques de dégradation (Figure 10.12). Elle est inférieure à 1 j dans les 3 sols BG3, CA5 et BJ3, égale à 1 j dans le sol AL2, à 9 j dans le sol VL1, à 20 j dans le sol BD9 et supérieure à 70 j dans le sol LC9. Bien qu'elle soient très variables suivant les sols, les durées de demi-vie de l'amtrole sont en général très faibles. Elles sont plus élevées dans les sols à texture

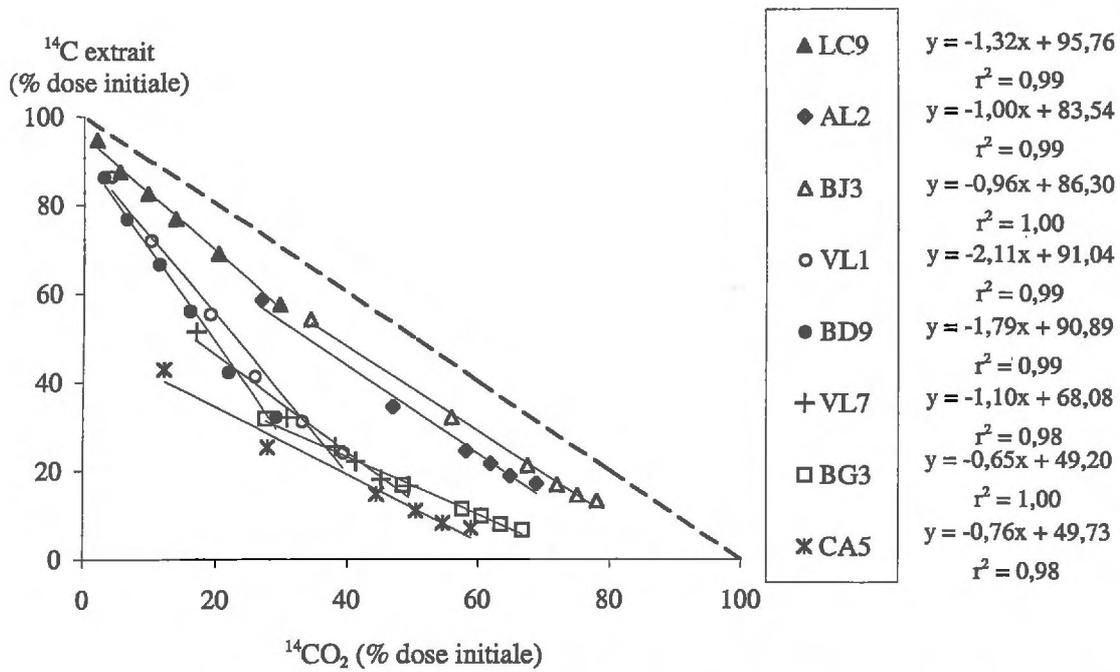


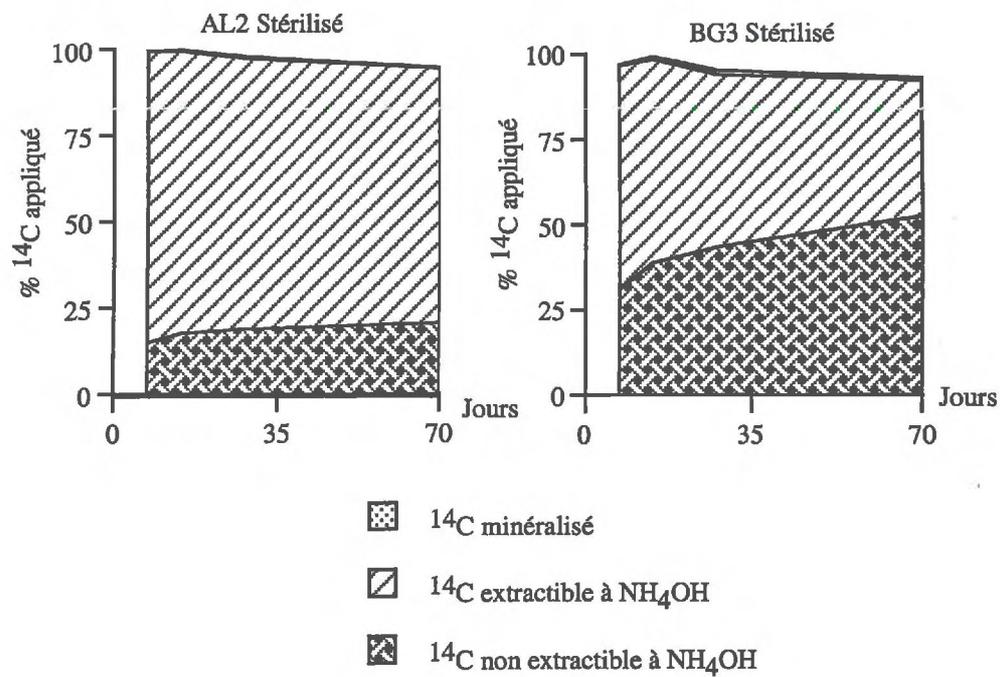
Figure 10.13 : Relations entre les quantités de  $^{14}\text{C}$  minéralisé et de  $^{14}\text{C}$  extrait des 8 sols au cours de leurs incubations à  $28^\circ\text{C}$  et à une humidité équivalant à 100 % CR

grossière (LC9, BD9 et VL1) que dans les autres sols. Ceci rejoint les observations de Day et al. (1961) qui montraient que la dégradation de l'amtrole était plus faible dans les sols désertiques et les sols alluviaux à texture grossière que dans les sols à texture fine.

Les valeurs de DT50 relevées dans la bibliographie sont comprises entre moins de 1 j et 47 j (Sund , 1956 ; Burschel et Freed, 1959 ; Day et al., 1961 ; Riepma, 1962), ces résultats ayant été obtenus dans des conditions très variables (dose de traitement, température, humidité). Dans des conditions proches des nôtres (30°C, humidité équivalant à 100 % CR), Day et al. (1961) observaient une demi-vie de l'amtrole inférieure à 14 j dans 90 % des 54 sols étudiés.

#### **A.5. Relation entre minéralisation et dégradation**

Au cours du chapitre précédent, la minéralisation de l'amtrole a été suivie dans 57 sols, en supposant que la minéralisation était un bon indicateur de la dégradation. A présent, cette hypothèse peut être vérifiée, en examinant les relations qui existent entre la minéralisation et la dégradation de l'amtrole dans les sols. L'analyse CLHP permet de connaître la concentration d'amtrole dans les sols. Cependant, dans certains sols, la minéralisation est très rapide, et les faibles concentrations de  $^{14}\text{C}$  dans les extraits ne permettent pas d'identifier la nature des résidus. En conséquence, on considère que la totalité de la radioactivité extraite correspond à de l'amtrole, ce qui équivaut à surestimer la durée de demi-vie de l'herbicide dans les sols. Les relations entre les quantités d'amtrole minéralisé et les quantités de résidus  $^{14}\text{C}$  extraits des sols (Figure 10.13) sont linéaires pour tous les sols ( $r^2 > 0,9$ ). La dégradation de l'amtrole dans les sols aboutit rapidement à sa minéralisation. Ceci confirme les observations d'Ashton (1963) et Oesterreich et al. (1999). La minéralisation constitue donc un bon indicateur de la dégradation de l'amtrole. Le suivi de la minéralisation de l'amtrole est une technique relativement simple qui permet d'estimer la concentration en résidus (amtrole et produits de dégradation) dans les sols.



**Figure 10.14 : Répartition de la radioactivité entre fraction minéralisée, extractible et non extractible à l'ammoniac dans 2 sols stérilisés et incubés 70 j à 28°C et à une humidité équivalant à 100 % CR**

## B. Effet de l'activité biologique des sols sur la dégradation de l'amtrole

### B.1. Effet de la stérilisation des sols

La minéralisation de l'amtrole est très faible dans les sols stérilisés (Figure 10.14). En fin d'incubation, elle ne représente que 0,8 % et 2,3 % de la dose appliquée respectivement dans AL2 et BG3. L'absence de minéralisation dans un sol stérilisé par autoclavage a également été observé par Ashton (1963) et Kaufmann et al. (1968). Ceci confirme bien l'origine biotique de la minéralisation de l'amtrole dans les sols.

L'absence de minéralisation entraîne une augmentation des quantités de résidus extractibles et des résidus non extractibles dans les deux sols stérilisés par rapport aux sols non stérilisés (Figure 10.14). Les quantités de résidus non extractibles augmentent considérablement au cours du temps, en particulier dans le sol argileux calcaire BG3. Ils représentent, en fin d'incubation, 21 et 53 % de la dose initiale d'amtrole, respectivement dans AL2 et BG3 stérilisés. En absence d'activité biologique, l'amtrole semble donc plus disponible pour réagir avec les constituants des sols. Ceci suggère que dans les sols non stériles, la dissipation de l'amtrole résulte d'une compétition entre des phénomènes de stabilisation abiotiques et des phénomènes de minéralisation biotiques.

L'analyse CLHP des extraits de sols stérilisés montre la présence, de produit (s) de dégradation ayant un temps de rétention compris entre 3 et 4 min (Tableau 10.5).

**Tableau 10.5 : Répartition des résidus (% de la radioactivité initiale) dans les extraits de sols stérilisés, au cours des incubations à 28°C et une humidité équivalent à 100 % CR**

	7 j		14 j		28 j		70 j	
AL2 stérilisé	81 %	amtrole	80 %	amtrole	75 %	amtrole	64 %	amtrole
	3 %	NI3	3 %	NI3	3 %	NI3	10 %	NI3
BG3 stérilisé	66 %	amtrole	60 %	amtrole	49 %	amtrole	36 %	amtrole
					1 %	NI3	4 %	NI3

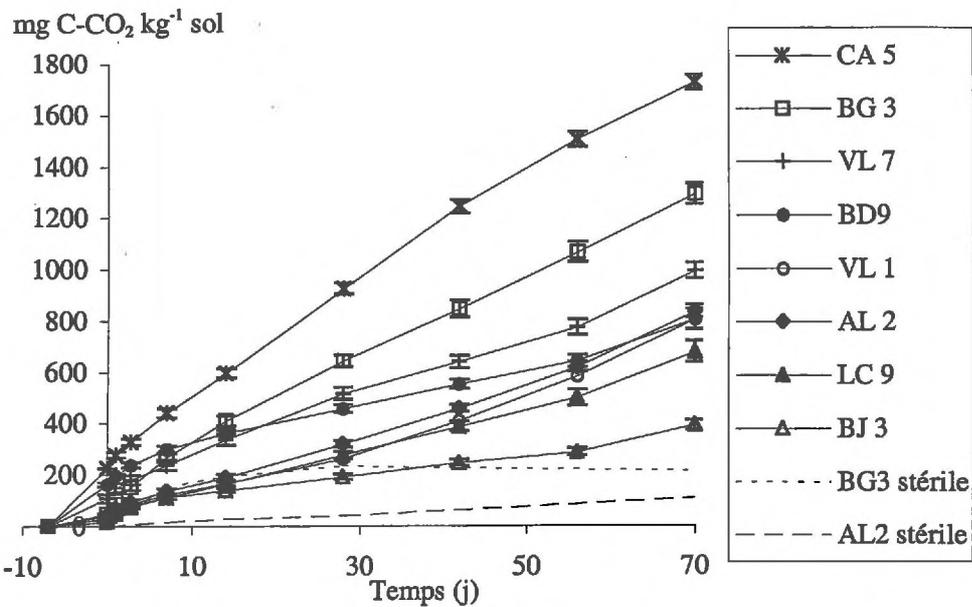


Figure 10.15 : Cinétique de minéralisation du carbone organique ( $\text{mg kg}^{-1} \text{sol}$ ) dans 8 sols incubés à  $28^\circ\text{C}$  et à une humidité équivalente à 100 % CR (la période - 7 j à 0 correspond à la pré-incubation des sols)

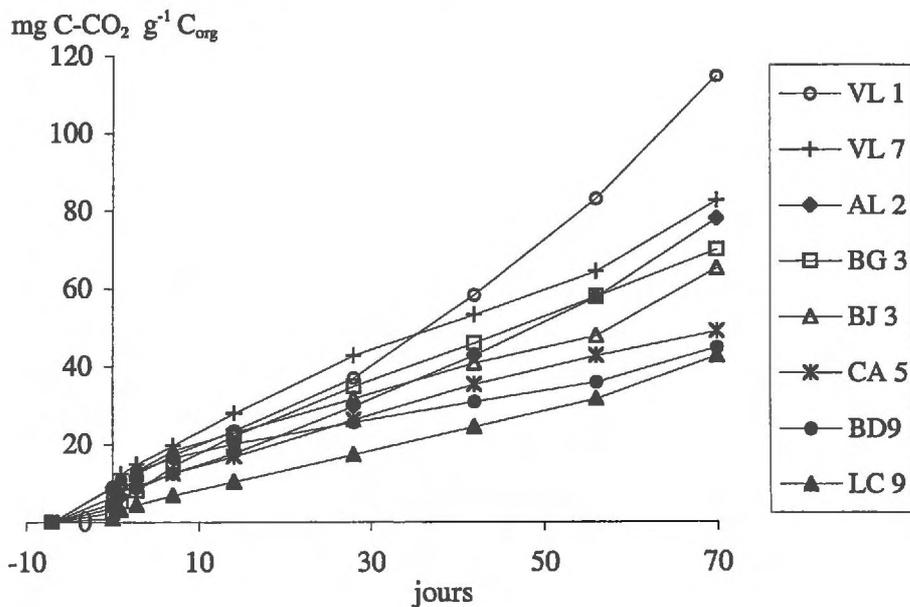
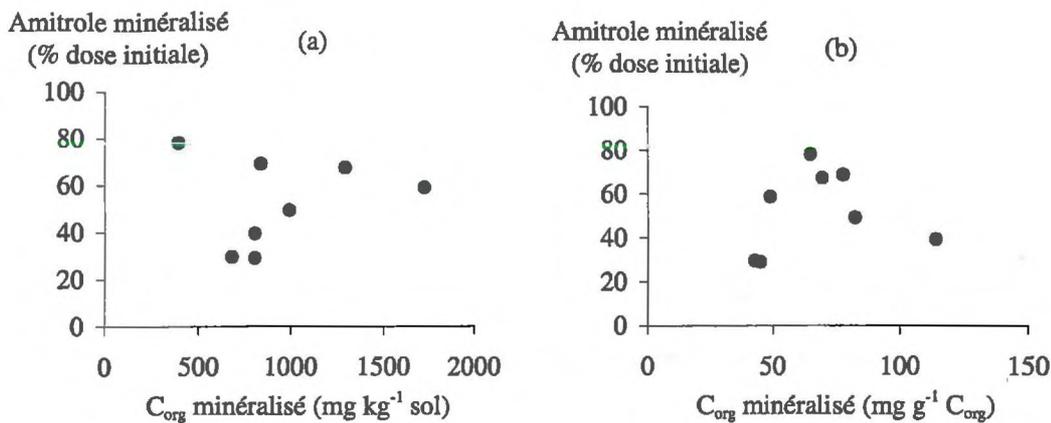


Figure 10.16 : Cinétique de minéralisation du carbone organique ( $\text{mg g}^{-1} \text{C}_{\text{org}}$ ) dans 8 sols incubés à  $28^\circ\text{C}$  et à une humidité équivalente à 100 % CR (la période - 7 j à 0 correspond à la pré-incubation des sols)

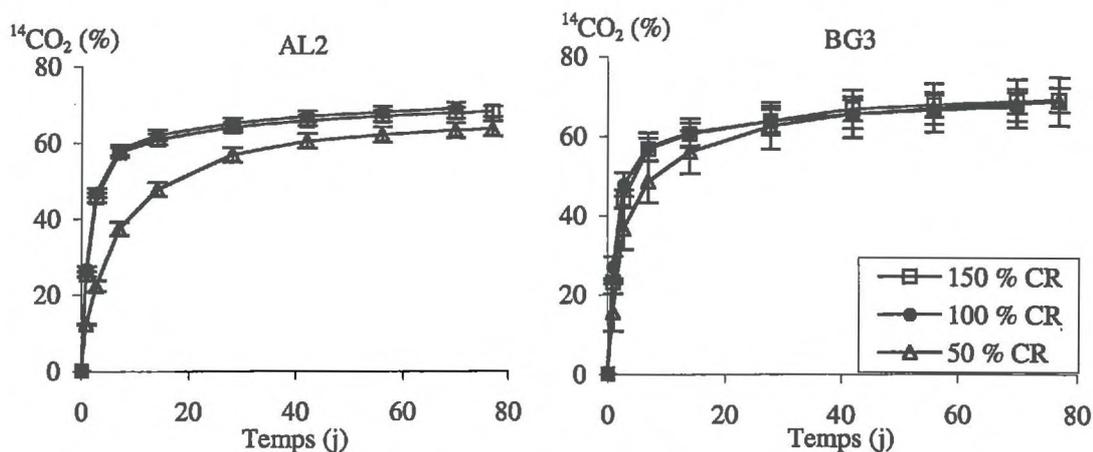
La formation de produits de dégradation de l'amtrole dans les sols n'est donc probablement pas un phénomène d'origine exclusivement biotique. Cependant, les concentrations observées sont faibles et pourraient être le fait de microorganismes ayant résisté à la stérilisation et qui recoloniseraient progressivement le sol.

