

UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

Ecole Doctorale Sciences, Technologies et Santé

THESE DE DOCTORAT

présentée par

Achouak EL ARFAOUI BENAOMAR

En vue d'obtenir le grade de

Docteur en Sciences

de l'Université de Reims Champagne-Ardenne

Discipline : Chimie de l'environnement

**Etude des processus d'adsorption et de désorption de produits
phytosanitaires dans des sols calcaires**

Soutenue publiquement le 26 Janvier 2010 devant le jury composé de :

M. Enrique BARRIUSO, Directeur de Recherche INRA, Grignon	Examineur
M. Philippe BEHRA, Professeur, INPT-ENSIACET, Toulouse	Rapporteur
M. Michel COUDERCHET, Professeur, Université de Reims Champagne-Ardenne	Directeur de Thèse
Mme Sylvie DOUSSET, Professeur, Université de Nancy I	Rapporteur
M. Philippe GARRIGUES, Directeur de Recherche CNRS, Université de Bordeaux I	Examineur
M. Emmanuel GUILLON, Professeur, Université de Reims Champagne-Ardenne	Directeur de Thèse
Mme Stéphanie SAYEN, Maître de Conférences, Université de Reims Champagne-Ardenne	Examineur

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mes directeurs de thèse Emmanuel Guillon et Michel Couderchet pour m'avoir accueillie au sein de leurs équipes et placé leur confiance en moi pour mener à bien ce projet de recherche. Je suis très reconnaissante à Stéphanie Sayen pour m'avoir apporté une compréhension plus approfondie des divers aspects du sujet de thèse, pour sa disponibilité, ses nombreux conseils et sa rigueur scientifique.

Je remercie vivement les membres du jury pour avoir accepté de juger mon travail de thèse. J'adresse mes sincères remerciements à M. Philippe Behra et Mme Sylvie Dousset pour avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse, ainsi qu'à M. Enrique Barriuso et M. Philippe Garrigues pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je voudrais remercier également Eric Marceau et Lorenzo Stievano pour l'analyse des sols par Diffraction des Rayons X réalisée dans le Laboratoire de Réactivité de Surface de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI).

Je remercie aussi Jérémy Mallet de l'Université de Reims Champagne-Ardenne pour son aide dans les observations microscopiques du sol.

Mes remerciements vont également à Michael Paris de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel à Nantes qui a réalisé les analyses par Résonance Magnétique Nucléaire ^{13}C CP-MAS des sols.

Je n'oublierai pas de remercier tous les membres du Groupe Chimie de Coordination, M. Aplincourt, Jean-Claude, Giles, Laurent, Françoise, Aminou, Christian, Isabelle, Cyril, Stéphanie, Juliette, Ahmed, Julie, Bernadette et José pour leur sympathie et leurs conseils. Merci surtout à mon gentil ami Sylvain, avec qui j'ai partagé d'innombrables moments de complicité et de bonne humeur.

J'adresse mes remerciements également à Aziz, Patricia, Virginie, Joséphine et Rachel que j'ai cotoyés au Laboratoire Plantes, Pesticides et Développement Durable.

Un grand merci à mes amis : Saloua, Abir, Myriam, Sanae, Halima, Rym et Anas qui ont été présents pour moi dans les moments les plus difficiles. Avec les familles Ben Djemiaa et Chihi, ils ont été pour moi « Home when away from Home ». Je leur suis infiniment reconnaissante.

Enfin, ou devrai-je dire tout d'abord, je ne saurais quoi dire pour remercier ceux qui ont été à l'origine de tout : mes parents. Je ne pourrai jamais vous rendre ne serait ce qu'une partie infime de ce que vous avez fait et vous continuez de faire pour moi.

Merci à toute ma famille en Tunisie : ma sœur Barâa et son mari Nizar, mon frère Chiheb, tous mes cousins, particulièrement Amani et Ichrak, mes oncles et tantes et mes grands-mères. Je n'oublie pas mes amies en Tunisie : Ahlem, Insaf, Amira, Asma, Olfa, Houda et Wissal.

Merci à mon cher mari Amine pour son amour et son soutien, ainsi qu'à ma belle famille qui n'a cessé de m'encourager.

Sommaire

Introduction	3
---------------------------	----------

Chapitre 1. Synthèse bibliographique

1. Le sol.....	5
1.1. La phase liquide du sol	5
1.2. La phase gazeuse du sol.....	6
1.3. La phase solide du sol.....	6
1.3.1. La fraction minérale.....	6
1.3.1.1. Les minéraux argileux	7
1.3.1.2. Les oxydes et oxyhydroxydes métalliques	9
1.3.2. La fraction organique.....	10
1.3.2.1. Classification	11
1.3.2.2. Rôles	13
2. Les pesticides	14
2.1. Définition.....	14
2.2. Classification	14
2.3. Modes d'action	17
3. Rétention des pesticides dans le sol	18
3.1. Définition des phénomènes d'adsorption-désorption.....	19
3.2. Facteurs influençant la rétention des pesticides dans le sol.....	19
3.2.1. Facteurs liés aux propriétés du sol.....	20
3.2.1.1. La matière organique	20
3.2.1.2. Les argiles	22
3.2.1.3. Le pH	23
3.2.1.4. Autres facteurs	24
3.2.2. Facteurs liés aux propriétés des pesticides	25
3.2.3. Temps de contact sol-pesticide.....	27
3.3. Mécanismes d'adsorption des pesticides	27

4. Le transfert des pesticides vers les eaux souterraines	28
4.1. Phénomènes de transport des pesticides dans le sol	28
4.2. Facteurs influençant le transfert des pesticides vers les eaux souterraines	29
4.2.1. Propriétés des sols	29
4.2.2. Propriétés des pesticides	31
4.2.3. Pratiques culturales	32
4.2.4. Temps de contact sol-pesticide	32
4.2.5. Facteurs climatiques	33

Chapitre 2. Matériel et méthodes

1. Présentation du bassin versant de la Vesle.....	34
1.1. Géologie.....	34
1.2. Pédologie	35
1.3. Occupation du sol	36
1.4. Données climatiques.....	36
2. Choix, échantillonnage et préparation des sols.....	37
3. Techniques de caractérisation des sols	39
3.2. Analyse structurale par diffraction des rayons X et affinement Rietveld.....	40
3.3. Analyse élémentaire	40
3.4. Résonance Magnétique Nucléaire ¹³ C CP-MAS	41
3.5. Microscopie Electronique à Balayage couplée à une analyse EDX.....	42
4. Pesticides étudiés	42
5. Etude de la rétention des pesticides par les sols.....	44
5.1. Détermination du temps d'hydratation des sols	44
5.2. Cinétiques d'adsorption	45
5.3. Isothermes d'adsorption	45
5.4. Isothermes de désorption	47
5.5. Influence des cations Ca ²⁺ et K ⁺ sur l'adsorption	48

6. Etude du transfert vertical des pesticides dans des colonnes de sol reconstituées au laboratoire	49
7. Méthodes d'analyse des pesticides et des cations Ca^{2+} et K^+ en solution.....	50
7.1. Chromatographie Liquide Haute Performance.....	50
7.2. Spectrométrie d'émission atomique par couplage à plasma induit	51

Chapitre 3. Caractérisation des sols

1. Analyses usuelles	52
2. Diffraction des Rayons X.....	54
3. Analyse élémentaire.....	56
4. Composition globale des sols.....	59
5. Caractérisation de la matière organique du sol par Résonance Magnétique Nucléaire ^{13}C CP-MAS.....	62