## B.2. Relation avec l'activité globale de la microflore

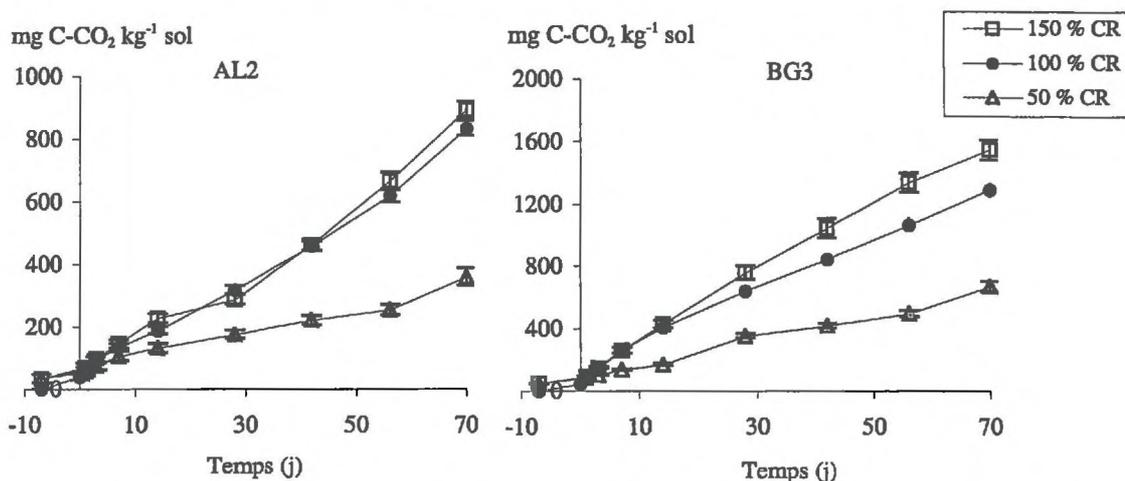
Des différences d'activité biologique des sols pourraient expliquer des différences de minéralisation de l'amtrole. La minéralisation du carbone organique du sol fournit une estimation de l'activité globale de la microflore des sols. La Figure 10.15 présente les cinétiques de minéralisation du carbone organique dans les sols, exprimée en mg de C-CO<sub>2</sub> dégagé par kg de sol. De manière générale, plus les sols sont riches en carbone organique et plus l'activité biologique y est intense. Un faible dégagement de CO<sub>2</sub> est également observé dans les sols stérilisés. Ceci pourrait être dû à une activité résiduelle d'enzymes libérés lors de l'irradiation des sols aux rayons  $\gamma$  ou à une recolonisation du sol par une microflore résistante. La minéralisation du carbone organique rapportée aux teneurs de carbone organique des sols fournit une estimation de « l'efficacité » de la microflore à dégrader le carbone organique (Figure 10.16). C'est un paramètre important à considérer dans le cas des pesticides qui se dégradent par co-métabolisme. Dans le cas présent, avec seulement 8 sols, aucune relation n'est observée entre les quantités d'amtrole et les quantités ou proportions de carbone organique minéralisés en fin d'incubation (Figure 10.17). L'absence de relation entre la minéralisation du carbone et la minéralisation de l'amtrole, a également été observée par Kaufman et al. (1968). Pour confirmer ces résultats, il faudrait faire varier la teneur en carbone organique facilement assimilable dans un sol et étudier l'effet des variations de l'activité de la microflore sur la minéralisation de l'amtrole. Dans le cas de l'amtrole, il semble qu'il faille plutôt chercher une relation avec la disponibilité en azote. En effet, Campacci et al. (1977) ont montré que l'amtrole pouvait être utilisé comme unique source d'azote par 10 souches de bactéries (9 Gram-positives du genre *Bacillus* et *Corynebacterium* et



**Figure 10.17 : Relations entre carbone organique (C<sub>org</sub>) et amitrole minéralisé dans 8 sols incubés 70 j à 28°C et à une humidité équivalente à 100 % CR. La minéralisation du C<sub>org</sub> est exprimée : (a) en mg kg<sup>-1</sup> sol ; (b) en mg g<sup>-1</sup> C<sub>org</sub> des sols**



**Figure 10.18 : Effet de l'humidité (50, 100 et 150 % CR) sur la minéralisation de l'amitrole dans 2 sols incubés à 28°C**



**Figure 10.19 : Effet de l'humidité (50, 100, 150 % CR) sur la minéralisation du carbone organique dans 2 sols incubés à 28°C (la période -7 j à 0 correspond à la pré-incubation des sols)**

une Gram-négative du genre *Pseudomonas*), mais uniquement en présence d'une autre source de carbone. De plus, leurs travaux montrent que la présence d'une autre source d'azote ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) inhibait la dégradation de l'herbicide.

### B.3. Effet de l'humidité des sols

L'humidité a un effet direct sur l'activité biologique des sols ainsi que sur la disponibilité de l'amitrole. En général, la dégradation des pesticides est positivement corrélée à la teneur en eau des sols (Obrigawitch et al., 1982 ; Fournier et al., 1990 ; Nair et Schnoor, 1993 ; Han et New, 1994) Pour évaluer l'effet de l'activité biologique sur la dégradation de l'amitrole, la minéralisation de l'herbicide est suivie dans deux sols incubés à 28°C, à des humidités équivalentes à 50, 100 et 150 % CR (Figure 10.18). Pour pouvoir comparer les cinétiques de minéralisation dans ces différentes conditions, un modèle à deux compartiments exponentiels (Chapitre 9) est ajusté aux données expérimentales :  $^{14}\text{CO}_2(t) = Q_1(1 - e^{-k_1 t}) + Q_2(1 - e^{-k_2 t})$ ,

où  $Q_1$  (%) est la quantité d'amitrole minéralisable selon la première cinétique d'ordre 1,  $Q_2$  (%) est la quantité d'amitrole minéralisable selon la seconde cinétique d'ordre 1 et  $k_1$  et  $k_2$  (j<sup>-1</sup>) sont les constantes de vitesse des deux cinétiques d'ordre 1. Les valeurs des différents paramètres sont présentées dans le Tableau 10.6.

**Tableau 10.6 : Valeurs des paramètres de l'ajustement à deux compartiments exponentiels pour les sols AL2 et BG3 incubés à 28°C et à différentes humidités**

Sol	Humidité (% CR)	$Q_1$ (% dose)	écart-type	$Q_2$ (%dose)	écart- type	$k_1$ (j <sup>-1</sup> )	écart-type	$k_2$ (j <sup>-1</sup> )	écart-type	NORM <sup>#</sup>
AL2	50	24,6	3,6	38,9	3,3	0,43	0,07	0,063	0,007	1,8
	100	55,2	0,7	14,2	0,5	0,64	0,01	0,043	0,005	0,6
	150	55,5	0,3	13,2	0,2	0,59	0,01	0,036	0,002	0,3
BG3	50	44,5	3,6	24,8	2,9	0,46	0,05	0,045	0,012	0,7
	100	55,0	0,6	13,0	0,5	0,66	0,01	0,041	0,005	0,6
	150	55,0	0,6	15,5	0,5	0,54	0,01	0,031	0,004	0,7

<sup>#</sup>Norm : somme des carrés des écarts entre valeur calculée avec le modèle et valeur observée

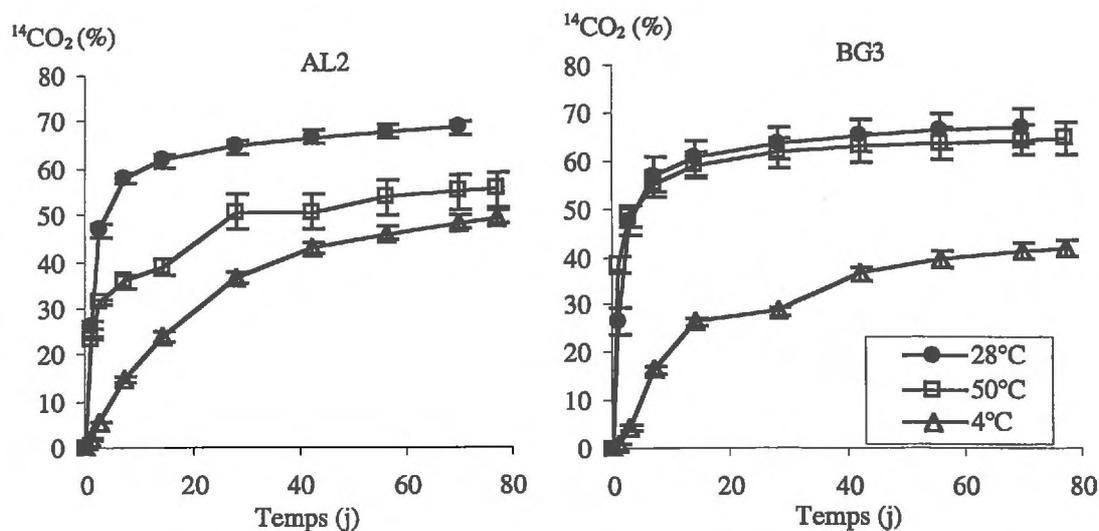
Dans les deux sols étudiés, les différences observées entre les incubations menées à une humidité équivalant à 100 et à 150 % CR ne sont pas significatives. La répartition de la radioactivité non minéralisée entre fraction extractible et non extractible est identique en fin d'incubation. Lorsque les sols sont incubés à 50 % CR, la vitesse de minéralisation du premier compartiment exponentiel diminue légèrement (Tableau 10.6). La durée de demi-vie de minéralisation dans le sol AL2 est de 4 j lorsqu'il est incubé à 100 % ou 150 % CR, et de 7 j lorsqu'il est incubé à 50 % CR. Elle est également de 4 j dans le sol BG3 incubé à 100 % ou 150 % CR et de 8 j dans le sol incubé à 50 % CR. Dans les deux sols, un abaissement de l'humidité des sols à une teneur de 50 % CR provoque une augmentation de la durée de demi-vie de quelques jours. En fin d'incubation, la quantité d'amtrole minéralisée dans AL2 est significativement ( $p < 0,01$ ) plus faible lorsque le sol est incubé à 50 % CR. Bien qu'elle soit faible, la diminution de minéralisation se traduit par une augmentation de la quantité de radioactivité extractible à l'ammoniaque. Dans le sol BG3, en fin d'incubation, l'humidité des sols entre 50 et 150 % CR n'a aucun effet sur la répartition de la radioactivité (Tableau 10.7).

La diminution de la dégradation lors d'un abaissement de l'humidité des sols est un phénomène mis en évidence pour de nombreux pesticides (Obrigawitch et al., 1982 ; Patil et al., 1988 ; Nair et Schnoor, 1994), dont l'amtrole (Day et al., 1961 ; Ercegovich et Frear, 1964). Cet effet est d'autant plus marqué que l'humidité des sols est faible (Day et al., 1961 ; Patil et al., 1988). Day montrent, qu'au-delà de 50 % CR, l'humidité des sols a peu d'influence sur la dissipation de l'amtrole. Par ailleurs, Oesterreich et al. (1999) observent une minéralisation très élevée dans des sols incubés à une humidité équivalant à 40 % CR.

La minéralisation du carbone organique dans les sols est présentée sur la Figure 10.19. En fin d'incubation, les quantités de carbone minéralisées sont deux fois plus faibles dans les sols incubés à une humidité de 50 % CR que dans les sols incubés à une humidité de 100 % CR, alors que les quantités d'amtrole minéralisées sont pratiquement identiques. Ces observations

**Tableau 10.7 : Distribution de la radioactivité entre fraction minéralisée, extractible et non extractible à l'ammoniaque en fin d'incubation (70 j pour les incubations à 28°C ; 77 j pour les incubations à 4°C et 50°C) dans les sols AL2 et BG3 stérilisés ou non**

	$^{14}\text{CO}_2$	Extractible	Non-extractible	Bilan
	% $^{14}\text{C}$ initial $\pm$ écart-type			
AL2, 4°C	49,7 $\pm$ 1,4	28,8 $\pm$ 0,4	16,6 $\pm$ 1,0	95 $\pm$ 3
AL2, 28°C	68,9 $\pm$ 1,4	17,0 $\pm$ 0,2	13,6 $\pm$ 0,3	99 $\pm$ 2
AL2, 50°C	55,6 $\pm$ 3,6	31,5 $\pm$ 1,9	19,7 $\pm$ 2,5	107 $\pm$ 8
AL2 stérile, 28°C	0,3 $\pm$ 0,1	73,6 $\pm$ 1,3	20,5 $\pm$ 1,3	94 $\pm$ 3
AL2 stérile, 50°C	0,3 $\pm$ 0,1	61,9 $\pm$ 2,4	32,0 $\pm$ 0,8	94 $\pm$ 3
BG3, 4°C	42,1 $\pm$ 1,6	14,6 $\pm$ 1,4	29,3 $\pm$ 0,6	86 $\pm$ 4
BG3, 28°C	66,9 $\pm$ 1,2	6,5 $\pm$ 0,2	26,7 $\pm$ 1,1	100 $\pm$ 2
BG3, 50°C	64,9 $\pm$ 3,1	9,4 $\pm$ 0,3	26,9 $\pm$ 2,5	101 $\pm$ 6
BG3, stérile 28°C	0,7 $\pm$ 0,3	39,9 $\pm$ 0,6	52,5 $\pm$ 2,9	93 $\pm$ 4
BG3, stérile 50°C	0,7 $\pm$ 0,3	31,6 $\pm$ 1,0	61,6 $\pm$ 4,3	94 $\pm$ 6



**Figure 10.20 : Effet de la température (4°C, 28°C, 50°C) sur la minéralisation de l'amitrole dans 2 sols incubés à une humidité équivalant à 100 % CR**

montrent qu'il n'y a pas de relation directe entre la minéralisation d'amtrole et la minéralisation du carbone organique dans les sols étudiés.

### C. Effet de la température

La température a un effet à la fois sur les phénomènes biotiques et abiotiques. La minéralisation de l'amtrole est suivie dans les sols AL2 et BG3 incubés à 4, 28 et 50°C, à une humidité équivalant à 100 % CR. Dans le sol limoneux acide AL2, la minéralisation est optimale à 28°C et minimale à 4°C, alors que dans le sol BG3, la minéralisation est minimale à 4°C, mais identique à 28°C et 50°C (Figure 10.20).

A 50°C, les conditions expérimentales utilisées ne permettaient pas de maintenir une humidité constante dans les sols. Malgré l'apport régulier d'eau, l'humidité des sols peut diminuer ponctuellement jusqu'à une valeur minimale équivalant à 20 % CR dans le sol AL2, et à 40 % CR dans BG3. Malgré cela, en fin d'incubation, la minéralisation de l'amtrole atteint 56 % de la dose appliquée dans le sol limoneux acide AL2 et 65 % dans le sol argileux calcaire BG3. Dans ces conditions, la durée de demi-vie de minéralisation de l'amtrole est de 27 j dans AL2 et de 4 j dans BG3. Comparativement, les durées de demi-vie sont de 4 j dans les deux sols incubés à 28°C,

A 4°C, la minéralisation est ralentie mais atteint en fin d'incubation, 50 % de la dose appliquée dans AL2 et 42 % dans BG3. Dans ces conditions, la durée de demi-vie de minéralisation de l'amtrole est de 77 j dans AL2 et elle est supérieure à 80 j dans BG3. La diminution de la température d'incubation entraîne donc une augmentation très nette de la durée de vie de l'amtrole dans les sols. Dans tous les cas, la diminution de minéralisation s'accompagne d'une augmentation significative ( $p < 0,01$ ) des quantités de résidus extractibles et non-extractibles (Tableau 10.7). En fin d'incubation, seuls les sols incubés à 4°C contiennent suffisamment de radioactivité pour que leurs extraits puissent être analysés. Une partie de la

radioactivité est chromatographiée avec un temps de rétention compris entre 3 et 4 min. Elle correspond, à 6 et 7 % de la radioactivité initiale, respectivement dans les sols BG3 et AL2.

Les sols AL2 et BG3 proviennent respectivement d'Alsace et de Bourgogne, régions tempérées, où la microflore du sol est probablement plus adaptée à des températures de l'ordre de 4°C que de 50°C. Il est donc surprenant que la minéralisation de l'amitrole soit aussi élevée dans les sols incubés à 50°C. Une hypothèse, pour expliquer la présence de microorganismes thermophiles dans les sols, pourrait être l'apport de matière organique compostée.

Pour vérifier si, à cette température, la minéralisation ne serait pas d'origine abiotique, des incubations ont été menées à 50°C avec des sols préalablement stérilisés. Dans ces conditions, l'amitrole n'est pas du tout minéralisé (Tableau 10.7). Ceci prouve que, même à 50°C, la minéralisation de l'amitrole dans les sols est d'origine biotique. En fin d'incubation, les quantités de résidus non extractibles à l'ammoniaque sont beaucoup plus élevées dans les sols stérilisés incubés à 50°C que dans les sols stérilisés incubés à 28°C. Ceci montre que la réactivité de l'amitrole augmente avec la température, ce qui rejoint les observations de Ercegovich et Frear (1964). L'analyse des extraits  $\text{NH}_4\text{OH}$  montre à nouveau la présence de résidus chromatographiés avec un temps de rétention compris entre 3 et 4 min. Ils représentent 15 et 4 % de la dose initiale d'amitrole, respectivement dans AL2 et BG3.

Les auteurs ayant étudié l'effet de la température sur la dégradation de l'amitrole dans le sol aboutissent à des résultats apparemment contradictoires. En effet, certains auteurs observent une dissipation optimale pour des températures comprises entre 20 et 30°C (Burschel et Freed, 1959 ; Day et al., 1961 ; Riepma, 1962), ce qui est caractéristique des réactions d'origine biologique dans le sol. Au contraire, Ercegovich et Frear (1964) observent une augmentation de la dissipation jusqu'à 100°C, ce qui correspondrait plutôt à des réactions d'origine abiotique. La dissipation de l'amitrole dans les sols résulte donc à la fois de phénomènes biotiques et abiotiques.

## IV. CONCLUSIONS

L'objectif de ce chapitre était d'identifier les mécanismes responsables de la dégradation de l'amtrole dans les sols et les facteurs les régulant. A cette fin, la dégradation a été étudiée dans 8 sols soigneusement choisis en faisant varier les conditions expérimentales.

La minéralisation de l'amtrole dans les sols est un phénomène biotique. Cependant, les différences de minéralisation observées entre les sols ne semblent pas liées à l'activité globale de la microflore. Elles pourraient être dues à des différences de taille ou d'activité d'une microflore spécifique dégradant l'amtrole. Ceci est conforté par le fait que l'humidité des sols, de 50 à 150 % CR, modifie peu la minéralisation de l'amtrole alors qu'elle modifie l'activité microbienne globale. Par contre, les variations de température ont un effet beaucoup plus marqué sur la minéralisation de l'amtrole. Parmi les conditions testées, la minéralisation s'avère optimale à 28°C. Elle est fortement ralentie à 4°C, de manière beaucoup plus marquée qu'à 50°C. La minéralisation de l'amtrole à 50°C, également biotique, est étonnamment élevée, ce qui demeure actuellement inexplicable compte tenu des informations dont nous disposons sur ces sols. Ces observations confirment le fait que l'amtrole est facilement biodégradé dans les sols. Parmi toutes les propriétés pédologiques étudiées, c'est la texture des sols qui a l'effet le plus marqué sur la minéralisation de l'amtrole.

La minéralisation de l'amtrole est la voie principale de sa dissipation dans les sols et constitue un bon indicateur de la dégradation. La stabilisation des résidus sous forme non extractible à l'ammoniaque constitue une seconde voie de dissipation. La formation des résidus stabilisés semble relativement rapide dans les sols. Par contre, une fois qu'ils sont formés, ces résidus sont peu disponibles pour une minéralisation ultérieure et évoluent peu ou lentement au cours du temps. La stabilisation et la minéralisation des résidus dans les sols semblent être deux phénomènes en compétition et régulent la dissipation de l'amtrole. Les quantités de résidus non

extractibles à l'ammoniaque représentent en moyenne de l'ordre de 15 % de la dose appliquée dans les sols acides et de l'ordre de 30 % dans les sols neutres et calcaires. Cependant, ceci est lié au fait que l'extraction de l'amtrole est corrélée à celle de la matière organique. Dans les sols calcaires, la matière organique, stabilisée par la présence de carbonates, contribue au piégeage de l'amtrole et/ou de ses produits de dégradation par séquestration physique et probablement par formation de liaisons covalentes. Dans les sols acides, la matière organique est facilement solubilisée ce qui aboutit non seulement à une extraction plus importante d'amtrole mais également à la libération de résidus ayant réagi de manière covalente avec les acides humiques. La relation entre les quantités de résidus non extractibles formés dans les sols et le pH des sols semble donc être dû à une différence de solubilisation de la matière organique dans les sols alcalins et acides.

## **Conclusions générales et perspectives**

## Conclusions générales et perspectives

L'objectif de ce travail était d'une part de caractériser la rétention et la dégradation de l'amtrole dans les sols viticoles français et d'autre part d'identifier les mécanismes impliqués dans ces phénomènes et les paramètres qui les régulent. Ces deux phénomènes ont été étudiés dans 57 sols représentatifs de 8 régions viticoles. La diversité des réponses observées, en fonction des situations pédo-climatiques, souligne l'utilité d'un échantillonnage de sols suffisamment large.

Le cuivre est le premier paramètre déterminant la rétention de l'amtrole dans les sols viticoles, et explique à lui seul plus de 80 % de la variance des valeurs de  $K_d$  déterminées. Ceci est dû à la formation de complexes entre l'amtrole et le cuivre. Ces phénomènes de complexation peuvent se produire en solution ou à la surface des constituants solides.

- La formation de complexes entre l'amtrole et le cuivre en solution provoque l'augmentation de la rétention des deux espèces chimiques dans le sol. Les complexes formés en solution sont majoritairement des espèces non chargées du type  $\text{Cu}(\text{amtrole})_2$ . En raison de ce caractère neutre, l'adsorption des complexes est peu spécifique.
- Des phénomènes de complexation de surface, entre le cuivre adsorbé sur le sol et l'amtrole dans la solution du sol, ont également été mis en évidence. Ils représentent très probablement les phénomènes majoritaires à l'origine de la rétention élevée de l'amtrole dans les sols riches en cuivre. L'amtrole retenu ainsi dans les sols est beaucoup moins désorbable, ce qui suggère que sa mobilité est fortement restreinte.

Le pH est également un paramètre essentiel qui détermine la rétention de l'amitrole dans les sols. L'amitrole est une base faible chargée positivement en conditions acides, ce qui augmente sa rétention sur les surfaces adsorbantes chargées négativement. Le pH détermine l'état d'ionisation de l'amitrole, des surfaces adsorbantes à charges variables, ainsi que la spéciation du cuivre et la stabilité des complexes amitrole-cuivre :

- Quand des interactions en solution entre l'amitrole et le cuivre constituent une étape préalable à l'adsorption, c'est aux valeurs de pH élevées que la présence de cuivre accroît le plus la rétention de l'amitrole. Ceci est la résultante d'un ensemble d'équilibres : équilibres acide - base de l'amitrole et des surfaces adsorbantes, spéciation du cuivre, stabilité des complexes amitrole-cuivre et rétention des différentes espèces sur le sol.
- Par contre, lorsque la complexation de surface entre l'amitrole en solution et le cuivre adsorbé est le mécanisme impliqué dans la rétention, l'existence d'un pH élevé et la présence de carbonates limite la disponibilité du cuivre, et c'est aux valeurs de pH acides que la présence de cuivre a l'effet le plus marqué sur la rétention de l'amitrole.

Enfin, la rétention de l'amitrole semble également augmenter dans les sols ayant une teneur en « fer complexé » (extractible à l'EDTA) élevée. Ceci demeure à vérifier, mais pourrait être lié à la formation de complexes entre l'amitrole et le fer.

Aucune relation n'a été relevée entre la teneur en matière organique des sols et la rétention de l'amitrole. Contrairement à ce qui est observé pour les pesticides apolaires hydrophobes, la matière organique n'est donc pas le premier paramètre déterminant la rétention de l'amitrole dans les sols. Ceci souligne une fois de plus la difficulté d'estimer la mobilité de tous les pesticides, quelles que soient leurs propriétés, avec un seul paramètre commun, en l'occurrence le Koc. Des modèles statistiques permettant d'estimer les valeurs de  $Kd_0$  à partir des teneurs en cuivre (Cu EDTA) et du  $pH_{eau}$  des sols ont été élaborés. Ce type de modèle, qui doit être validé avec d'autres sols, pourrait constituer un outil d'estimation et de prévision de la rétention de l'amitrole dans les sols.

La rétention et la libération de l'amtrole dans les sols résultent de la superposition de phénomènes instantanés et de phénomènes plus lents, liés à sa diffusion dans la microporosité des sols. Les phénomènes de diffusion aboutissent à une augmentation de la rétention de l'amtrole avec le temps, mais également à un ralentissement de sa libération. D'après la réglementation en vigueur pour les procédures d'homologation des produits phytosanitaires, les mesures de rétention doivent être effectuées au bout de 24 h de contact entre le sol et la solution de pesticide. Or, la rétention de l'amtrole dans les sols augmente fortement au cours du temps et n'atteint pas d'équilibre même au bout de 96 h de contact. Il semble donc qu'une mesure de  $K_d$  ou de  $K_f$  effectuée à 24 h ne reflète pas correctement la rétention de l'amtrole dans les sols. Les phénomènes de rétention lente modifient le comportement de l'amtrole dans les sols, et il serait intéressant de pouvoir en tenir compte lors de l'évaluation des risques environnementaux liés à l'usage de cet herbicide.

Les interactions entre l'amtrole et le sol varient en fonction des propriétés pédologiques des sols. Dans les sols acides, où la teneur en cuivre est modérée, la rétention de l'amtrole est élevée et fait intervenir les mécanismes d'échange ionique. Dans les sols neutres et calcaires, la rétention instantanée est plus faible, mais augmente plus fortement avec le temps. Les phénomènes de diffusion et de séquestration de l'amtrole dans la matière organique sont plus prononcés dans les sols calcaires. Dans tous les sols, une partie des résidus d'amtrole se trouve immobilisée par séquestration physique au sein du réseau colloïdal des macromolécules humiques ainsi que par formation de liaisons covalentes avec la matière organique. Ces résidus ainsi stabilisés sont peu disponibles pour la minéralisation. La caractérisation de leur nature et de leur évolution au cours du temps serait une étape importante dans la compréhension des phénomènes impliqués dans la dissipation de l'amtrole dans les sols.

La minéralisation constitue la voie principale de dégradation de l'amtrole dans les sols. Ce phénomène, d'origine biologique, constitue un très bon indicateur de la dégradation. L'amtrole est en général facilement biodégradé dans les sols. Comme c'est souvent le cas

lors de phénomènes de dégradation rapide, aucune relation directe entre la nature physico-chimique des sols et leur capacité dégradante n'a pu être établie. Le facteur déterminant semble plutôt en relation avec la taille ou l'activité d'une microflore spécifique dégradant l'amtrole. L'aptitude de certaines souches bactériennes à utiliser l'amtrole comme source d'azote suggère que la disponibilité en azote des sols joue probablement un rôle sur sa dégradation. L'effet des pratiques culturales sur la dégradation de l'amtrole est un aspect qui mériterait d'être approfondi. Un sujet particulièrement intéressant serait d'évaluer la capacité de la microflore dégradante à s'adapter à des traitements herbicides répétés. Les autres traitements phytosanitaires sont également susceptibles de modifier la dégradation de l'amtrole dans les sols, et en particulier les traitements fongicides à base de cuivre. La présence de cuivre en concentration élevée dans les sols aboutit certainement à une diminution de la biodisponibilité de l'amtrole pour la microflore dégradante, mais modifie également les populations microbiennes.

La seconde voie de dissipation de l'amtrole dans les sols est la stabilisation des résidus sous forme non extractible. La minéralisation et la stabilisation des résidus sont en compétition et régulent la dissipation de l'amtrole dans les sols. La méthode d'extraction utilisée permet d'obtenir de bons rendements d'extraction. Cependant, en raison de ses conditions alcalines, elle provoque la dispersion des colloïdes organiques et une modification drastique de la matrice solide. Cette méthode ne permet donc pas d'estimer la disponibilité des résidus dans les sols. Pour cela, il faudrait procéder à des extractions avec un solvant possédant des propriétés similaires à celles de la solution du sol. Ce type d'expérience, couplé à des études de mobilité en colonne de sol et de dissipation au champ compléterait ce travail.