Chapitre 4. Rétention du terbuméton et de l'isoproturon par les sols

1. Choix du ratio solide/solution pour les expériences d'adsorption	68
2. Cinétiques d'hydratation des sols	70
3. Cinétiques d'adsorption	71
3.1. Cinétiques d'adsorption du terbuméton.....	71
3.2. Cinétiques d'adsorption de l'isoproturon	75
4. Isothermes d'adsorption.....	78
4.1. Isothermes d'adsorption du terbuméton	78
4.1.1. Modélisation des isothermes d'adsorption du terbuméton	81
4.1.1.1. Modèles de Langmuir et de Freundlich	81
4.1.1.2. Modèle linéaire : coefficient de distribution K_d	86
4.2. Isothermes d'adsorption de l'isoproturon.....	90
4.2.1. Modélisation des isothermes d'adsorption de l'isoproturon.....	93

4.2.1.1. Modèles de Langmuir et de Freundlich	93
4.2.1.2. Modèle linéaire : coefficient de distribution K_d	97
4.3. Impact sur le risque de lessivage	101
5. Identification des propriétés/constituants du sol influant sur l'adsorption du terbuméton et de l'isoproturon	102
5.1. La matière organique (MO)	105
5.2. Le calcaire.....	107
6. Isothermes de désorption	112
6.1. Isothermes de désorption du terbuméton.....	112
6.2. Isothermes de désorption de l'isoproturon	122
7. Etude du transfert vertical du terbuméton et de l'isoproturon dans des colonnes de sol reconstituées au laboratoire.....	129
7.1. Lessivage du terbuméton	130
7.2. Lessivage de l'isoproturon.....	138
7.3. Confrontation des données des études en batchs et en colonnes	144
8. Influence des cations Ca^{2+} et K^+ en solution sur l'adsorption du terbuméton et de l'isoproturon.....	145
8.1. Influence des cations Ca^{2+} en solution sur l'adsorption du terbuméton et de l'isoproturon	146
8.1.1. Influence des cations Ca^{2+} en solution sur l'adsorption du terbuméton	146
8.1.2. Influence des cations Ca^{2+} en solution sur l'adsorption de l'isoproturon.....	147
8.2. Influence des cations K^+ en solution sur l'adsorption du terbuméton et de l'isoproturon	149
8.2.1. Influence des cations K^+ en solution sur l'adsorption du terbuméton.....	149
8.2.2. Influence des cations K^+ en solution sur l'adsorption de l'isoproturon.....	151
8.3. Discussion des résultats	152
Conclusion et perspectives.....	157
Références Bibliographiques.....	161

Liste des figures

Figure 1-1. Structure des couches tétraédrique et octaédrique constitutives des feuillets argileux.....	8
Figure 1-2. Exemples de structures d'oxydes et hydroxydes	10
Figure 1-3. Evolution générale de la matière organique fraîche du sol.....	11
Figure 1-4. Structure hypothétique d'un acide humique	13
Figure 1-5. Principaux processus de dissipation des herbicides dans l'environnement.....	18
Figure 2-1. Carte géologique du bassin versant de la Vesle.....	34
Figure 2-2. Carte des sols du vignoble du bassin versant de la Vesle.....	35
Figure 2-3. Carte d'occupation des sols du bassin versant de la Vesle.....	36
Figure 2-4. Localisation des communes de prélèvements des sols sur la carte du bassin versant de la Vesle.....	37
Figure 3-1. Diffractogrammes de rayons X des sols étudiés.....	54
Figure 3-2. Spectres RMN ¹³ C CP-MAS des sols étudiés	64
Figure 4-1. Cinétiques d'adsorption à 20°C du terbuméton et de l'isoproturon	69
Figure 4-2. Cinétiques d'hydratation du sol Vignes Goisses	71
Figure 4-3. Cinétiques d'adsorption à 20°C du terbuméton.....	72
Figure 4-4. Cinétiques d'adsorption à 20°C du terbuméton.....	74
Figure 4-5. Cinétiques d'adsorption à 20°C de l'isoproturon	76
Figure 4-6. Cinétiques d'adsorption à 20°C de l'isoproturon	77
Figure 4-7. Isothermes d'adsorption à 20°C du terbuméton	79
Figure 4-8. Isothermes d'adsorption à 20°C du terbuméton en fonction de la concentration initiale (a) et de la concentration à l'équilibre (b).....	80
Figure 4-9. Linéarisation des isothermes d'adsorption du terbuméton par le modèle de Langmuir.....	81
Figure 4-10. Linéarisation des isothermes d'adsorption du terbuméton par le modèle de Freundlich.....	82
Figure 4-11. Isothermes d'adsorption du terbuméton à 20°C et régressions linéaires correspondantes	87
Figure 4-12. Isothermes d'adsorption à 20°C de l'isoproturon.....	91

Figure 4-13. Isothermes d'adsorption à 20°C de l'isoproturon en fonction de la concentration initiale (a) et de la concentration à l'équilibre (b).....	92
Figure 4-14. Linéarisation des isothermes d'adsorption de l'isoproturon par le modèle de Langmuir.....	93
Figure 4-15. Linéarisation des isothermes d'adsorption de l'isoproturon par le modèle de Freundlich.....	94
Figure 4-16. Isothermes d'adsorption de l'isoproturon à 20°C et régressions linéaires correspondantes.....	98
Figure 4-17. Evolution des coefficients de distribution K_d du terbuméton et de l'isoproturon en fonction des teneurs en matière organique en considérant tous les sols étudiés (a), en ne considérant que les sols pauvres en calcaire (%calcaire $\leq 9,6\%$) (b), en ne considérant que les sols riches en calcaire (%calcaire $\geq 18,0\%$) (c).....	106
Figure 4-18. Evolution des coefficients de distribution K_d du terbuméton et de l'isoproturon en fonction des teneurs en calcaire des sols étudiés.....	107
Figure 4-19. Images du sol Nogent non enherbé obtenues par Microscope Electronique à Balayage couplé à une sonde EDX.....	108
Figure 4-20. Evolution des coefficients de distribution K_d du terbuméton et de l'isoproturon en fonction du ratio R_t ($R_t = \% \text{calcaire} / \% \text{MO}$).	110
Figure 4-21. Evolution des quantités cumulées de terbuméton désorbé au cours des quatre désorptions successives	113
Figure 4-22. Isothermes d'adsorption et de désorption à 20°C du terbuméton.....	116
Figure 4-23. Linéarisation des isothermes de désorption du terbuméton par le modèle de Freundlich.....	117
Figure 4-24. Evolution de l'indice d'hystérésis HI du terbuméton en fonction du K_d , des taux de MO et de calcaire, et du ratio R_t	120
Figure 4-25. Evolution des quantités cumulées d'isoproturon désorbé au cours des quatre désorptions successives	123
Figure 4-26. Isothermes d'adsorption et de désorption à 20°C de l'isoproturon.	125
Figure 4-27. Linéarisation des isothermes de désorption de l'isoproturon par le modèle de Freundlich.....	127
Figure 4-28. Evolution de l'indice d'hystérésis HI de l'isoproturon en fonction du K_d , des taux de MO et de calcaire, et du ratio R_t	128