## **Références bibliographiques**

- A.F.E.S. (1995) *Référentiel Pédologique Français. Collection Techniques et Pratiques*, INRA, 332 p.
- Abdelhafid R. (1998) *Minéralisation accélérée de l'atrazine dans les sols : conditions de mise en place, caractérisation et influence de la disponibilité en carbone et en azote*. Thèse de doctorat de l'Institut National Agronomique Paris-Grignon, 201 p.
- Aivazian S. (1970) *Etude statistique des dépendances*. Ed. Mir, 236 p.
- Alexander M. et Scow K. M. (1989) Kinetics of biodegradation in soil. In : *Reactions and movement of organic chemicals in soil*. Shaweny B. L. et Bronx K. Eds., Soil Science Society of America special publication no 22, Madison, Wisconsin, 249 – 267.
- Allan R. et Walker A. (1987) The influence of soil properties on the rates of degradation of metamitron, metazachlor and metribuzin. *Pesticide Science*, 18, 95 – 111.
- Ambrosi D., Renoux V. et Touratier C. (1999) Surveillance de l'amitrole dans les eaux souterraines françaises. *Actes du XXIX congrès du groupe Français des pesticides « Aspect multiple des produits phytosanitaires »* Périgueux, 17, 18 et 19 mai 1999, 317-322.
- Archer A.W. (1984) Determination of 3-amino-1,2,4-triazole (amitrole) in urine by ion-pair high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography*, 303, 267-271.
- Ashton F. M. (1963) Fate of amitrole in soils. *Weeds* 11, 167 – 170
- Baize D. (1988) *Guide des analyses courantes en pédologie*. INRA, 172 p.
- Ball W. P. et Roberts P.V. (1991) Long term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 1. *Equilibrium Environment Science and Technology* 25, 1223 – 1236.
- Barriuso E. et Houot S. (1996) Rapid mineralisation of the s-triazine ring of atrazine in soils in relation to soil management. *Soil Biology and Biochemistry*, 28, 1341 – 1348.
- Barriuso E., Gaillardon P. et Schiavon M. (1994) Biodisponibilité des pesticides dans les sols. *Actes du XXIV congrès du Groupe Français des Pesticides « Biodisponibilité des pesticides et biomarqueurs d'exposition et de résistance »*, Bordeaux, 18 – 19 Mai 1994, 1 – 11.
- Barriuso E., Schiavon M., Andreux F. et Portal J.-M. (1991) Localization of atrazine non-extractable (bound) residues in soil size fractions. *Chemosphere*, 22, 1131 – 1140.
- Barthès J.P. (1989) Notice de la feuille géologique de France à 1/50000 de Le Vigan. *Sols et végétations*, BRGM, 46-49.
- Barthès J.P., Bornand M. et Falipou P. (1998) *Les pédopaysages de l'Aude*. 200 p.
- Barthès J.P., Bornand M. et Falipou P. (1998) *Les pédopaysages de l'Hérault*. 200 p.
- Barthès J.P., Bornand M. et Falipou P. (1998) *Les pédopaysages des Pyrénées Orientales*. 200 p.
- Barthès J.P., Bornand M. et Falipou P. (1998) *Les pédopaysages du Gard*. 200 p.

- Benoit P. (1994) *Rôle de la nature des matières organiques dans la stabilisation des résidus de polluants organiques dans les sols*. Thèse de doctorat de l'Institut National Agronomique Paris-Grignon, 194 p.
- Bernwieser I. et Sontag G. (1993) HPLC with electrode array detection : determination of amitrole in drinking and ground water. *Fresenius's Journal of Analytical Chemistry*, 347, 499 - 501.
- Bertin G. et Schiavon M. (1989) Les résidus non extractibles des produits phytosanitaires dans les sols. *Agronomie*, 9, 117 - 124.
- Besnard E. (1999) *Influence d'amendements organiques sur la rétention du cuivre dans les sols du vignoble de Champagne : Conséquences environnementales*. Thèse de doctorat de l'Université de Reims Champagne-Ardenne, 102 p.
- Birkner-Wechsler K. (1996) *Analyse de traces de triazoles: flusiazole, flutriafol et amitrole. Etude de leur transferts vers la solution du sol*. Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, 227 p.
- Bjerrum, J. (1941) *Metal Amine formation in aqueous solution*. Thèse de doctorat, Copenhague, réédition P. Haase and Son, 1957.
- Bollag J.-M., Myers C. J., Minard R. D. (1992) Biological and chemical interactions of pesticides with soil organic matter *Science of Total Environment*. 123/124, 205 - 217.
- Bousquet J. C. (1998) *Géologie du Languedoc-Roussillon*. Les presses du Languedoc / Ed BRGM, 142 p.
- Brookes P. C. et Mc Grath S. P. (1984) Effects of metal toxicity on the size of the soil microbial biomass. *Journal of Soil Science*, 35, 341 - 346.
- Brun L.A., Maillet, J., Richarte J., Herrmann P. et Remy J.-C. (1998) Relationships between extractable copper, soil properties and copper uptake by wild plants in vineyard soils. *Environmental Pollution*, 102, 151 - 161.
- Brusseau M. L., Larsen T., Christensen et T. H. (1991) Rate-limited sorption and nonequilibrium transport of organic chemicals in low organic carbon aquifer materials. *Water Resources Research*, 27, 1137 - 1145.
- Burschel P. et Freed V. H. (1959) The decomposition of herbicides in soils. *Weeds* 7, 157 - 161
- Calderbank A. (1989) The occurrence and significance of bound pesticide residues in soil. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 108, 71 - 103.
- Calvet R. (1989) Adsorption of organic chemical in soils. *Environmental Health Perspectives*, 88, 145 - 177.
- Campacci E. F., New P. B. et Tchan Y. T. (1977) Isolation of amitrole-degrading bacteria. *Nature*, 266, 164 - 165.
- Carter M.C. (1975) Amitrole. *Herbicide chemistry, degradation and mode of action*. Ed. Kearney P.C. (2<sup>nd</sup>), New York, 377 - 398.
- Castelfranco P. et Brown M. S. (1963) A hypothesis of amitrole action based on its behaviour toward free radical generating systems. *Weeds*, 11, 116 - 124.

- Cavallaro N. et Mc Birde M. B. (1980) Activities of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  in soil solutions as affected by pH. *Soil Science Society of America Journal*, 44, 729 – 732.
- Chamberlain K., Evans A. A. et Bromilow R. H. (1996) 1-Octanol/water partition coefficient (Kow) and pKa for ionisable pesticides measured by a pH-metric method. *Pesticide Science*, 47, 265 – 271.
- Charnay M.-P. (1993) *La dégradation accélérée du carbofuran dans les sols : aspects microbiologiques et possibilités de contrôle du phénomène*. Thèse de doctorat de l'université de Lyon I, 131 p.
- Charnay M.-P. et Fournier J.-C. (1994) Study of the relation between carbofuran degradation and microbial or physicochemical characteristics of some french soils. *Pesticide Science*, 40, 207 – 216.
- Cheng Z., Xing B. et Mc Gill W. B. (1999) A unified sorption variable for environmental applications of the Freundlich equation. *Journal of Environmental Quality*, 28, 1422 – 1428.
- CIVA (1990) *Les unités de paysages et les sols du vignoble Alsacien, cartographie au 1 / 25000<sup>ème</sup>*.
- Comité de liaison eau – produits antiparasitaires (1996) *Base de données relative au classement des substances actives phytosanitaires en vue de la surveillance de la qualité des eaux*. Ministère de l'agriculture, de la pêche et de l'alimentation, Ministère de l'environnement, Ministère du travail et des affaires sociales, 15 p.
- Courde L (2000) *Etude des effets d'applications répétées de cuivre sur l'activité et la diversité de la micro-flore des sols*. Thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne.
- Cox L., Walker A., Welch S. (1996) Evidence for the accelerated degradation of isoproturon in soils. *Pesticide Science* 48, 253 – 260.
- Dao T. H., Marx D. B., Lavy T. L. et Dragun J. (1982) Effect, and statistical evaluation, of soil sterilisation on aniline and diuron adsorption isotherms. *Soil Science Society of America Journal*, 46, 963 – 969.
- Day B.E., Jordan L. S., Hendrinson R. T. (1961) The decomposition of amitrole in California Soils. *Weeds* 9, 443 – 456.
- Delmas J. (1971). Les sols de vignobles dans *Sciences et techniques de la vigne*, Ed. Ribéreau-Gayon et Peynaud, Paris, Dunod, 549 – 616.
- Demarq G. (1984) Côtes du Rhône septentrional dans *Terroirs et Vins de France, Itinéraires œnologiques et géologiques*, Charles Pommerol, Editions du BRGM.
- Doazan J.P., Dumon J.C., Latouche C., Pratviel L., Seguin G., Vigneaux M. (1984) Bordelais dans *Terroirs et Vins de France, Itinéraires œnologiques et géologiques*, Charles Pommerol, Editions du BRGM.
- Doledec A.F., *Recherche des composantes principales des terroirs viticoles afin d'élaborer un outil d'aide à la gestion au moyen d'observatoires et de traitement statistiques de données spatialisées. Application au vignoble champenois*. Thèse de doctorat de l'Institut National Agronomique de Paris-Grignon, 160 p, 1990.

- Dornseiffen JW et Verwaal W. (1988) Analysis of blackberries on contamination with amitrole used along railroad tracks. *Med. Fac. Landbouww. Rijsuniv.*, 53/3b, 1519-1530.
- Drewes H., Blume H.-P. (1976) Abbau, Bewegung und Sorption von Herbiziden in Böden. *Landwirtschaftliche Forschung Sonderheft*, 104 - 113.
- Duffy M. J., Carski T. H. et Hanafey M. K. (1993) Conceptually and experimentally coupling sulfonylurea herbicide sorption and degradation in soil. *Proceedings IX Symposium of Pesticide chemistry "Mobility and degradation of xenobiotics"*. Piacenza, Ed A. M. del Re, E. Capri, S.P. Evans, P. Natali and M. Trevisan.
- Dugay J. et Hennion M.C. (1995) Evaluation of the performance of analytical procedures for the trace-level determination of aminotriazole in drinking waters. *Trends in analytical chemistry*, 14, 8, 407-414.
- Dumestre A., Sauvé S., Mc Bride M., Baveye P., Berthelin J. (1999) Copper speciation and microbial activity in long-term contaminated soils. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 36, 124 – 131.
- Ercegocich C. D., Frear D. E. H. (1964) The fate of 3-Amino-1,2,4-triazole in soils. *Agricultural and Food Chemistry* 12, 26 - 29.
- Fliessbach A., Martens R. et Reber H. H. (1994) Soil microbial biomass and microbial activity in soils treated with heavy metal contaminated sewage sludge. *Soil Biology and Biochemistry* 26, 1201 – 1205.
- Flores-Vélez L. M. (1996) *Essai de spéciation des métaux dans les sols : cas du Cu dans les vignobles*. Thèse de doctorat Université Paris XII, 132 p.
- Flores-Vélez L. M., Ducaroir J., Jaunet A.M. et Robert, M. (1996a) Study of the distribution of copper in an acid sandy vineyard soil by three different methods. *European Journal of Soil Science* 47, 523 – 532
- Fournier J. C., Cartoux C., Charnay M. P. et Gunalan (1990) Behaviour of soil microflora in pesticide degradation. *Proceedings of the 3<sup>rd</sup> international workshop on study and prediction of pesticides behaviour in soils, plants and aquatic systems*, June 1990, GSF-Institut für Ökologische Chemie, Munich, Ed. M. Mansour, 184 – 193.
- Fournier J.-C. (1989) *Aspects du comportement de la micro-flore dégradant les produits phytosanitaires dans le sol*. Thèse de doctorat d'état, Université de Perpignan, 501 p.
- Frank R., Clegg B. S., Ripley B. D. et Braun H. E. (1987) Investigations of pesticide contaminations in rural wells, 1979–1984, Ontario, Canada. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 16, 9 – 22.
- Fredrick J. et Gentile A.C. (1960a) The effect of 3-Amino-1,2,4-triazole on Phosphorylase of *Oscillatoria princeps*. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 86, 30 - 33.
- Fredrick J. et Gentile A.C. (1960b) The stability Constant of the Manganese Chelate of 3-Amino-1,2,4-Triazole. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 91, 178-181.
- Freed V. H. et Frutick W. R. (1961) *The Hormolog* 3,3.

- Führ F., Ophoff H., Burauel P., Wanner U. et Haider K. (1996) Modification of the definition of bound residues. *Workshop on Pesticide Bound residues in soil*, Ed. Senate Commission for the assessment of chemicals used in agriculture, Report 2, 175 – 177.
- Gaillardon P. et Dur J. C. (1995) Influence of soil moisture on short-term adsorption of diuron and isoproturon by soil. *Pesticide Science*, 45, 297 – 303.
- Gaillardon p., Calvet R. et Terce M. (1977) Adsorption et désorption de la terbutryne par une montmorillonite-Ca et des acides humiques seuls ou en mélanges. *Weed Research*, 17, 41 – 48.
- Galloux M., Van Damme J.-C. et Bernes A. (1982) Colorimetric determination of 3-amino-1,2,4-triazole in grain or meal. *J. Assoc. Anal. Chem.*, 65, 24 – 27.
- Gauvrit C. et Gaillardon P. (1986) Diquat, aminotriazole, 2,4-D et glyphosate : quatre types d'herbicides systémiques. *Phytoma – défense des cultures*, décembre, 7-8.
- Godfrin J.-M. et Van Bladel R. (1990) Influence du pH sur l'adsorption du cuivre et du zinc par les sols. *Science du Sol*, 28, 15 – 26.
- Gran G. (1950) Determination of the equivalent point in potentiometric titrations. *Acta Chemica Scandinavica*, 4, 219 – 255.
- Grove R. et Hance R. J. (1970) Effect of ratio of soil to water on adsorption of linuron and atrazine. *Soil Science*, 100, 136 – 138.
- Groves K., Chough K. S. (1971) Extraction of 3-amino-1,2,4-triazole (amitrole) and 2,6-dichloroaniline (DNCA) from soils. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 19, 840 – 841.
- Guerin H., Laurain M. (1984) Champagne, dans *Terroirs et Vins de France, Itinéraires œnologiques et géologiques*, Charles Pommerol, Ed BRGM, 343 p.
- Gustafson D. I. (1989) Groundwater Ubiquity Score: a simple method for assessing pesticide leachability. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 8, 339 – 357.
- Han S. O. et New P. B. (1994) Effect of water availability on degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) by soil microorganisms. *Soil Biology and Biochemistry*, 26, 1689 – 1697.
- Hayar S., Munier-Lamy C., Chone T., Schiavon M. (1997) Physico-chemical versus microbial release of <sup>14</sup>C-atrazine bound residues from a loamy clay soil incubated in laboratory microcosms. *Chemosphere*, 34, 3683 – 3697.
- Helweg A., Fomsgaard I. S., Refstrup T. K. et Sorensen H. (1998) Degradation of mecoprop and isoproturon in soil : influence of initial concentration. *International Journal of Environmental Chemistry*, 70, 133 – 148.
- Herrett R.A. et Linck A.J. (1961) Quantitative determination of 3-Amino-1,2,4-Triazole. *Agricultural and Food Chemistry*, 9, 6, 466-467.
- Hornsby A. G., Wauchope R. D. et Herner E. H. (1996) *Pesticides properties in the environment*. Springer Verlag New York, Inc., 227 p., Appendix B 47.
- Houot S., Topp E., Yassir A. et Soulas G. (2000) Dependence of accelerated degradation of atrazine on soil pH in French and Canadian soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 32, 615 – 625.

- Jarczyk H.J. (1977). Laboratory studies on the leaching behaviour of amitrole in clayed-schistose shell lime from jagsttal in Baden-Württemberg. *Pflanzenschutz Nachrichten*, 30, 98 – 117.
- Jeanroy E. (1983). *Diagnostic des formes du fer dans les pédogénèse tempérées – Evaluation par les réactifs chimiques d'extraction et apports de la spectrométrie Mossbauer*. Thèse de doctorat, Université de Nancy I, 168 p.
- Jensen-Korte U., Anderson C., Spiteller M. (1987) Photodegradation of pesticides in the presence of humic substances. *The Science of Total Environment*, 62, 335 – 340.
- Jung F., Székacs A., Li Q. et Hammock B.D. (1991) Immunochemical approach of the detection of aminotriazole using selective amino group protection by chromophores. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 39, 129-136.
- Juste C. (1970) Action toxique des oligo-éléments. *Annales Agronomiques*, 21, 549 - 571.
- Juste C. et Robert M. (2000) Les apports et les sources de contaminants en traces. *Compte rendu de l'académie d'agriculture de France*, 86, 3, 13 – 24.
- Kaufmann D.D., Plimmer J.R., Kearney P.C., Blake J., et Guardia F.S. (1968) Chemical versus microbial decomposition of amitrole in soil. *Weed Science*, 13, 266 - 272.
- Kessler J., Chaumbraud A. (1990) *Météo de la France, tous les climats localité par localité*. Editions J.C. Lattès.
- Khan S. U. (1980a) Determining the role of humic substances in the fate of pesticides in the environment. *Journal of Environmental Science Health*, B17, 737 – 749.
- Khan S. U. (1980b) Plant uptake of unextractable (bound) residues from an organic soil treated with prometryn. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 28, 1096 – 1098.
- Khan S.U. et Ivarson K. C. (1981) Microbial release of unextracted (bound) residues from an organic soil treated with prometryn. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 29, 126 – 132.
- King L. M. (1988) Retention of metals by several soils of the southeastern United States. *Journal of Environmental Quality*, 17, 2, 239 – 246.
- Klauss U., Oesterreich T., Volk M. et Spiteller M. (1998) Interaction of aquatic dissolved organic matter (DOM) with amitrole : the nature of the bound residues. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 26, 311 – 317.
- Koskinen W. C. et Harper S. S. (1990). The retention process: Mechanisms. In : “Pesticide in the soil environment: Processes, impacts and modelling”, *Soil Science Society of America, Book serie no 2, Ed. H. H. Cheng, Madison, Wisconsin, 51 - 73.*
- Kossura C., *Les sols viticoles du département de l'Aube*. Chambre d'agriculture de l'Aube, 44 p.
- Krajewski K. J., Lukasiewicz A. et Wazny J. (1998). A new preservative based polymerized of aminotriazole with copper acetate. *The international research group on wood preservation, 29<sup>th</sup> annual meeting, Maastrichts, Netherlands, June 1998, 1 – 10.*
- Kräutler O. et Dorn E. (1995) HPLC-bestimmung von amitrol in wasser. *Ernährung/Nutrition*, 19, 2, 64 - 66.

- Krölller E. (1966) Anwendung und Eigenschaften, des 3-Amino-1,2,4-triazols im Hinblick auf seine Rückstände in Lebensmitteln. *Residue Reviews*, 12, 162 – 192.
- Lagas P., Verdam B., Loch J. P. G. (1989). Threat to groundwater quality by pesticides in the Netherlands. *Groundwater management: Quantity and Quality*, proceedings of the Benidorm symposium, October, 1989, IAHS Publ. n° 188, 171 - 180.
- Lamy I. (1986) *Complexation dans les systèmes organo-minéraux modèles et naturels, étude comparative des interactions cuivre II – ligand monomères et cuivre II – polymères*. Thèse de doctorat de l'Université de Lyon I, 180 p.
- Lenarcik B., Kurdziel K. et Gabryszewski M. (1980) Stability and structure of transition metal complexes with azoles in aqueous solution : complexing behaviour of 1,2,4-triazole, 3-amino-1,2,4-triazole and 4-amino-1,2,4-triazole. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 42, 587-592.
- Leneuf N., Lautel R., Rat P., (1984) Bourgogne-Beaujolais dans *Terroirs et Vins de France, Itinéraires œnologiques et géologiques*, Charles Pommerol, Ed. du BRGM 343 p.
- Li G. C. et Felbeck Jr (1972) The mechanism of adsorption of atrazine by humic acid from a muck soil. *Soil Science*, 113, 140 – 148.
- Lindsay, W. L. (1979) *Chemical equilibria in soils*. John Wiley and sons, Inc. New-York, 449 p.
- Lochtman J., Gernikeites T. et Hüskes R. (1991) Bestimmung von amitrol und asulam mittels HPLC. *Vom Wasser*, 77, 111-118.
- Loiseau L., Barriuso E., Zegouagh Y., Largeau C., Mariotti A. (2000) Release of the atrazine non-extractable (bound) residues of two soils using degradative techniques. *Agronomie*, 20, 513 – 524.
- Løkke H. (1980) Determination of amitrole by ion-pair high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography*, 200, 234 - 237.
- Lukasiewicz A., Walis L, (1997) Organic fibres impregnated with polymerized aminotriazole complexes with transitions metals. *Materials Letter*, 30, 249 – 251.
- Lukasiewicz A., Walis L, Rowinska L. and Panasiewicz J. (1999). Polyamide fibres modified with new polymerized aminotriazoles complexes with magnesium acetate and other metals. *Materials Letter*, 38, 108 - 111.
- Lukasiewicz A., Walis L., Michalik J., et Sadlo J. (1996) New surface layer materials from polymerized complexes of aminotriazoles with transition metals. *Materials Letter*, 29, 149 – 153.
- Mac Laren R. G. et Crawford, D. V. (1973) Studies on soil copper - I. The fractionation of copper in soils. *Journal of Soil Science*, 24, 172 – 181.
- Mac Rae I. C. et Alexander M. (1965) Microbial degradation of selected herbicides in soil. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 13, 72 – 76.
- Macaire J.J., (1984) Pays de Loire dans *Terroirs et Vins de France, Itinéraires œnologiques et géologiques*. Charles Pommerol, Ed du BRGM, 343 p.

- Maqueda C., Morillo E, Carrillo M. et Marin M. (1999) Enhancement of Cu adsorption on soils in presence of amitrole. *Proc 5<sup>th</sup> Intern. Conf. On The Biogeochemistry of Trace Elements*, Vienna, 1046 – 1047.
- Maqueda C., Morillo E. et Pérez Rodriguez J. L. (1989) Interaction in aqueous solution of certain pesticides with fulvic acids from a spodosol soil. *Soil Science*, 148, 336 – 345.
- Martin C., Vega D., Bastide J. et Davet P. (1990). Enhanced degradation of iprodione in soil after repeated treatments for controlling *Sclerotinia minor*. *Plant Soil*, 127, 140 – 142.
- Mériaux S., Chrétien J., Vermi P., Leneuf N. (1981) La Côte viticole, ses sols et ses crus. *Bull. sci. Bourg.*, 1981, 34, 17 - 40.
- Meyer A. et Henze G. (1994) HPLC with amperometric detection for the determination of pesticides of high polarity : quantification of amitrole. *Fresenius's Journal of Analytical Chemistry*, 349, 650-653.
- Morillo E., Pérez-rodriguez J. L. et Maqueda C. (1991) Mechanisms of interaction between montmorillonite and 3-aminotriazole. *Clay Minerals*, 26, 269 – 279.
- Morillo E., Undabeytia C., Maqueda C. et Ramos A. (2000) Glyphosate adsorption on soils of different characteristics. *Chemosphere*, 40, 103 – 107.
- Morlat R. (1989). Le Terroir viticole : contribution à l'étude de sa caractérisation et de son influence sur les vins ; application aux vignobles rouges de la Moyenne Vallée de la Loire. *Thèse de doctorat d'état, Bordeaux II*, 289 p.
- Mortvedt J. J., Giordano P. M. et Lindsay W. L. (1972) Micronutrients in agriculture. *Soil Science Society of America, Inc., Madisson, Wisconsin*, 666 p.
- Msaky J. J. (1987) *Adsorption et désorption du cuivre et du zinc dans les sols*. Thèse de doctorat de l'université de Paris VI, 127 p.
- Nair D. R. et Schnoor J. L. (1994) Effect of soil conditions on model parameters and atrazine mineralization rates. *Water Research*, 28, 1199 – 1205.
- Najer A., Parnowska W. et Lukasiewicz A. (1997). New polymerized complexes of amino-triazoles with transition metals as potential fungicidal drugs. *Acta Poloniae Pharmaceutica – Drug Research*, 54, 203 – 205.
- Nearpass D. C. (1970) Exchange adsorption of 3-amino-1,2,4-triazole by montmorillonite. *Soil Science*, 109, 77 – 84.
- Nearpass D.C. (1969) Exchange adsorption of 3-amino-1,2,4-triazole by an organic soil. *Soil Science Society of America Proceedings*, 33, 524 - 528.
- Nicholls P. H. et Evans A. A. (1991) Sorption of ionisable organic compounds by field soils. Part 2: Cations, bases and zwitterions. *Pesticide Science* 33, 331 – 345.
- Nikolic N. (1999). *Conséquences de la présence de métaux sur le comportement dans les sols de l'amitrole, herbicide utilisé en sol de vignoble*. DEA, INA PG, Paris VI, ENS, 48 p.
- Obrigawitch T., Wilson R. G., Martin A. R. et Roeth F. W. (1982) The influence of temperature, moisture, and prior EPTC application on the degradation of EPTC in soils. *Weed Science*, 30, 175 – 181.

- OCDE/OECD (2000) *Lignes directrices de l'OCDE pour les essais de produits chimiques. Adsorption/désorption selon une méthode d'équilibres successifs*. N°106, adoptée 21 janvier 2000, 51 p.
- Oesterreich T., Klaus U., Volk M., Neidhart B. et Spiteller M. (1999) Environmental fate of amitrole: influence of dissolved organic matter. *Chemosphere*, 38, 379 – 392.
- Pachinger A. Eisner E. Begutter H. et Klus H. (1992) A simple method for the determination of amitrole in drinking and ground water. *Fresenius's Journal of Analytical Chemistry*, 342, 413-415.
- Patil S. G. Nicholls P. H., Chamberlain K. Briggs G. G. et Bromilow R. H. (1988) Degradation rates in soil of 1-benzyltriazoles and triazoles fungicides. *Pesticide Science*, 22, 333 – 342.
- Perez-Rodriguez J.L., Morillo E., Maqueda C., Alkylammonium-cationic pesticides interchange in clay minerals in *Methodological aspects of the study of pesticide behaviour in soil*, Ed. P. Jamet, INRA, 169 – 174.
- Pichon V. et Hennion M.C (1993) Comparison of on-line enrichment based on ion-pair and cation-exchange liquid chromatography for the trace-level determination of 3-amino-1,2,4-triazole (aminotriazole) in water. *Analytica Chimica Acta*, 284, 317 - 326.
- Plimmer J. R., Kearney P. C., Kaufmann D. D., Guardia F. S. (1967) Amitrole decomposition in free radical-generating systems and by soils. *J. Agr. Food Chem.*, 15, 996 – 999.
- Pons N. et Barriuso E. (1998) Fate of metsulfuron-methyl in soils in relation to pedo-climatic conditions. *Pesticide Science* 53, 311 – 323.
- Potts K.T (1961) The Chemistry of 1,2,4-triazoles. *Chem. Rev.*, 61, 87 – 127.
- Pribyl J., Herzel F. et Schmidt G. (1978) Beitrag zur rückstandsanalytik des aminotriazols. *Fresenius's Journal of Analytical Chemistry*, 289, 81-85.
- Riepma P. (1962) Preliminary observations on the breakdown of 3-amino-1,2,4-triazole in soil. *Weed Research*, 2, 41 - 50.
- Roberts T. R., Klein G. G., Still P. C., Kearney N., Drescher J., Desmoras H. O. Esser N., Aharonson J. W., Vonk J. W. (1984) Non-extractable pesticide residues in soils and plants. *Pure Applied Chemistry*, 56, 945 – 956.
- Russel J.D., Cruz M.I., White J.L. (1968) The adsorption of 3-aminotriazole by montmorillonite. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 16, 21 - 24.
- Schiavon M. (1980) *Contribution à l'étude du mouvement et de la dégradation de l'atrazine dans deux sols agricoles drainés : interactions matière organique – herbicide*. Thèse de Doctorat d'état, Université de Nancy – INPL, 193 p.
- Schiavon M. et Soulas G. (1986) *Etude de la contamination des eaux de drainage et de la matière organique du sol par l'atrazine et ses dérivés de dégradation*, Ministère de l'Environnement, Convention 81398.
- Schiavon M., Babut M. et Portal J.-M. (1992) Contamination des eaux de drainage par les produits phytosanitaires. *Comptes rendus du XXII congrès du Groupe français des Pesticides*, Dijon, 211 – 215.

- Schiavon M., Barriuso E., Portal J. M., Andreux F., Bastide J., Coste C. et Millet A. (1990). Etude du devenir de deux substances organiques utilisées dans les sols, l'une massivement (l'atrazine) et l'autre à l'état de trace (le metsulfuron-méthyl), à l'aide de molécules marquées au  $^{14}\text{C}$ . *Rapport SRETIE/MERE n°7219*, 75 p.
- Schiavon M., Jacquin F. et Goussault C. (1977) Blocage des molécules s-triaziniques par la matière organique. *Soil Organic Matter Studies*, I.A.E.A., II, 327 – 332.
- Schneider I. (1989) Aufnahme und metabolisierung von amitrol durch blätter von *Nicotiana plumbaginifolia*-Regeneratpflanzen, die auf amitroltoleranz selektiert wurden. *Biochem. Physiol. Pflanzen*, 185, 423-428.
- Scow K. M (1993) Effect of sorption-desorption and diffusion processes on the kinetics of biodegradation of organic chemicals in soil. *Proceedings of the symposium "Sorption and degradation of pesticides and organic chemicals in soil"*, Soil Science Society of America, Special publication no 32, 73 – 114.
- Senesi N. (1988) The role of humic substances in the behaviour of pesticides in soil : interactions involving free radical species. in *Methodological aspects of the study of pesticide behaviour in soil*, Ed. P. Jamet, INRA, 101 – 109.
- Senesi N., Padovano G., Loffredo E. et Testini C. (1986) Interactions of amitrole, alachlor and cycloate with humic acids. *Proceedings of the 2<sup>nd</sup> international conference of environmental contamination*, CEP Cons., Edinburgh, U.K., 169 – 171.
- Sigg L., Stumm W., et Behra P. (1992) *Chimie des milieux aquatiques, chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*. Ed. Masson, 391 p.
- Simon L., Spitteller M., Haisch A. et Wallnöfer P. R. (1992). Influence of soil properties on the degradation of the nematicide fenamiphos. *Soil Biology and Biochemistry*, 24, 8, 769 - 773.
- Skoop J., (1986) Analysis of time-dependent chemical processes in soils. *Journal of Environmental Quality*, 15, 205 - 213
- Soulas G. (1990) *Dégradation biologique d'un herbicide : l'acide 2,4-dichlorophanoxyacétique (2,4-D) dans le sol, aspects cinétiques*. Thèse de doctorat d'état, Institut National Polytechnique de Lorraine – Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Agro-alimentaires, 177 p.
- Soulier J., Farines M. et Vicens G. (1978) Application d'une nouvelle méthode de dosage de l'aminotriazole à l'analyse de cet herbicide dans les sols, les feuilles, les moûts et les vins. *Bulletin Techniques des Pyrénées Orientales*, 87, 91-102.
- Soulier J., Farines M. et Vicens G. (1980) Microanalysis of aminotriazole by high performance liquid chromatography. *Analytical techniques in environmental chemistry : aminotriazole*. Ed Albaiges J., 203-209.
- Sparks D. L. (1989) Kinetics of soil chemical processes. *Academic press Inc., London*, 210 p.
- Starova G.L., Frank-Kamenetskaya O.V., Makarskil V.V., Lopyrev V.A., (1978) Crystal and molecular structure of 5-amino-1-hydrogen-1,2,4-triazole. *Sov. Phys. Crystallogr.*, 23, 478 – 479.
- Stengel P. et Gelin S. (1998) Sol : interface fragile. *Ed. INRA*, 213 p.