Figure 4-29. Courbes d'élution du terbuméton (a) Quantités de terbuméton collectées dans les percolats (b) Quantités cumulées de terbuméton élué exprimées en pourcentage de la dose initiale appliquée au sol.....	132
Figure 4-30. Evolution des quantités lessivées de terbuméton en fonction (a) du coefficient de distribution (K_d), (b) des teneurs en matière organique (%MO) et (c) en calcaire (% calcaire) et (d) du ratio R_t ($R_t = \% \text{calcaire} / \% \text{MO}$) dans les sols étudiés.....	135
Figure 4-31. Courbes d'élution de l'isoproturon (a) Quantités d'isoproturon collectées dans les percolats (b) Quantités cumulées d'isoproturon élué exprimées en pourcentage de la dose initiale appliquée au sol.....	139
Figure 4-32. Evolution des quantités lessivées d'isoproturon en fonction (a) du coefficient de distribution (K_d), (b) des teneurs en matière organique (%MO) et (c) en calcaire (% calcaire) et (d) du ratio R_t ($R_t = \% \text{calcaire} / \% \text{MO}$) dans les sols étudiés.....	142
Figure 4-33. Adsorption du terbuméton pour les systèmes binaires sol-TER, les systèmes ternaires simultanés sol-TER- Ca^{2+} et les systèmes ternaires successifs sol-TER- Ca^{2+} sur les sols Huit jours, Robeaux enherbé, Vignes Goisses et Nogent enherbé.....	147
Figure 4-34. Adsorption de l'isoproturon pour les systèmes binaires sol-IPU, les systèmes ternaires simultanés sol-IPU- Ca^{2+} et les systèmes ternaires successifs sol-IPU- Ca^{2+}	148
Figure 4-35. Adsorption du terbuméton pour les systèmes binaires sol-TER, les systèmes ternaires simultanés sol-TER- K^+ et les systèmes ternaires successifs sol-TER- K^+ sur les sols Huit jours, Robeaux enherbé, Vignes Goisses et Nogent enherbé.....	149
Figure 4-36. Adsorption de l'isoproturon pour les systèmes binaires sol-IPU, les systèmes ternaires simultanés sol-IPU- K^+ et les systèmes ternaires successifs sol-IPU- K^+ sur les sols Huit jours, Robeaux enherbé, Vignes Goisses et Nogent enherbé.....	151

Liste des tableaux

Tableau 1-1. Propriétés de quelques minéraux argileux	9
Tableau 1-2. Exemples de pesticides	16
Tableau 2-1. Caractéristiques des parcelles échantillonnées	38
Tableau 2-2. Analyses usuelles des sols et normes AFNOR correspondantes	39
Tableau 2-3. Caractéristiques physico-chimiques des pesticides étudiés	44
Tableau 2-4. Limites de détection et de quantification du terbuméton et de l'isoproturon	50
Tableau 3-1. Caractéristiques physico-chimiques des sols étudiés.....	53
Tableau 3-2. Analyses quantitatives de la fraction minérale des sols obtenues par affinement Rietveld	55
Tableau 3-3. Composition élémentaire des échantillons de sol	57
Tableau 3-4. Analyses quantitatives de la fraction minérale des sols, d'après l'analyse élémentaire (première ligne) et l'affinement Rietveld (seconde ligne).....	59
Tableau 3-5. Composition globale des sols.....	61
Tableau 3-6. Assignment des principales régions des spectres RMN ¹³ C CP-MAS.	65
Tableau 3-7. Proportions relatives (en %) des quatre principaux types de carbone organique dans les sols étudiés.....	65
Tableau 4-1. Paramètres de Langmuir et de Freundlich obtenus par linéarisation des isothermes d'adsorption du terbuméton	84
Tableau 4-2. Coefficients de distribution K_d et K_{oc} du terbuméton déterminés dans la gamme de concentrations $0 < [TER]_0 \leq 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$	88
Tableau 4-3. Paramètres de Langmuir et Freundlich pour les isothermes d'adsorption de l'isoproturon	96
Tableau 4-4. Coefficients de distribution K_d et K_{oc} de l'isoproturon déterminés dans la gamme de concentrations $0 < [IPU]_0 \leq 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$	99
Tableau 4-5. Coefficients de distribution K_d et K_{oc} de l'isoproturon (première ligne) et du terbuméton (deuxième ligne) déterminés dans la gamme de concentrations $[0-10^{-5}] \text{ mol.L}^{-1}$	101
Tableau 4-6. Coefficients de corrélation de Spearman obtenus entre le coefficient de distribution K_d du terbuméton et de l'isoproturon et les caractéristiques des sols.....	103
Tableau 4-7. Quantités cumulées totales et relatives de terbuméton désorbé exprimées en mg.g^{-1} et en pourcentage des quantités initialement retenues	114

Tableau 4-8. Paramètres de Freundlich déterminés pour les isothermes de désorption du terbuméton et indices d’hystérésis (HI)	119
Tableau 4-9. Quantités d’isoproturon désorbées cumulées exprimées en pourcentage des quantités initialement retenues	124
Tableau 4-10. Paramètres de Freundlich déterminés pour les isothermes de désorption de l’isoproturon et indices d’hystérésis (HI).....	127
Tableau 4-11. Quantités totales lixiviées de terbuméton (exprimées en µg et en pourcentage de la quantité de terbuméton appliquée) pour une quantité appliquée de 103,6 µg.....	133
Tableau 4-12. Coefficients de corrélation de Spearman obtenus entre les quantités lessivées de terbuméton et les caractéristiques des sols	134
Tableau 4-13. Comparaison des quantités transférées de terbuméton déterminées expérimentalement par Conrad <i>et al.</i> (2006) avec celles calculées avec l’équation 11 (% TER lessivé = 3, 54. Rt + 29,5)	138
Tableau 4-14. Quantités totales lixiviées d’isoproturon (exprimées en µg et en pourcentage de la quantité d’isoproturon appliquée) pour une quantité appliquée de 37,6 µg	140
Tableau 4-15. Coefficients de corrélation de Spearman obtenus entre les quantités lessivées de l’isoproturon et les caractéristiques des sols	141
Tableau 4-16. Influence des cations Ca ²⁺ et K ⁺ sur la rétention du terbuméton et de l’isoproturon (les chiffres en gras indiquent la diminution des quantités de pesticide adsorbées par rapport au témoin dans l’eau distillée sans apport de cations Ca ²⁺ ou K ⁺)	153

Liste des abréviations

C_e : concentration du pesticide en solution à l'équilibre

CEC : capacité d'échange cationique

CO : carbone organique

C_s : concentration du pesticide adsorbé à l'équilibre

cv : coefficient de variation

DRX : diffraction des rayons X

DT₅₀ : durée de demi-vie

EDX : spectrométrie des rayons X en dispersion d'énergie

GUS : Groundwater Ubiquity Score

HI : indice d'hystérésis

HPLC : chromatographie liquide haute performance

ICP-AES : spectrométrie d'émission atomique par couplage à plasma induit

IPU : isoproturon

K_d : coefficient de distribution du pesticide entre la phase solide et la phase liquide

K_{oc} : K_d normalisé à la teneur en carbone organique dans le sol

K_{ow} : coefficient de partage entre l'octanol et l'eau

LOD : limite de détection

LOQ : limite de quantification

MEB : microscopie électronique à balayage

MO : matière organique

RMN ¹³C CP-MAS : résonance magnétique nucléaire du carbone 13 avec polarisation croisée et en rotation à l'angle magique

r_s : coefficient de corrélation de Spearman

Rt : ratio du taux de calcaire par celui de la matière organique

TER : terbuméton

Introduction

Les cultures subissent souvent d'importants dégâts occasionnés par divers organismes nuisibles. En absence de toute mesure de protection, les pertes de récolte dues aux agents pathogènes, aux ravageurs et aux adventices varient selon la zone géographique et la culture entre 50 et 80% de la production potentielle, alors que la demande mondiale reste croissante (Oerke et Dehne, 1997). Dans les pays en voie de développement dont l'économie est axée principalement sur l'agriculture, l'impact social et économique de ces pertes peut être particulièrement lourd, sur les plans de l'autosuffisance alimentaire et de l'emploi (Lepoivre, 2003 ; Deguine et Ferron, 2004).