- Stevenson F.J. (1982), Organic matter reactions involving pesticides. *In Humus chemistry*. J Wiley, Ed, New York, p 464.
- Storherr R.W. et Burke J. (1961) Determination of 3-Amino-1,2,4-triazole in crops. *Journal of the A.O.A.C.* 44, 196 - 199.
- Storherr R.W. et Onley J. (1962) Cleanup and separation of 3-Amino-1,2,4-triazole and metabolites from vegetable crops. *Journal of the A.O.A.C.*, 45, 382-387.
- Sund K.A. (1956) Residual activity of 3-amino-1,2,4-triazole in soils. *Agricultural and Food Chemistry*, 4, 57 - 60.
- Ternes W. et Rüssel-Sinn H.A. (1987) Determination of 3-Amino-1,2,4-Triazole (amitrole) in tissues with electrochemical detection by ion-pair high-performance liquid chromatography. *Fresenius's Journal of Analytical Chemistry*, 326, 757 - 759.
- Van der Poll J.M., Vink M. et Quirijns J.K. (1988) Capillary gas chromatography determination of amitrole in water with alkali flame ionization. *Chromatographia*, 25, 511 - 514.
- Van der Poll J.M., Vink M. et Quirijns J.K. (1990) Determination of amitrole in plant tissues and sandy soils by capillary gas chromatography with alkali flame ionization. *Chromatographia*, 30, 155-158.
- Van Leuween C. (1989) *Carte des sols du vignoble de Saint-Emillion*. Syndicat viticole de Saint Emillion, 92 p.
- Van Leuween C. (1987). *Etude des sols et de leur répartition dans la région viticole du Libournais*. Rapport de DEA en œnologie-ampélogie. Université de Bordeaux II.
- Van Leuween C. (1991). *Le vignoble de Saint-Emillion : Répartition des sols et fonctionnement hydrique ; incidences sur le comportement de la vigne, et la maturation du raisin*. Thèse de doctorat, Bordeaux II.
- Vaudour E. (1997). *Analyse spatiale et caractérisation des terroirs du bassins viticole de Nyons-Valréas (AOC Côtes du Rhône)*. Rapport de DEA de Science du sol, Nancy I - INA P-G – ENSAM - ENSAR, 34 p.
- Vaudour E., Girard M. C., Bremond L. M., Lurton L. (1998). Caractérisation spatiale des terroirs et constitution des raisins en A.O.C. Côtes-du-Rhône méridionales (Bassin de Nyons-Valréas). *Journal International de la Science du la Vigne et du Vin*, 32, 169 – 182.
- Walker A. (1987) Evaluation of a simulation model for prediction of herbicide movement and persistence in soil. *Weed Research*, 27, 143 – 152.
- Walker A. et Jurado-Exposito M. (1998) Adsorption of isoproturon, diuron and metsulfuron-methyl in two soils at high soil:solution ratios. *Weed Research*, 38, 229 – 238.
- Wauchope R. D. Buttler T. M., Hornsby A. G., Augustijn – Beckers P. W. et Burt J. P. (1992) The SCS/ARS/CES pesticides properties databas foe environmental decision making. *Rev. Env. Contam. Toxicol.*, 123, 1 – 155.
- Weber J. B. (1970) Adsorption of s-Triazines by Montmorillonite as a function of pH and molecular Structure. *Soil Science Society of America Proceedings*, 34, 401 – 404.

- Weber J. B., Bet J. A., Gonese J. U. (1993) Bioavailability and bioactivity of sorbed organic chemicals. *Proceedings of the symposium "Sorption and degradation of pesticides and organic chemicals in soil"*, Soil Science Society of America, Special publication no 32, 154 – 196.
- Wechsler K., Rombourg M., Exinger A. et Breuzin C. (1994) Analyse de pesticides a structure triazolique par electrophorese capillaire : possibilités et limites de la méthode. *Ann. Fals. Exp. Chim.*, 87, 924, 23-34.
- Wolf D. C., Dao T. H., Scott H. D. et Lavy T. L. (1989) Influence of sterilisation method on selected soil microbiological, physical and chemical properties. *Journal of Environmental Quality*, 18, 39 – 44.
- Wolfe N. L., Mingelgrin U., Miller G. C. (1990) Abiotic transformations in water sediments and soil. In : *"Pesticide in the soil environment: Processes, impacts and modelling"*, Soil Science Society of America, Book serie no 2, Ed. H. H. Cheng, Madison, Wisconsin, 103 – 168.
- Zandwordt R. et al. (1981) The disappearance of aminotriazole from some railway beds in the Netherlands - *Medec. Fac. Landbouwwet, Rijksuniv. Gent*, 46, 271 – 280.

## **Annexes**

**Annexe 1 : Propriétés physico-chimiques des 57 sols viticoles échantillonnés**

**Annexe 2 : Purification du  $^{14}\text{C}$ -amitrole**

**Annexe 3 : Calcul de l'écart-type du coefficient de partage instantané,  $K_{d_0}$ ,  
de l'amitrole dans les sols**

**Annexe 4 : Méthode de comparaison de deux droites de régression selon  
Aivazian (1970), adaptée par Coquet (1995)**

**Annexe 5 : Propriétés physico-chimiques des 8 sols échantillonnés pour  
l'étude de la dégradation et de la stabilisation de l'amitrole**

**Annexe 6 : Test de stérilité des sols irradiés aux rayons  $\gamma$  : dénombrement  
de la microflore bactérienne**

**Annexe 1 : Propriétés physico-chimiques des 57 sols viticoles échantillonnés**

	*Argiles	*Limons	*Sables	Huméf	Corg	N kjed	CaCO <sub>3</sub>	C / N	pH eau	pH KCl	CBC Metson	Cu total	EDTA				CBC	Ca	Mg	K	Na	Al Co	Mn Co	S/T	Al	Fe	Al T	Fe T	Fe ox	Al ox					
													Cu EDT	Mn EDT	Zn EDT	Fe EDT															Cobalthexamine				
<b>BG 1</b>	312	244	10	316	9,4	0,77	422	12	8,5	7,8	12,3	34,2	13,1	8,7	4,7	18,6	18,1	15,97	0,72	0,52	0,04	< 0,02	< 0,005	95	0,83	0,75	1,07	12,3	11,55	0,24					
2	250	282	27	228	17,5	1,55	429	11	8,2	7,6	14,8	177,2	71,1	13,1	8,1	12,5	20,9	19,94	1,22	1,33	0,06	< 0,02	< 0,005	SAT	1,36	1,24	1,45	14,9	13,66	0,09					
3	495	360	76	297	16,6	1,58	66	11	8,2	7,3	24,7	170,1	53	7,3	5,8	10,7	31,1	29,07	1,32	1,14	0,03	0,03	< 0,005	SAT	2,32	2,11	3,08	24,9	22,79	0,76					
4	433	375	80	271	12,9	1,33	107	10	8,3	7,4	22	126,1	35,5	7	5,3	11,2	28,5	27,76	1,18	0,88	0,04	< 0,02	< 0,005	SAT	1,78	2,01	2,4	19,3	17,29	0,62					
5	170	265	152	198	11,2	1,05	406	11	8,3	7,8	8,7	119,4	62	4,5	7	9,8	13,2	12,28	0,92	0,59	0,02	< 0,02	< 0,005	SAT	0,71	0,6	0,9	10,9	10,3	0,19					
6	271	327	37	232	17,4	1,73	356	10	8,2	7,6	16	210,4	98,6	8,1	14,2	9	23,4	22,78	1,17	0,88	0,02	0,02	< 0,005	SAT	1,51	1,32	1,56	16,9	15,58	0,05					
7	412	445	59	287	20,9	1,98	81	11	8	7,5	23,3	317,6	132,4	12,9	12,9	14,8	29,2	26,74	2,33	1,58	0,04	0,02	< 0,005	SAT	2,04	2,23	2,45	26,2	23,97	0,41					
8	310	379	107	274	20,1	1,78	197	11	8,2	7,5	19,2	324,5	131,9	9,8	16,1	9,1	25,4	22,86	2,12	1,62	0,03	0,02	< 0,005	SAT	1,47	1,73	1,77	16,2	14,47	0,3					
<b>AL 1</b>	193	513	201	222	12,1	1,14	92	11	8,2	7,7	11,2	62,1	24,9	15,5	7,8	7,5	15,8	13,33	1,26	1,14	0,02	< 0,02	< 0,005	99,7	0,72	1,11	0,83	8,05	6,94	0,11					
2	126	377	496	156	11,4	1,05	< 1	11	5,6	4,5	7,9	149,3	79,1	26,2	10	150,6	6,7	4,73	0,77	0,6	0,02	0,15	0,026	91	0,75	1,87	0,91	5,67	3,8	0,16					
3	450	233	270	342	33,6	3,63	46	9	7,9	7,3	23,6	236,9	90,9	24,5	13,8	41,7	30,3	28,34	2,36	1,01	0,04	< 0,02	< 0,005	SAT	0,87	3,56	1,28	19,6	16,04	0,41					
4	555	309	92	324	22,1	2,27	43	10	8,2	7,4	22,6	417,8	176,7	19,2	8,4	18,8	28,1	26,07	1,68	1,13	0,03	< 0,02	< 0,005	SAT	1,09	3,5	1,69	25,9	22,4	0,6					
5	34	71	892	132	20,4	1,77	3	12	7,3	6,6	11	193,1	58,3	20,4	15,2	88,2	12,7	8,24	2,97	0,84	0,02	< 0,02	< 0,005	95	0,83	2,42	0,81	5,06	2,64	0,001					
6	304	313	172	265	28,3	2,74	205	10	8	7,5	18,6	91	75,8	14,2	12	14,6	23,6	21,6	1,03	1,98	0,02	< 0,02	< 0,005	SAT	1,02	1,6	1,32	16,8	15,2	0,3					
7	317	312	169	232	16,7	1,64	197	10	8,1	7,6	15,4	193,9	76,3	9,6	14,2	11,7	20,3	19,62	0,68	1,09	0,03	< 0,02	< 0,005	SAT	1,09	1,56	1,27	16,1	14,54	0,18					
<b>VL 1</b>	27	74	898	62	5,3	0,47	< 1	11	7,4	6,8	3,3	34,8	30,1	12,1	9,6	35,3	4,9	3,66	0,81	0,2	0,02	< 0,02	< 0,005	SAT	0,45	0,76	0,43	1,24	0,48	0,001					
2	51	110	833	73	7,7	0,75	7	10	8	7,4	4,4	41,3	26,1	21,2	11,9	25,3	6,6	5,86	0,3	0,37	0,02	< 0,02	< 0,005	99	0,43	0,5	0,45	1,8	1,3	0,02					
3	187	119	521	188	9,3	0,9	171	10	8,3	7,6	11,3	102,8	39,8	4,2	5,5	10,3	15,1	13,46	0,69	0,81	0,03	0,02	< 0,005	99	0,77	1,11	0,68	4,67	3,56	0,001					
4	224	400	338	231	15,1	1,62	38	9	8,1	7,3	15	44,8	18,5	5,7	5,3	14,3	19	17,19	1,13	0,91	0,05	< 0,02	< 0,005	SAT	0,9	1,37	0,91	6,46	5,09	0,001					
5	156	273	570	180	9,8	1,09	< 1	9	6,3	5,3	7,9	82	30,8	54,3	4,3	66,2	8	5,35	1,26	0,54	0,05	0,03	0,028	90	0,79	3,2	1,43	28,3	25,1	0,64					
6	162	437	399	206	12,8	1,42	2	9	6,8	6	8,4	120	54,4	33,4	4	71,1	8,9	6,28	1,23	1	0,04	< 0,02	0,007	96	0,85	2,93	1,42	13,7	10,77	0,57					
7	179	440	379	185	10,4	0,98	2	11	7,2	6,5	11	72,4	34,7	43,6	2,3	137,2	12,6	8,87	2,3	0,96	0,05	< 0,02	< 0,005	97	0,64	3,01	0,93	9,94	6,93	0,29					
<b>BD 1</b>	201	154	132	253	18,7	2,06	502	9	8,1	7,8	13,2	375,3	181,1	11,8	19,7	5,7	18,3	17,61	0,66	0,77	0,05	0,02	< 0,005	SAT	0,51	0,61	0,67	5,75	5,14	0,16					
2	155	180	331	222	24,4	2,33	327	10	8,1	7,5	14,8	995,7	537,3	19,2	25,1	5,9	20,4	19,41	0,68	1,16	0,05	< 0,02	< 0,005	SAT	1,12	1,77	1,18	7,16	5,39	0,06					
3	54	191	753	86	13,4	0,85	2	16	7	6,2	6,6	318,2	220,9	27,6	26,7	60,4	6	5,09	1,08	0,25	0,03	< 0,02	0,02	SAT	1,43	1,66	1,52	4,9	3,24	0,09					
4	156	243	599	142	13,1	0,86	2	15	7,4	6,5	9,8	290,4	151,8	41,7	12,7	103,1	9,3	7,22	2,51	0,52	0,08	< 0,02	0,02	SAT	1,54	1,82	1,69	7,67	5,85	0,15					
5	47	135	816	74	11,6	0,88	2	13	6,9	6	5,2	150,7	86,9	6,3	8,6	70,4	4,4	3,93	0,84	0,2	0,02	0,03	0,01	SAT	1,27	0,97	1,44	2,56	1,59	0,17					
6	150	514	334	240	13,7	1,4	2	10	6,5	5,4	13,6	104	52,1	57,5	6,5	103,9	13,1	10,37	2,2	0,5	0,06	0,02	0,03	SAT	0,92	3,65	1,06	11,8	8,15	0,14					
7	270	415	312	223	12,9	1,18	3	11	7,6	6,7	18,9	292,7	120,6	13,6	9	43,6	19,7	17,46	1,41	1,06	0,06	0,02	< 0,005	SAT	1	2,31	1,48	11,2	8,89	0,48					
8	100	491	407	140	7,8	0,69	2	11	6,1	5	4,8	99,7	52,1	10,3	4,4	175,6	3,7	3,53	0,43	0,14	0,07	0,03	0,02	SAT	0,34	1,86	0,69	5,34	3,48	0,35					
9	68	113	810	72	11,5	0,96	9	12	7,9	7,5	5,8	169,4	113,5	24	13,7	48,6	8,4	9	0,42	0,44	0,05	< 0,02	< 0,005	SAT	0,41	1,45	0,48	3,61	2,16	0,07					
<b>LC 1</b>	94	339	563	143	19	1,72	4	11	7,1	6,8	9,2	192	120,9	65,7	11,4	48,4	10,4	7,11	2,68	1,84	0,3	< 0,02	0,011	SAT	0,42	0,91	0,82	7,26	6,35	0,4					
2	180	168	573	148	12,8	1,27	78	10	8,2	7,5	14,9	34,4	13,2	7,4	2,4	4,7	19,4	18,86	0,82	0,49	0,05	< 0,02	< 0,005	SAT	0,71	0,58	0,76	5,87	5,29	0,05					
3	137	411	449	212	14,9	1,57	3	9	7,6	6,6	10,6	151,5	41,8	47,5	1,3	25,2	11,9	10,2	0,91	0,19	0,12	< 0,02	< 0,005	96	0,55	1,05	1,32	16,4	15,35	0,77					
4	145	287	567	104	4,7	0,45	< 1	10	4,7	3,7	5,8	150,9	53,3	8,7	0,9	117,4	3,3	0,75	0,28	0,22	0,05	1,4	0,028	39	1	1,37	2,08	13,4	12,03	1,08					
5	98	212	331	140	5,7	0,55	357	10	8,5	8,2	5,6	58,4	22,9	8,3	1,7	13,9	7,8	7,04	0,77	0,31	0,06	< 0,02	< 0,005	SAT	0,21	1,16	0,27	4,08	2,92	0,06					
6	312	442	22	240	8,6	1,02	217	8	8,6	7,9	12,3	148,7	41,1	13,5	1,5	12,7	17,1	13,76	2,49	0,51	0,56	0,04	< 0,005	SAT	0,56	1,16	1,04	14,3	13,14	0,48					
7	105	201	693	108	7,2	0,47	< 1	15	6,2	5	5,6	33,2	14,4	50,5	2,4	35,5	4,7	2,81	0,4	0,54	0,04	0,19	0,03	80,6	0,57	1,28	1,27	14,2	12,92	0,7					
8	292	346	343	177	7,1	0,97	19	7	8,4	7,6	11,5	72,3	20,6	6,4	1,4	14,8	14	12,67	0,47	0,86	0,04	0,06	< 0,005	SAT	0,59	0,76	1,7	16,8	16,04	1,11					
9	71	318	610	151	11,2	1,02	< 1	11	4,8	3,4	9,2	137,1	25,3	4,9	< 0,5	64,6	3,8	1,09	0,28	0,21	0,08	1,64	0,014	44	1	1,31	2,25	22,7	21,39	1,25					

Annexe 1 : Propriétés physico-chimiques des 57 sols viticoles échantillonnés (1/2)

	*Argiles	*Limons	*Sables	Huméq	Corg	N kjel	CaCO <sub>3</sub>	C / N	pH eau	pH KCl	CEC Metson	Cu total	EDTA				CEC	Ca	Mg	K	Na	Al Co	Mn Co	S/T	Al	Fe	Al T	Fe T	Fe ox	Al ox						
													Cu EDT	Mn EDT	Zn EDT	Fe EDT															Cobalthexamine					
													Tamm																		Mehra-Jackson		Oxydes			
BJ 1	133	470	394	238	10,7	1,12	< 1	10	6,1	4,1	16,6	237,2	88,7	4,1	4,9	34,7	28,7	22,8	5,34	0,6	0,09	0,09	0,013	SAT	1,24	2,84	2,05	18,2	15,36	0,81						
2	49	109	840	112	6,8	0,63	2	11	6,4	5,1	8,1	180,8	97,3	13,2	13,4	50,7	8,5	5,84	1,36	0,75	0,03	0,06	< 0,005	94	0,78	1,62	1,02	9,16	7,54	0,24						
3	91	551	357	152	4,2	0,45	< 1	9	5,7	4,8	5,1	87,6	43,7	56,6	4,3	62,4	4,9	3,1	0,68	0,47	0,02	0,1	0,028	87	0,48	1,86	0,8	6,63	4,77	0,32						
CR 1	99	258	642	93	7,5	0,6	< 1	13	5,1	4,1	4	55,1	26,6	135,5	15	56,3	3,8	2,05	0,34	0,38	0,03	0,35	0,16	74	0,43	0,59	0,91	6,62	6,03	0,48						
2	495	272	231	258	1,9	0,33	2	6	5,4	3,9	18,4	28,8	1	16,1	< 0,5	12,7	26,3	22,56	3,42	0,22	0,11	0,44	0,033	SAT	1,15	1,06	3,83	30,9	29,84	2,68						
3	233	302	369	185	11,6	1,13	94	10	8,2	7,6	11,3	131,1	46,2	8,7	27,2	14,4	16,7	15,54	0,73	0,48	0,05	< 0,005	SAT	0,9	1,21	1,11	8,63	7,42	0,21							
4	233	262	418	166	9,4	1,03	85	9	8,4	7,8	8,8	132,5	45,6	8,6	3,9	6,6	12,7	10,68	1,11	1,09	0,03	0,06	< 0,005	SAT	0,81	0,68	1	9,08	8,4	0,19						
5	75	132	612	105	7,6	0,77	179	10	8,3	8	4,4	19,8	6,7	8,2	2	5,4	8	7,7	0,28	0,5	0,03	0,04	< 0,005	SAT	0,45	0,41	0,63	6,61	6,2	0,18						
CM 1	222	100	619	204	10,9	1,12	58	10	8,1	7,5	12,8	67,2	27,2	5	7	8,7	16,9	14,02	1,82	0,94	0,03	0,05	< 0,005	99,5	0,8	0,89	0,75	4,57	3,68	0,001						
2	360	243	174	304	32,4	2,95	215	11	8	7,4	22,1	235	92,5	11,7	18,9	12,1	31,4	29,64	1,08	1,45	0,05	0,04	< 0,005	SAT	1,16	2,97	1,21	13,7	10,73	0,05						
3	269	96	41	311	27,5	2,49	575	11	8,1	7,7	18,3	43,2	15,3	10,6	29,7	8,1	27,2	27,29	1,04	1,03	0,09	0,02	< 0,005	SAT	1,14	1,62	0,86	8,12	6,5	0,001						
CA 1	370	269	13	290	25,6	2,63	337	10	8	7,5	18,5	204,4	96,3	12,5	26,6	13,2	25,4	22,79	2,25	1,81	0,07	0,03	< 0,005	SAT	1,74	1,38	1,89	13,9	12,52	0,15						
2	355	614	22	313	34,4	2,48	9	14	7,3	6,8	23,8	150,2	73,1	17,5	41	37,9	27,2	23,79	2,56	2,06	0,05	0,05	< 0,005	SAT	2,08	3,16	2,76	19,3	16,14	0,68						
3	261	146	36	312	40,2	3,74	527	11	7,4	7,1	15,9	177,9	71,5	5,6	55,7	19,5	23,6	22,62	1,57	1,28	0,04	< 0,02	< 0,005	SAT	1,13	1,66	1,24	9,08	7,42	0,11						
4	255	143	38	315	40,1	3,62	547	11	7,3	7	17,8	209,8	92,6	9,3	71,8	18,6	25	23,5	1,92	1,44	0,06	0,03	< 0,005	SAT	1,08	1,58	1,29	9,56	7,98	0,21						
5	476	304	122	348	33,9	3,11	93	11	8	7,3	25,6	181,2	79,4	9,9	9,6	20,6	34,8	33,11	0,91	0,63	0,05	0,03	< 0,005	SAT	1,59	3,57	2,5	24,7	21,13	0,91						
6	481	298	60	332	28,8	2,71	155	11	7,9	7,4	23,9	170,6	66,5	9,1	30,7	16,4	31,8	28,6	1,54	2	0,04	0,07	< 0,005	SAT	2,16	2,4	3,17	24,5	22,1	1,01						
Moy	228,3	282,0	362,8	210,3	15,2	1,4	151,6	12	7,4	6,7	13,3	160,1	73,4	19,6	12,5	36,7	17,0	15,0	1,5	0,8	0,1	0,2	0,0	86,8	1,0	1,6	1,4	12,3	10,6	0,4						
Max	555,0	614,0	898,0	386,0	40,2	3,7	575,0	70	8,6	8,2	25,6	995,7	537,3	135,5	71,8	175,6	34,8	33,1	5,5	2,1	1,3	1,6	0,2	SAT	2,3	3,7	3,8	30,9	29,8	2,7						
Min	27,0	71,0	10,0	62,0	1,8	0,0	< 1	6	4,7	3,7	3,3	14,6	< 1	4,1	< 0,5	4,7	3,3	0,8	0,3	0,1	0,0	< 0,02	< 0,005	39,0	0,2	0,4	0,3	1,2	0,5	0,0						

Annexe 1 : Propriétés physico-chimiques des 57 sols viticoles échantillonnés (2/2)

\*Granulométrie après décarbonatation (g kg<sup>-1</sup>)

Huméq : humidité équivalente déterminée à pH=3 ; Corg: Carbone organique ; N kjel : Azote Kjeldahl  
CEC Metson : Capacité d'Echange Cationique Metson à pH 7,5 ( cmol kg<sup>-1</sup>) ; Cu total: cuivre total (mg kg<sup>-1</sup>)

Cu, Mn, Zn, Fe EDT: cuivre, manganèse, zinc et fer complexable à l'EDTA (mg kg<sup>-1</sup>)

CEC Cobalthexamine : Capacité d'échange cationique à la cobalthexamine à pH du sol (cmol kg<sup>-1</sup>)

Ca, Mg, K, Na, Al, Mn cobalthexamine : cations échangeables à la cobalthexamine (cmol kg<sup>-1</sup>)

S/T : Taux de saturation (%) du complexe d'échange, SAT = complexe saturé

Al et Fe Am : aluminium et fer extraits par la méthode Tamm ("amorphes") (g kg<sup>-1</sup>) ; Al et Fe extraits par la méthode Mehra-Jackson ("libres") (g kg<sup>-1</sup>)

Al et Fe Oxydes : estimé par différence entre formes "libres" et forme "amorphes" g kg<sup>-1</sup>

Moy, Max, Min : Valeurs moyennes, maximales et minimales

## Annexe 2 : Purification du <sup>14</sup>C-amitrole

L'amtrole, marqué au <sup>14</sup>C en position C<sub>3</sub> (Amersham, Burckinghamshire, UK), se présente sous forme d'un solide brun (Tableau 1).

Tableau 1 : Caractéristiques du <sup>14</sup>C-amitrole, d'après Amersham

Activité totale	2,5 mCi
Activité spécifique	228 µCi mg <sup>-1</sup>
Poids moléculaire, à cette activité spécifique	84,7 g mol <sup>-1</sup>
Pureté radiochimique :	
Chromatographie en couche mince de silice (CCM) dans :	
i) butan-1-ol:eau:ammoniac 0,88 (172:18:10)	98% ; 94% *
ii) éthanol:eau:ammoniac 0,88 (80:16:10)	98% ; 87% # ; 86% *
Chromatographie en couche mince sur cellulose dans:	
i) butan-1-ol: pyridine:eau (1:1:1)	98% ; 93 % *

Analyses du 20 janvier 1993 ; # analyse du 17 juin 1997 ; \* analyses de février 1998

La pureté radiochimique a été vérifiée par chromatographie sur couche mince de silice (CCM) et chromatographie liquide haute performance (CLHP) en paire d'ions (protocole détaillé de la CLHP présenté dans le chapitre 4). Les deux modes de séparation sont associés à une détection de radioactivité : en flux continu (Radiomatic, Flo-one, Packard), pour la CLHP ; et par autoradiographie électronique (Instant Imager, Packard) pour la CCM. La pureté radiochimique observée avec ces techniques est reportée dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Pureté radiochimique du <sup>14</sup>C-amitrole

Technique de séparation	Pureté radiochimique (%)
CCM sur silice (épaisseur 0,25 mm, Merck)	
1. éthanol:eau:ammoniac 0,92 (80:16:10)	94,2
2. chloroforme:méthanol (4:1)	86,1
CLHP en paire d'ions	93,3

Dans l'éluant éthanolique, la séparation des produits marqués est incomplète, ce qui aboutit à une surestimation de la pureté du <sup>14</sup>C-amitrole. Dans ces conditions d'élution, la migration de l'amtrole est proche du front de solvant (R<sub>f</sub> = 0,82). Dans le système chloroforme/méthanol, la migration de l'amtrole est plus faible (R<sub>f</sub> = 0,45), et une importante traînée de migration est observée.

Ce deuxième éluant est utilisé pour chromatographier le <sup>14</sup>C-amitrole sur plaques de silice préparatives (10 x 20 cm, épaisseur 1 mm, silice type G 60, pores 6 nm, taille des particules 5 à 17 µm, Alltech) préalablement activées 1 h à 105°C. Le <sup>14</sup>C-amitrole, dissout dans de l'éthanol, est déposé sur les plaques qui sont éluées avec le système de solvant chloroforme:méthanol (4:1). Après élution, la position de l'amtrole est repérée par autoradiographie électronique, la silice est grattée de la plaque et extraite à 3 reprises avec 5 mL d'éthanol, par sonication pendant 5 min et agitation par retournement pendant 2 h. Les extraits sont centrifugés (1950 g, 10 min) et le surnageant est concentré sous vide à l'évaporateur rotatif à 40°C, sans être amené à sec, puis sous courant d'azote. Le stock d'amtrole a été purifié à raison de 50 µg par plaque. Le résidu obtenu est dissous dans un volume connu d'éthanol et chromatographié en CLHP. La pureté finale observée en CLHP est de 98,1 %. La quantité d'amtrole pur est de 6,5 mg, ce qui correspond à un rendement global de purification de 60 %.

### Annexe 3 : Calcul de l'écart-type du coefficient de partage instantané, $Kd_0$ , de l'amtrole dans les sols

Le coefficient de partage instantané de l'amtrole dans les sols,  $Kd_0$ , est estimé à partir des cinétiques de rétention à l'aide du modèle :

$$Q(t) = Q_0 + At^{0.5},$$

où  $Q(t)$  est la quantité d'amtrole retenu dans le sol au temps  $t$ ,  $Q_0$  est la quantité d'amtrole retenu instantanément, et  $A$  est un paramètre empirique.  $Q_0$  et son écart-type sont estimés grâce à une régression linéaire. A partir  $Q_0$ , la concentration d'amtrole en solution est calculée, ce qui permet de calculer  $Kd_0$ , qui est défini comme le rapport entre la concentration d'amtrole dans le sol et sa concentration en solution :

$$Kd_0 = VQ_0 / (VC_i - Q_0M) \quad \text{①}$$

où  $C_i$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) est la concentration initiale en amtrole dans la solution,  $M$  (kg) est la masse de sol sec et  $V$  le volume de la solution. Les deux termes du rapport ne sont pas indépendants il est donc nécessaire, pour déterminer l'écart-type de  $Kd_0$ , utiliser la formule générale :

$$\sigma^2(Kd_0) = \left( \frac{\partial Kd_0}{\partial Q_0} \right)^2 \sigma^2 Q_0$$

La dérivation de l'équation ① par rapport à  $Q_0$ , permet de déduire la formule de  $\sigma Kd_0$  :

$$\sigma Kd_0 = \left( \frac{V^2 C_i}{VC_i - Q_0 M} \right) \times \sigma Q_0$$

## Annexe 4 : Comparaison de deux droites de régressions

(d'après Aivazian, 1970)

On dispose de deux échantillons, numérotés 1 et 2, de tailles  $n_1$  et  $n_2$ . Sur chacun de ces échantillons, on étudie par régression linéaire, la dépendance entre deux variables  $X$  et  $Y$ . On obtient ainsi deux droites d'ajustement :

$$\hat{Y}_1 = \hat{\alpha}_1 + \hat{\beta}_1 \cdot X_1$$

$$\hat{Y}_2 = \hat{\alpha}_2 + \hat{\beta}_2 \cdot X_2$$

On cherche à savoir si ces deux droites de régression caractérisent deux échantillons provenant d'une seule et même population, ou de deux populations significativement différentes l'une de l'autre. Pour ce faire, 3 tests sont réalisés successivement. Un test sur les variances résiduelles des échantillons, puis un test sur les pentes des droites de régression, et enfin un test sur les ordonnées à l'origine de ces droites.