Ainsi, afin de limiter la baisse des rendements et d'accroître la productivité des terres, les agriculteurs ont recours à différentes mesures de protection des cultures telles que l'introduction de variétés plus résistantes, l'amélioration des pratiques culturales et notamment l'utilisation des produits phytosanitaires ou pesticides (Riba et Silvy, 1989 ; Bonny, 1996). Parmi ces mesures, la lutte chimique à l'aide de pesticides de synthèse s'est imposée comme la solution la plus efficace et la plus simple à mettre en œuvre, avec un coût économique supportable (Deguine et Ferron, 2004).

Après la deuxième guerre mondiale, l'usage des pesticides a connu un grand essor en profitant du développement de la chimie organique pendant la guerre. Au cours des décennies passées, ces intrants sont devenus quasiment indispensables à la plupart des systèmes de culture, en particulier les systèmes intensifs. De 1945 à 1985, la consommation mondiale de pesticides a doublé tous les dix ans (ORP, 2009). Ainsi, depuis plus d'un demi-siècle, des quantités considérables de pesticides sont utilisées partout dans le monde, les quantités utilisées annuellement étant estimées à 2,5 millions de tonnes (Pimentel, 1995). Les derniers chiffres classent la France comme le premier utilisateur européen de pesticides et le quatrième au plan mondial derrière les Etats-Unis, le Brésil et le Japon, avec plus de 78 000 tonnes de matières actives commercialisées en 2008 (UIPP, 2009).

Malgré leur contribution reconnue à l'amélioration de la productivité agricole, l'usage des pesticides soulève aujourd'hui de plus en plus de questions et de craintes quant à leur impact sur la santé humaine et l'environnement. Les risques potentiels pour la santé humaine sont perçus à travers la détection de résidus de pesticides dans l'eau, les denrées alimentaires et même dans le lait maternel (Okonkwo *et al.*, 1999 ; Afssa, 2008). Selon une étude officielle de la direction de la santé de la commission européenne, publiée par le mouvement pour le

droit et le respect des générations futures (MDGRF) en 2001, la moitié des fruits, légumes et céréales consommés en France contient des résidus de pesticides, dont 8% à des doses supérieures aux limites maximales de résidus fixées pour les aliments (Veillerette, 2002 ; Afssa, 2008). En plus de l'ingestion d'aliments contaminés par les pesticides, les expositions professionnelles par contact ou par inhalation lors des traitements phytosanitaires, constituent un facteur de risque pour la santé des agriculteurs. En effet, de fortes présomptions de liens de causalité entre les pesticides et plusieurs pathologies (cancers, baisse de fertilité, anomalies congénitales, troubles neurologiques) existent (Yeung *et al.*, 1998 ; Apera *et al.*, 2004 ; Choi *et al.*, 2006). Cependant, il reste difficile d'établir clairement ces liens en raison des fortes incertitudes sur les effets à long terme d'une assimilation régulière ou d'une exposition répétée à de faibles doses de pesticides (Tron *et al.*, 2001).

Par ailleurs, il est avéré que l'application de pesticides entraîne la contamination des eaux de surface et souterraines. Le dernier rapport de l'Institut français de l'environnement (Ifen, 2007) fait état de la présence de pesticides dans 90% des eaux de surface et 53% des eaux souterraines analysées. De plus, 25% et 15% respectivement des échantillons d'eaux souterraines et superficielles présentent une qualité médiocre à mauvaise. Tandis que les eaux de qualité médiocre nécessitent un traitement spécifique d'élimination des pesticides avant de servir à l'approvisionnement en eau de consommation, les eaux de mauvaise qualité sont absolument impropres à la production d'eau potable et posent des risques écotoxicologiques en milieu aquatique. Ainsi, la dégradation de la qualité de l'eau causée par les pesticides est devenue une question préoccupante aussi bien pour l'opinion publique que pour les décideurs politiques. Dans ce contexte, le parlement européen a adopté en 2000 la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) (Directive 2000/60/CE du 23 octobre 2000) qui a fixé comme objectif aux différents états membres d'atteindre un « bon état écologique » des eaux souterraines et superficielles à l'horizon 2015. L'atteinte de cet objectif passe dans un premier temps par l'établissement d'un état des lieux « des masses d'eau » par grands bassins versants puis, dans un deuxième temps, par la mise en œuvre de différentes mesures de protection et de restauration de la qualité de l'eau. En application de cette directive, le 20 novembre 2001, le Parlement Européen a adopté la décision n° 2455/2001/CE qui fixe une liste de 33 substances prioritaires (dont des pesticides) dont il faut réduire progressivement et supprimer à terme les rejets dans le milieu naturel. Préalablement, la Directive n° 98/83/CE du 03/11/98, relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine, avait fixé à 0,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ la concentration maximale pour chaque molécule phytosanitaire, et à 0,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ la concentration

totale en pesticides dans les eaux, soit brutes, soit après traitement, destinées à la boisson, à la cuisson, à la préparation d'aliments, ou à d'autres usages domestiques.

En plus des instances politiques, la communauté scientifique (chimistes, biologistes, géologues, agronomes...) s'intéresse également au devenir des pesticides dans l'environnement. De nombreuses recherches s'attachent en particulier à comprendre les phénomènes de dispersion des produits phytosanitaires dans les différents compartiments de l'environnement (air, sol, eau), le sol constituant souvent le réceptacle des pesticides. En effet, suite à leur application, de nombreux pesticides transitent par les sols où leur comportement va conditionner la manifestation de leur caractère polluant. La réduction de l'impact environnemental des pesticides nécessite donc de comprendre les processus auxquels ils sont soumis dans les sols, principalement, les processus de rétention, de dégradation et de transfert. Pour la plupart des pesticides, la rétention régule les autres processus (Barriuso *et al.*, 1996).

Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est d'apporter des éléments de compréhension de la rétention et du transfert de deux pesticides (le terbuméton et l'isoproturon) dans des sols du bassin versant de la Vesle (région Champagne-Ardenne). Le choix du terbuméton a été guidé par sa présence chronique dans les eaux de captage alimentant la ville de Reims, malgré l'arrêt de son usage dans le traitement du vignoble champenois depuis le milieu des années 80 (AQUAL, 2006). Quant à l'isoproturon, son choix se justifie par son emploi massif en grandes cultures essentiellement dans la partie amont de la vallée de la Vesle. De plus, cet herbicide figure dans la liste des molécules prioritaires adoptée par la Communauté Européenne dont il faut réduire les rejets d'ici 2015.

Ces travaux de thèse se sont déroulés dans le cadre du Contrat d'Objectifs AQUAL, qui est un programme de recherche pluridisciplinaire visant à améliorer la qualité de l'eau dans le bassin versant de la Vesle (affluent de l'Aisne traversant la ville de Reims, Marne). Cette amélioration passe par la lutte contre les pollutions diffuses en milieu rural sur ce bassin versant qui est une zone de grandes cultures et de vignobles en amont de l'agglomération de Reims. Ainsi, différents programmes de recherche ont été mis en place dans le cadre de ce contrat d'objectifs qui a débuté en 2003 : le programme DYNAGRI est une étude socio-économique de l'utilisation des produits phytosanitaires dans le bassin versant de la Vesle ; le programme TRANSPOLL concerne le transfert des éléments traces métalliques dû au ruissellement et l'érosion, et enfin le programme ZEROPHYTO vise à mieux comprendre les interactions sol-pesticide au travers des phénomènes d'adsorption-désorption et à réduire les

transferts des pesticides vers les eaux souterraines. Ce contrat d'objectifs AQUAL comprend également depuis 2003 un volet modélisation du transfert des polluants dans le bassin de la Vesle et s'est élargi depuis pour inclure de nouveaux programmes traitant d'écotoxicité, de biosurveillance et de remédiation.