### 1 Test des variances

Soient  $\hat{\sigma}_1^2$  et  $\hat{\sigma}_2^2$ , les variances résiduelles des deux échantillons, après application du modèle de régression. Le premier test à réaliser est celui de l'homogénéité des variances résiduelles entre les deux échantillons. On calcule le rapport des variances (test de Fisher) :

$$F = \frac{\hat{\sigma}_1^2}{\hat{\sigma}_2^2}, \text{ tel que } F \approx \mathcal{F}(n_1 - 2, n_2 - 2).$$

Ce rapport est proche de 1 si les échantillons sont issus de populations ayant statistiquement la même variance  $\hat{\sigma}_1^2 = \hat{\sigma}_2^2$ . Ainsi, si on a

$$\frac{1}{f_{\alpha(n_1-2, n_2-2)}} < \frac{\hat{\sigma}_1^2}{\hat{\sigma}_2^2} < f_{\alpha(n_1-2, n_2-2)} \quad \textcircled{1}$$

où  $f_{\alpha(n_1-2, n_2-2)}$  est la valeur du  $f$  de Fisher au seuil  $\alpha$  avec  $(n_1-2)$  degrés de liberté au numérateur et  $(n_2-2)$  degrés de liberté au dénominateur, alors on peut accepter l'hypothèse selon laquelle les échantillons sont issus de populations ayant la même variance. Sinon, on rejette cette hypothèse au risque  $\alpha$

## 2 Cas de variances homogènes

Si les deux variances résiduelles  $\hat{\sigma}_1^2$  et  $\hat{\sigma}_2^2$  ne sont pas statistiquement différentes l'une de l'autre, on doit, d'une part vérifier l'homogénéité des pentes des droites de régression, d'autre part l'homogénéité de leurs ordonnées à l'origine.

### 2.1 Test de l'homogénéité des pentes des droites de régression

Soit  $\hat{\sigma}^2$  l'estimation de la variance théorique globale de la population dont sont issus les deux échantillons :

$$\hat{\sigma}^2 = \frac{(n_1 - 2) \cdot \hat{\sigma}_1^2 + (n_2 - 2) \cdot \hat{\sigma}_2^2}{(n_1 + n_2 - 4)}$$

Soient  $\sum_{i=1}^{n_1} (x_{1i} - \bar{x}_1)^2$  et  $\sum_{i=1}^{n_2} (x_{2i} - \bar{x}_2)^2$  la somme des carrés des écarts à la moyenne de la

variable indépendante pour les deux échantillons, avec  $\bar{x}_1 = 1/n_1 \cdot \sum_{i=1}^{n_1} x_{1i}$  et  $\bar{x}_2 = 1/n_2 \cdot \sum_{i=1}^{n_2} x_{2i}$ ,

les moyennes de cette variable pour les échantillons.

On accepte l'hypothèse d'identité des pentes des droites de régression si l'inégalité

$$|\hat{\beta}_1 - \hat{\beta}_2| < t_{\alpha, (n_1 + n_2 - 4)} \cdot \hat{\sigma} \cdot \sqrt{\frac{1}{\sum_{i=1}^{n_1} (x_{1i} - \bar{x}_1)^2} + \frac{1}{\sum_{i=1}^{n_2} (x_{2i} - \bar{x}_2)^2}} \quad (2)$$

où  $t_{\alpha, (n_1 + n_2 - 4)}$  est la valeur de  $t$  de Student pour le seuil  $\alpha$  (test bilatéral) et avec  $(n_1 + n_2 - 4)$  degrés de liberté, est vérifiée.

### 2.2 Test de l'homogénéité des ordonnées à l'origine des droites de régression

Soit

$$\hat{\beta} = \frac{\sum_{i=1}^{n_1} (x_{1i} - \bar{x}_1)^2 \cdot \hat{\beta}_1 + \sum_{i=1}^{n_2} (x_{2i} - \bar{x}_2)^2 \cdot \hat{\beta}_2}{\sum_{i=1}^{n_1} (x_{1i} - \bar{x}_1)^2 + \sum_{i=1}^{n_2} (x_{2i} - \bar{x}_2)^2}$$

l'estimation conjointe de la pente de la droite commune aux deux échantillons, dans le cas où ces échantillons ont des droites de régression de pentes homogènes.

Soit  $\hat{\beta}' = (\bar{y}_1 - \bar{y}_2) / (\bar{x}_1 - \bar{x}_2)$ , l'estimation de cette même pente, en supposant que les ordonnées à l'origine des deux droites de régression sur les échantillons sont identiques, avec

$\bar{y}_1 = 1/n_1 \cdot \sum_{i=1}^{n_1} y_{1i}$  et  $\bar{y}_2 = 1/n_2 \cdot \sum_{i=1}^{n_2} y_{2i}$ , moyennes de la variable dépendante pour les deux

échantillons. On accepte l'hypothèse d'identité des ordonnées à l'origine si l'inégalité

$$|\hat{\beta} - \hat{\beta}'| < t_{\alpha, (n_1+n_2-4)} \cdot \hat{\sigma} \cdot \sqrt{\frac{1}{\sum_{i=1}^{n_1} (x_{1i} - \bar{x}_1)^2 + \sum_{i=1}^{n_2} (x_{2i} - \bar{x}_2)^2} + \frac{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)^2}} \quad (3)$$

est vérifiée.

Ainsi, si ces deux dernières inégalités (A5B.2) et (A5B.3) sont vérifiées, on peut alors dire que les deux droites de régression ne sont pas significativement différentes l'une de l'autre, et que les deux échantillons peuvent être considérés comme issus d'une seule et même population.

### **3 Cas de variances non homogènes**

Si les variances résiduelles  $\hat{\sigma}_1^2$  et  $\hat{\sigma}_2^2$  diffèrent significativement l'une de l'autre, c'est-à-dire si l'une des inégalités de l'équation (1) n'est pas vérifiée, alors on peut dire que ces deux échantillons proviennent de deux populations statistiquement différentes. Il n'existe alors pas de critères statistiques exacts pour comparer les droites de régression de ces échantillons. On peut toutefois utiliser les tests suivants, qui ne sont qu'approximatifs et ne donneront qu'une indication assez grossière de la relation entre ces deux droites. Cependant, les résultats de ces tests deviennent de plus en plus précis et fiables lorsque que les tailles  $n_1$  et  $n_2$  des échantillons sont grandes.

#### **3.1 Test de l'homogénéité des pentes des droites de régression**

Tout d'abord, afin d'accepter l'hypothèse d'égalité des pentes des deux droites, on devra vérifier l'inégalité suivante

$$|\hat{\beta}_1 - \hat{\beta}_2| < t_{\alpha, l} \cdot \sqrt{\frac{\hat{\sigma}_1^2}{\sum_{i=1}^{n_1} (x_{1i} - \bar{x}_1)^2} + \frac{\hat{\sigma}_2^2}{\sum_{i=1}^{n_2} (x_{2i} - \bar{x}_2)^2}} \quad (4)$$

Le nombre de degrés de liberté  $l$  du  $t$  de Student au seuil  $\alpha$  (test bilatéral) figurant dans cette équation est calculé par

$$l = \left( \frac{C^2}{n_1 - 2} + \frac{(1 - C^2)}{n_2 - 2} \right)^{-1}$$

avec

$$C = \frac{\hat{\sigma}_1^2}{\sum_{i=1}^{n_1} (x_{1i} - \bar{x}_1)^2} \div \left( \frac{\hat{\sigma}_1^2}{\sum_{i=1}^{n_1} (x_{1i} - \bar{x}_1)^2} + \frac{\hat{\sigma}_2^2}{\sum_{i=1}^{n_2} (x_{2i} - \bar{x}_2)^2} \right)$$

Si l'inégalité (4) est vérifiée, il nous reste alors à tester l'hypothèse d'égalité des ordonnées à l'origine des deux droites.

### 3.2 Test de l'homogénéité des ordonnées à l'origine des droites de régression

Soient

$$\hat{\beta}^* = \left( \hat{\beta}_1 \cdot \frac{\sum_{i=1}^{n_1} (x_{1i} - \bar{x}_1)^2}{\hat{\sigma}_1^2} + \hat{\beta}_2 \cdot \frac{\sum_{i=1}^{n_2} (x_{2i} - \bar{x}_2)^2}{\hat{\sigma}_2^2} \right) \div \left( \frac{\sum_{i=1}^{n_1} (x_{1i} - \bar{x}_1)^2}{\hat{\sigma}_1^2} + \frac{\sum_{i=1}^{n_2} (x_{2i} - \bar{x}_2)^2}{\hat{\sigma}_2^2} \right)$$

et

$$\hat{\beta}' = \frac{\bar{y}_1 - \bar{y}_2}{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}$$

On peut accepter l'hypothèse d'égalité des ordonnées à l'origine des droites des deux échantillons testés, si l'inégalité

$$|\hat{\beta}^* - \hat{\beta}'| < u_{\alpha} \cdot \sqrt{\frac{n_2 \cdot \hat{\sigma}_1^2 + n_1 \cdot \hat{\sigma}_2^2}{n_1 \cdot n_2 \cdot (\bar{x}_1 - \bar{x}_2)^2} + \frac{\hat{\sigma}_1^2 \cdot \hat{\sigma}_2^2}{\left( \sum_{i=1}^{n_1} (x_{1i} - \bar{x}_1)^2 \right) \cdot \hat{\sigma}_2^2 + \left( \sum_{i=1}^{n_2} (x_{2i} - \bar{x}_2)^2 \right) \cdot \hat{\sigma}_1^2}} \quad (5)$$

où  $u_{\alpha}$  est l'écart gaussien au niveau de signification  $\alpha$  (test bilatéral), est vérifiée.

**Annexe 5 : Propriétés physico-chimiques des 8 sols utilisés pour l'étude de  
la dégradation et de la stabilisation de l'amitrole**

	*Argiles *Limons *Sables Huméq Corg N kjed CaCO <sub>3</sub>							C / N	pH eau	pH KCl	CEC Metson	Cu total	Cu EDT	Mn EDT	Zn EDT	Fe EDT	CEC	Ca	Mg	K	Na	Al Co	Mn Co	S/T	Al	Fe	Al T	Fe T	Fe ox	Al ox			
	EDTA				Cobalthexamine								Tamm		Mehra-Jackson																Oxydes		
AL2	124	406	469	15,3	10,7	0,98	<1	10,92	6	4,7	6,7	143,7	77,2	38,7	9,5	151,8	6,9	4,51	0,78	0,6	0,04	0,09	0,049	86	0,8	1,9	1	6,1	4,2	0,2			
BD9	58	95	822	8,5	17,6	1,42	25	12,36	8,2	7,6	5,2	213,1	122,8	22,5	15	55,6	8,8	8,81	0,37	0,27	0,04	<0,02	<0,005	SAT	0,4	1,3	0,5	3,4	2,1	0,1			
BG3	471	385	95	30,9	18,4	1,73	47	10,64	8,1	7,2	25,9	176,8	70,6	23,8	7,3	19,7	31,6	27,51	2,09	1,34	0,07	0,03	0,005	98	2,22	2,4	2,7	21,1	18,7	0,48			
BJ3	99	525	375	14,7	6	0,5	<1	12	6	4,7	4,4	95	51,2	66,4	4,2	90,4	4,4	2,4	0,59	0,63	0,02	0,11	0,132	83	0,6	2,1	0,9	8,4	6,3	0,3			
CA5	503	381	39	35,5	35,2	3,16	74	11,14	8,1	7,3	27,4	177	86,6	25,4	10,5	20,2	36,4	35,25	1,34	0,6	0,05	<0,02	<0,005	SAT	2,1	2,6	3,1	22,9	20,3	1			
LC9	74	336	589	15	15,8	1,3	<1	12,15	5	3,5	8	158	28	8,9	0,7	65	4,2	1,5	0,35	0,26	0,08	1,15	0,25	52	1	1,3	2,2	21,5	20,2	1,2			
VL1	32	104	862	6,8	7	0,63	2	11,11	7,7	6,8	3	42,5	31,5	14,4	10	38,2	4,2	3,35	0,4	0,14	0,01	<0,02	<0,005	93	0,3	0,9	0,4	2,1	1,2	0,1			
VL7	171	419	409	19	12	1,07	<1	11,21	7,7	6,7	10,4	76,9	36,2	67,9	2,1	234,5	12,8	8,91	2,66	0,81	0,06	<0,02	0,017	97	0,5	3,2	1	10,6	7,4	0,5			

Annexe 5 : Propriétés physico-chimiques des 8 sols échantillonnés pour l'étude de la dégradation et de la stabilisation de l'amitrole

\*Granulométrie après décarbonatation (g kg<sup>-1</sup>)

Huméq : humidité équivalente déterminée à pF=3 ; Corg: Carbone organique ; N kjel : Azote Kjeldahl  
CEC Metson : Capacité d'Echange Cationique Metson à pH 7,5 ( cmol kg<sup>-1</sup>) ; Cu total: cuivre total (mg kg<sup>-1</sup>)

Cu, Mn, Zn, Fe EDT: cuivre, manganèse, zinc et fer complexable à l'EDTA (mg kg<sup>-1</sup>)

CEC Cobalthexamine : Capacité d'échange cationique à la cobalthexamine à pH du sol (cmol kg<sup>-1</sup>)

Ca, Mg, K, Na, Al, Mn cobalthexamine : cations échangeables à la cobalthexamine (cmol kg<sup>-1</sup>)

S/T : Taux de saturation (%) du complexe d'échange, SAT = complexe saturé

Al et Fe Am : aluminium et fer extraits par la méthode Tamm ("amorphes") (g kg<sup>-1</sup>) ; Al et Fe extraits par la méthode Mehra-Jackson ("libres") (g kg<sup>-1</sup>)

Al et Fe Oxydes : estimé par différence entre formes "libres" et forme "amorphes" g kg<sup>-1</sup>

Moy, Max, Min : Valeurs moyennes, maximales et minimales

## **Annexe 6 : Test de stérilité des sols irradiés aux rayons $\gamma$ : dénombrement de la microflore bactérienne**

Des numérations de bactéries totales sont réalisées pour vérifier l'efficacité de la stérilisation aux rayons  $\gamma$  dans les échantillons de sol.

Les numérations sont faites sur milieu solide en boîtes de Pétri. Le milieu utilisé est le Nutrient Agar (Difco) à 23 g L<sup>-1</sup>. Le milieu estensemencé à l'aide de suspensions-dilutions des échantillons de sol. Les suspensions-dilutions se font dans de l'eau distillée stérile. La première dilution (10<sup>-1</sup>) se fait en ajoutant un équivalent de 10 g de sol sec à 90 ml d'eau additionnée de 0,1 % de pyrophosphate de sodium (l'addition de pyrophosphate de sodium aide à la dissociation des agrégats de sol et à la dispersion des germes dans l'eau).

Le mélange est agité 30 min. Les dilutions suivantes se font à partir de cette première suspension dans des tubes stériles à raison de 1 mL pour 9 mL d'eau stérile.

L'ensemencement se fait en surface sur milieu gélosé solide à l'aide de 0,1 mL des dilutions 10<sup>-1</sup> à 10<sup>-8</sup> à raison de trois répétitions par dilution. Les boîtes ensemencées sont placées dans une chambre thermostatée à 28°C pendant 48 heures, au bout desquels l'absence de colonies bactériennes est considérée comme étant une indication de la stérilité initiale de l'échantillon.