Les travaux présentés dans ce mémoire s'inscrivent dans le cadre du programme ZEROPHYTO. Ils s'organisent en quatre chapitres. Le premier chapitre est une synthèse bibliographique qui permet de rassembler des connaissances générales sur les sols et les produits phytosanitaires et qui aborde les différents facteurs impliqués dans leur rétention dans les sols et leur transfert vers les eaux souterraines. Les protocoles expérimentaux et les techniques analytiques utilisés dans cette étude sont décrits dans un deuxième chapitre. Le troisième chapitre porte sur la caractérisation des sols étudiés, étape nécessaire avant toute étude d'adsorption. Enfin, le dernier chapitre est consacré à l'étude des propriétés de rétention (adsorption-désorption) du terbuméton et de l'isoproturon ainsi qu'à leur transfert dans des colonnes de sol reconstituées au laboratoire. Les principaux facteurs gouvernant la rétention et le transfert des molécules étudiées sont identifiés et discutés. L'ambition de ce travail est de pouvoir évaluer, à partir de modèles simples, les capacités de rétention et le risque de transfert des pesticides à partir de la simple connaissance de la composition des sols.

Chapitre 1.

Synthèse bibliographique

Afin de bien cerner les différents aspects concernant le comportement des produits phytosanitaires dans les sols, il est nécessaire de connaître d'une part, la composition du sol et d'autre part, les caractéristiques des pesticides. Ainsi, cette synthèse bibliographique rappelle dans un premier temps des connaissances générales sur les sols et les pesticides avant d'aborder dans un deuxième temps les différents facteurs impliqués dans la rétention des pesticides dans les sols et leur transfert vers les eaux souterraines.

1. Le sol

Le sol est la couche superficielle meuble de la lithosphère terrestre, présentant une épaisseur variable de quelques centimètres à plusieurs mètres. Il est constitué par un mélange de matériaux minéraux et organiques, qui sert de support et milieu naturel pour la croissance des plantes (Glossary of Soil Science Terms, 1965 ; Legros, 2007). Cette couche, dénommée encore couverture pédologique, est la résultante au cours du temps de plusieurs facteurs génétiques - la roche-mère sur laquelle s'est développé le sol - et environnementaux tels que le climat, le relief et la végétation (Duchaufour, 1984 ; Pedro, 1985 ; Boulaine, 1989).

Par ailleurs, le sol est considéré comme un système hétérogène, poreux et polyphasique constitué de trois phases : solide, liquide et gazeuse. Aux interfaces entre ces différentes phases, d'importants phénomènes de rétention d'eau et de substances chimiques, des échanges d'ions et de molécules peuvent avoir lieu (Hillel, 1982).

1.1. La phase liquide du sol

La phase liquide du sol est souvent désignée par le terme « solution du sol ». Cette dernière, occupant une partie plus ou moins importante de la porosité du sol, est constituée d'eau où se trouvent diverses substances organiques et minérales dissoutes et des particules en suspension. La composition de la solution du sol varie selon celle du sol mais également en fonction du climat, des apports anthropiques (fertilisants, produits de traitement phytosanitaire...) et de l'activité biologique du sol (exudats racinaires, produits de synthèse et de dégradation microbienne ...).

La solution du sol joue un rôle important dans la nutrition végétale, car les plantes y puisent les éléments nutritifs présents sous des formes solubles dites « assimilables » ou « biodisponibles ». Cette notion de biodisponibilité concerne également de nombreux

xénobiotiques (pesticides, hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ...). Leur présence dans la solution du sol les rend accessibles aux microorganismes et aux plantes.

Une dynamique d'échange existe en permanence entre les ions ou molécules retenus par la phase solide du sol et ceux présents dans la solution du sol.

1.2. La phase gazeuse du sol

Dans les sols, les gaz occupent 15 à 35% du volume total. Dans un sol bien aéré, les gaz qui règnent dans l'atmosphère du sol sont l'azote (78 à 80%), l'oxygène (18 à 20%) et le dioxyde de carbone (0,2 à 3%). Quoique faible, la quantité de gaz carbonique présente dans le sol est nettement supérieure à celle présente dans l'air atmosphérique (0,03%). Ceci est dû à la respiration des organismes vivants du sol et à la minéralisation de la matière organique.

D'autres molécules gazeuses d'origine anthropique telles que les pesticides ou les HAP peuvent également être détectées dans l'atmosphère du sol.

Ces gaz peuvent exister dans le sol soit à l'état libre soit dissous dans la solution du sol. Cependant, dans certaines conditions (d'hydromorphie par exemple), la phase gazeuse peut être absente ; tout l'espace poral du sol est alors occupé par l'eau et le sol est dit saturé (Duchaufour, 1984 ; Robert, 1996 ; Calvet, 2003).

1.3. La phase solide du sol

La phase solide du sol est en général majoritairement minérale (90 à 99% de la masse du sol) mais comprend toujours une fraction organique dont le taux varie selon le type de sol et les conditions de pédogenèse. Les sols cultivés présentent des taux de matière organique compris dans une gamme allant de moins de 1% à 20% de la masse du sol (Calvet, 2003).

1.3.1. La fraction minérale

La fraction minérale du sol est formée par l'ensemble des produits d'altération physique, chimique et biochimique des minéraux dits « primaires » de la roche-mère (Duchaufour, 1984). Les minéraux du sol sont issus de trois différentes voies :

- l'héritage : il s'agit d'une simple microdivision sans transformation chimique des minéraux primaires. C'est le cas de plusieurs minéraux silicatés peu altérables tels que le quartz et certains feldspaths (KAlSi_3O_8 : l'orthose, la microline ...). L'héritage peut

également concerner certains minéraux des roches sédimentaires comme les carbonates de calcium (calcite, CaCO_3) ou les carbonates mixtes de calcium et de magnésium (dolomite, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$).

- la transformation : la microdivision des minéraux primaires peut s'accompagner de transformations chimiques mineures, comme la perte d'ions notamment. Les micas par exemple s'altèrent par perte de potassium pour donner des argiles de type illite et vermiculite.
- la néoformation : suite à des phénomènes de dissolution et de reprecipitation, de nouveaux minéraux entièrement transformés et reconstruits apparaissent. C'est ainsi que des minéraux argileux du type kaolinite et montmorillonite prennent naissance.

Par rapport à la roche-mère, la fraction minérale du sol se distingue par la présence de ces minéraux nouveaux (transformés et néoformés) dits secondaires et qui constituent le complexe d'altération du sol, formé principalement d'argiles, d'oxydes et d'oxyhydroxydes métalliques.

1.3.1.1. Les minéraux argileux

Les argiles sont des silicates d'aluminium appelés encore phyllosilicates en raison de leur structure en feuillets. On distingue deux grands types de feuillets auxquels correspondent les principaux types d'argiles (Robert, 1996) :

- les feuillets du type 1/1 (ou T-O) : ce type de feuillet est constitué d'une couche tétraédrique (T) superposée à une couche octaédrique (O). Dans la couche tétraédrique, la cavité centrale de chaque tétraèdre est occupée par un ion Si^{4+} encadré par quatre anions O^{2-} (Figure 1-1). La couche octaédrique est formée d'octaèdres occupés au centre par des ions Al^{3+} ou Mg^{2+} et encadrés par six anions $\text{O}^{2-} / \text{OH}^-$ (Figure 1-1).
- les feuillets du type (2/1) (ou T-O-T) : le feuillet comprend deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique.

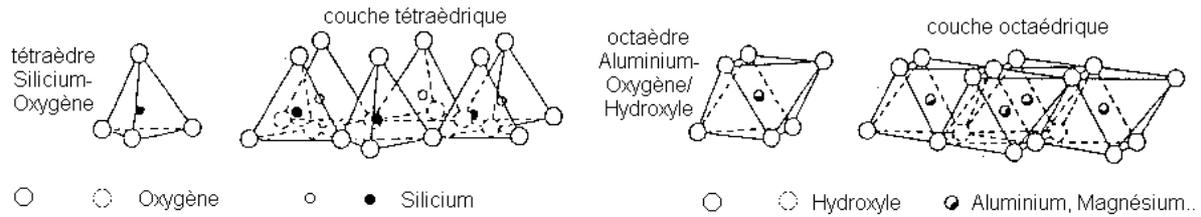


Figure 1-1. Structure des couches tétraédrique et octaédrique constitutives des feuillets argileux (Beauchamp, 2005)

Dans le sol, la plupart des minéraux argileux sont dotés de charges négatives : celles-ci résultent de la substitution isomorphique d'un cation de la maille cristalline par un cation de rayon ionique proche mais de moindre valence. Par exemple, Si^{4+} peut être remplacé par Al^{3+} dans la couche tétraédrique et Al^{3+} par Mg^{2+} ou Fe^{2+} dans la couche octaédrique, ce qui crée un déficit de charges positives au niveau du feuillet argileux. Afin de compenser ce déficit et conserver la neutralité électrique globale du cristal, des cations tels que le potassium K^+ et le calcium Ca^{2+} viennent s'insérer dans l'espace interfoliaire. Ces cations peuvent être échangés contre d'autres cations présents dans la solution du sol. La quantité de cations échangeables est donnée par la capacité d'échange cationique (CEC) qui dépend du type d'argile (Duchaufour, 1984 ; Robert, 1996 ; Calvet, 2003). Les minéraux argileux sont également caractérisés par leur surface spécifique, qui, déterminée par l'ensemble des surfaces externes et/ou internes des feuillets contribue avec la CEC à la réactivité des argiles vis-à-vis des molécules présentes dans la solution du sol. Le tableau 1-1 présente des exemples de minéraux argileux ainsi que certaines de leurs propriétés.

Tableau 1-1. Propriétés de quelques minéraux argileux (Duchaufour, 1984 ; Morel, 1996 ; Robert, 1996 ; Calvet, 2003)

Argile (Type, épaisseur d du feuillet)	Substitution isomorphique	CEC (méq/100g)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
Kaolinites (1/1, d = 0,7 Å)	Absence de substitution	5 - 15	10 - 30
Illites (2/1, d = 10 Å)	Substitution dans les couches tétraédriques (Si ⁴⁺ par Al ³⁺)	10 - 40	100 - 175
Smectites (2/1, d = 14 Å)	Substitution dans les couches tétraédriques mais surtout octaédriques (Al ³⁺ par Mg ²⁺)	80 - 150	700 - 880
Vermiculites (2/1, d =14 Å)	Substitution dans les couches tétraédriques (Si ⁴⁺ par Al ³⁺)	100 - 150	760

1.3.1.2. Les oxydes et oxyhydroxydes métalliques

Les oxydes et oxyhydroxydes de fer et d'aluminium essentiellement, mais aussi de manganèse, constituent avec les argiles une fraction importante du complexe d'altération du sol. Ces éléments sont libérés au cours de l'altération de minéraux ferro-magnésiens et argileux sous forme soluble (Fe³⁺, Fe²⁺, Al³⁺, Mn²⁺) puis précipitent en minéraux amorphes ou cristallisés. Leur structure (souvent hexagonal compact) est basée sur l'empilement d'octaèdres contenant dans la cavité octaédrique un cation métallique (Fe³⁺, Al³⁺...) encadrés d'ions O²⁻ ou OH⁻ (Robert, 1996). Les groupements OH présents à la surface des oxydes et oxyhydroxydes métalliques peuvent s'ioniser conférant ainsi à ces minéraux des charges de surface variables en fonction du pH.

Dans les sols, les oxydes et oxyhydroxydes de fer se présentent sous trois principales formes cristallines : la goethite (α FeOOH, Figure 1-2), l'hématite (α Fe₂O₃) et la ferrihydrite (Fe₅O₇(OH), 4H₂O) qui est un oxyhydroxyde très mal cristallisé. Les oxyhydroxydes d'aluminium peuvent exister sous forme amorphe appelée allophane (gel mixte d'aluminium et de silice) ou cristalline : la gibbsite (Al(OH)₃, Figure 1-2) (Duchaufour, 1984). La

birnessite ((Na,Ca)Mn₇O₁₄, 2,8H₂O, Figure 1-2) représente l'oxyde de manganèse le plus abondant dans les sols.

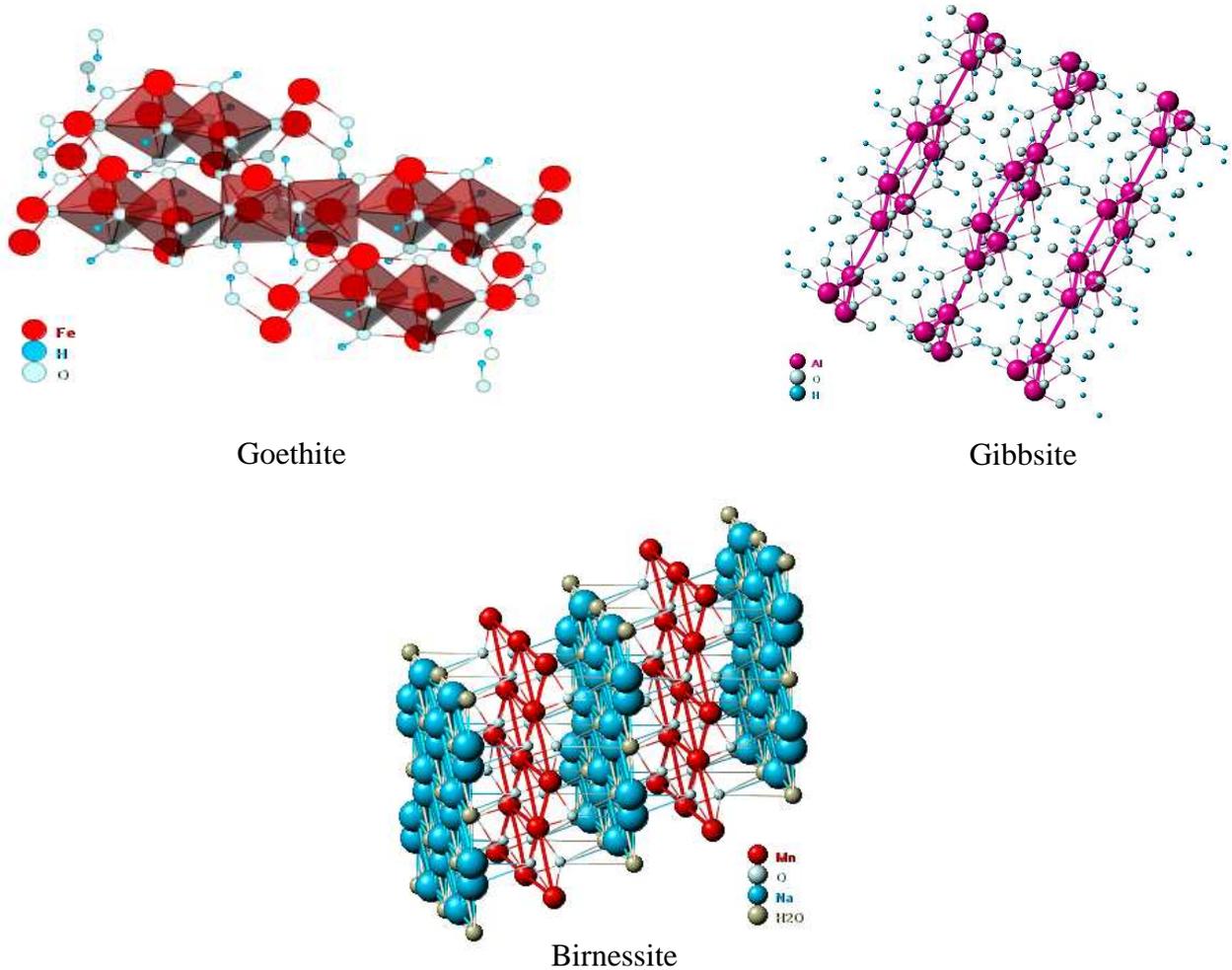


Figure 1-2. Exemples de structures d'oxydes et d'oxyhydroxydes (Webmineral, 2009)

1.3.2. La fraction organique

La matière organique du sol (MO) représente tous les composés organiques non vivants particuliers et moléculaires, d'origine animale, végétale ou microbienne, présents dans le sol (Calvet, 2003). Dans les sols cultivés, les quantités de matière organique et de carbone organique sont corrélées. Il est admis que la teneur en MO est égale à 1,72 fois celle en carbone organique (Duchaufour, 1984).

La matière organique fraîche à l'origine de celle du sol est constituée de débris végétaux ou animaux de différentes natures (feuilles mortes, résidus de culture, cadavres d'animaux...) dont les molécules subissent d'abord une décomposition microbienne qui libère

des composés plus ou moins simples (sucres, acides aminés, cellulose), le plus souvent solubles. Ces composés peuvent alors suivre deux voies (Figure 1-3) :

- la minéralisation primaire : à l'issue de laquelle, la matière organique fraîche se transforme en composés minéraux solubles ou gazeux (CO_2 , NH_4^+ ...). Cette transformation est d'autant plus rapide que le sol est biologiquement actif.
- l'humification : il s'agit d'une réorganisation des composés simples qui génère de nouvelles molécules plus complexes et plus stables portant le nom de substances humiques ou d'humus. L'humus se minéralise à son tour mais plus lentement que la matière organique fraîche : c'est la minéralisation secondaire (Duchaufour, 1984).

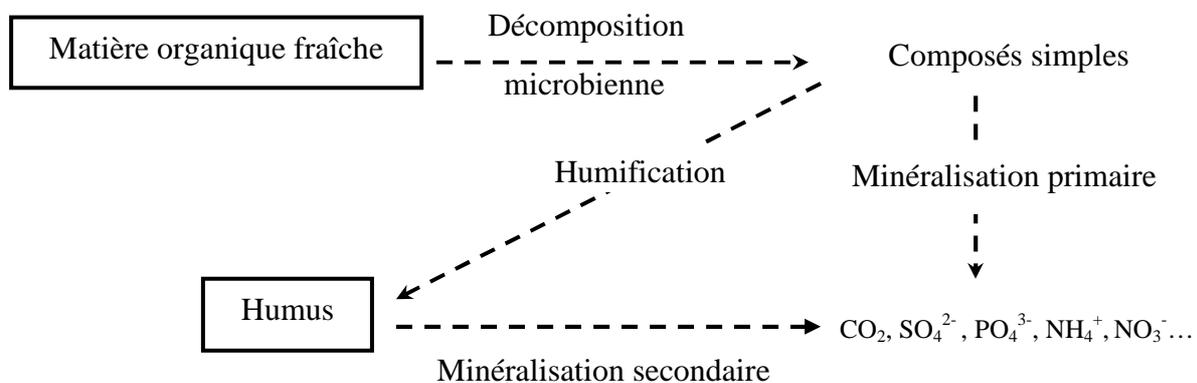


Figure 1-3. Evolution générale de la matière organique fraîche du sol

La fraction organique des sols comprend également des organismes vivants : des bactéries, des champignons, des vers de terre mais aussi des racines qui constituent jusqu'à 50% de la biomasse des sols. Cette biomasse est d'une considérable importance dans le fonctionnement du sol car elle assure la minéralisation et l'humification de la MO, la structuration et l'aération du sol et contribue également à la dégradation des xénobiotiques.

1.3.2.1. Classification

La matière organique du sol comprend un grand nombre de constituants organiques qui peuvent être classés selon leur présence sous forme de structures cellulaires reconnaissables ou de molécules individualisées. On distingue :

- la matière organique particulaire : composée de fragments de tissus organiques non décomposés ou partiellement décomposés, identifiables par leur structure cellulaire, principalement présents dans la fraction du sol supérieure à 50 μm . Ces fragments peuvent être ou non associés aux minéraux du sol.
- la matière organique moléculaire : elle est constituée de molécules de différentes tailles issues des transformations biochimiques des constituants tissulaires de la MO. Dans cette catégorie, une importante distinction est faite entre les substances humiques et les substances non humiques (Stevenson, 1994).

Les substances non humiques appartiennent à des familles chimiques bien définies : hydrates de carbone, lipides, acides aminés, protéines, lignines ... Une fraction de ces molécules, de masse moléculaire plus faible que les substances humiques, peut être dissoute dans la solution du sol mais la majorité des molécules est associée aux minéraux argileux et aux substances humiques (Stevenson, 1994).

Les substances humiques représentent la majeure partie (60 à 70%) de la matière organique des sols (Griffith et Schnitzer, 1975). Ce sont des macromolécules acides de composition et structure chimique complexes et très hétérogènes. Trois groupes de substances humiques ont été définis selon un critère de solubilité en milieux acide et alcalin. Les acides humiques sont solubles en milieu alcalin mais insolubles en milieu acide, les acides fulviques sont solubles aussi bien en milieux alcalin qu'acide et l'humine est insoluble quelque soit le pH (Pignatello, 1998 ; Huang et *al.*, 2003). Dans le sol, les substances humiques sont en général associées aux argiles, formant ainsi le complexe argilo-humique qui joue un rôle essentiel dans la structuration du sol et dans la détermination de ses propriétés physico-chimiques. La liaison entre les composés organiques et argileux au niveau du complexe argilo-humique est assurée par des ponts cationiques impliquant des cations tels que Ca^{2+} , Al^{3+} et Fe^{2+} (Oades, 1988).

Aujourd'hui encore, malgré le grand nombre de travaux alloués à l'étude des substances humiques, leur structure reste encore mal définie car en plus de leur grande hétérogénéité, il est difficile de les isoler et de les caractériser sans altérer leur structure et composition chimique. Une large palette de techniques est utilisée pour la caractérisation des substances humiques. Citons par exemple l'analyse élémentaire qui donne la composition élémentaire des substances humiques (C, H, N, O, S), les techniques spectroscopiques telles

que la fluorescence, l'infrarouge, l'UV-visible et la résonance magnétique nucléaire (RMN), ou encore les techniques pyrolytiques (Derenne *et al.*, 1997 ; Abbt-Braun *et al.*, 2004 ; Ndira, 2006). La plupart des connaissances concernant ces composés provient néanmoins d'études en solution des acides humiques et fulviques (Pignatello, 1998).

La complexité des substances humiques est bien illustrée dans la figure 1-4 qui montre une structure hypothétique proposée par Stevenson (1994) pour un acide humique. Ce composé est un mélange de macromolécules aromatiques avec des acides aminés, des sucres, des peptides liés par des composés aliphatiques, avec une richesse particulière en groupements OH phénolique et carboxylique. Ainsi, on ne parle pas pour les substances humiques de structure moléculaire complète et bien définie mais plutôt de pseudo-structure (MacCarthy, 2001). Notons de plus qu'en raison de leurs nombreux groupements fonctionnels COOH et OH, les substances humiques ont une capacité d'échange cationique élevée (200 à 500 méq/100) (Duchaufour, 1984).

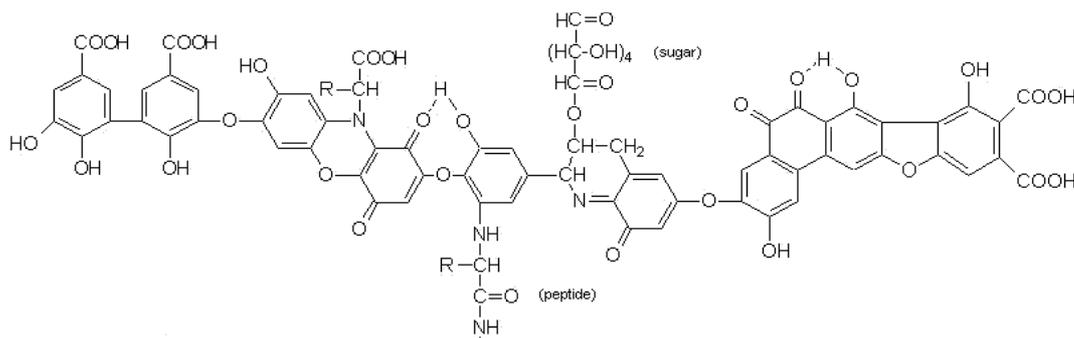


Figure 1-4. Structure hypothétique d'un acide humique (Stevenson, 1994)

1.3.2.2. Rôles

La matière organique joue un rôle fondamental dans le fonctionnement physique, chimique et biologique des sols et dans le maintien de leur qualité. En effet, la MO constitue une niche écologique et un substrat énergétique pour les microorganismes telluriques et est donc indirectement impliquée dans la biodégradation de différents polluants organiques (les hydrocarbures aliphatiques polycycliques, les pesticides ...) (Balesdent, 1996). De par sa capacité d'échange cationique et son pouvoir absorbant importants, la MO constitue également une réserve minérale et hydrique considérable du sol. En outre, elle joue le rôle d'un ciment qui lie les agrégats du sol et contribue ainsi à sa stabilité structurale. Il en découle

une amélioration de l'aération, de la perméabilité et de la résistance à l'érosion (Dutartre et al., 1993 ; Le Bissonnais *et al.*, 2002 ; Annabi, 2005). Par ailleurs, la MO contribue à l'amélioration de la qualité de l'eau des nappes *via* la rétention de nombreux polluants inorganiques et organiques (Stevenson, 1994 ; Barriuso *et al.*, 1996).

2. Les pesticides

2.1. Définition

Le mot « pesticide », emprunté à la terminologie anglaise, englobe toutes les substances chimiques utilisées pour lutter contre les organismes vivants (microbes, animaux ou végétaux) considérés comme nuisibles aux cultures et récoltes, à la santé humaine et vétérinaire, ainsi qu'aux bâtiments et surfaces non agricoles (routes, voies ferrées ...) (Fournier, 1988 ; Calvet *et al.*, 2005).

Dans le langage courant, le terme pesticide est généralement associé à un usage agricole de ces substances, or le terme générique englobe également les usages domestiques et urbains. D'un point de vue réglementaire, on distingue les produits utilisés principalement pour la protection des végétaux, que l'on appelle « produits phytopharmaceutiques » ou plus communément « produits phytosanitaires » (Directive 91/414/CE).

En général, un produit phytosanitaire est une préparation constituée d'une ou plusieurs matières actives responsables de l'effet du pesticide, auxquelles sont ajoutées d'autres substances n'ayant pas d'activité biologique telles que des solvants, des tensioactifs, des antimoussants. Ces adjuvants servent à améliorer l'efficacité des pesticides et à faciliter leur emploi (Fournier, 1988). L'ensemble des opérations conduisant à l'obtention d'une préparation commerciale à partir d'une matière active porte le nom de formulation. En France, il existe aujourd'hui près de 8000 formulations commerciales dérivées à partir de 500 substances actives différentes. Préalablement à leur mise sur le marché, ces formulations sont soumises à une procédure d'évaluation de leur efficacité sur leurs cibles supposées et des risques que leur emploi peut présenter pour l'utilisateur, le consommateur et l'environnement (INRA et Cemagref, 2005 ; Ifen, 2007).

2.2. Classification

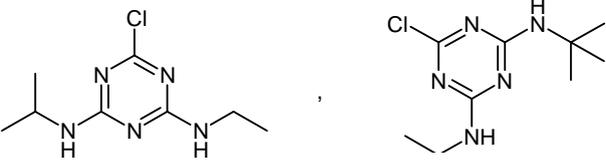
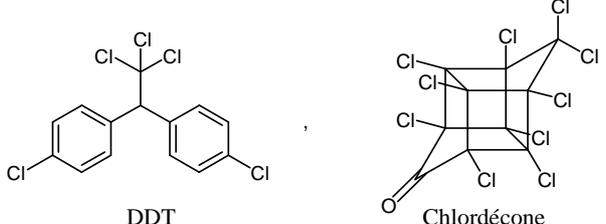
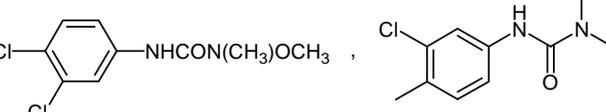
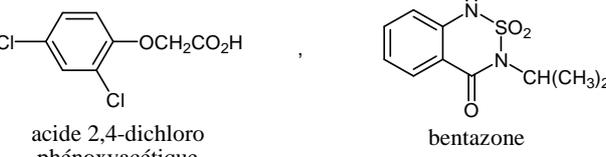
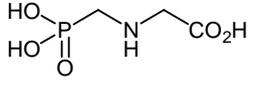
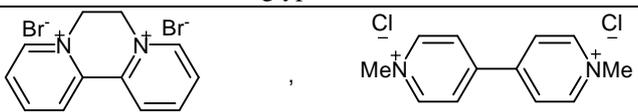
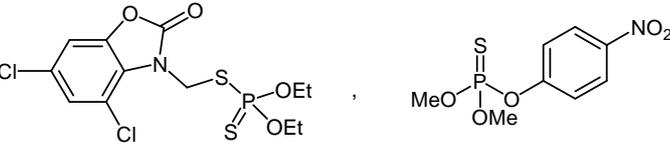
Les produits phytosanitaires peuvent être classés en fonction des organismes-cibles qu'ils visent. Les principales catégories de pesticides sont les herbicides, les insecticides, et

les fongicides. Selon les derniers chiffres donnés par l'Union des Industries de la Protection des Plantes (UIPP), plus de 78 000 tonnes de substances actives ont été commercialisées en France en 2008. Les fongicides représentent 48% des tonnages de matières actives commercialisées en France, suivis par les herbicides avec 40% du volume total des ventes (UIPP, 2009).

Les pesticides peuvent être également classés en fonction de leur nature chimique en molécules inorganiques, organométalliques et organiques. Les pesticides organiques, de loin les plus nombreux, appartiennent à plus de 80 familles chimiques. Ces familles sont définies par un groupe d'atomes qui constituent une structure de base. Le tableau 1-2 qui présente quelques exemples choisis de pesticides rend compte de la grande diversité des molécules. La présence de certains groupements fonctionnels et/ou atomes confère aux pesticides certaines propriétés physico-chimiques (ionisabilité, hydrophobie, solubilité, persistance). Par exemple, un pesticide possédant un groupement donneur ou accepteur de proton est susceptible de s'ioniser. Un pesticide comprenant des atomes de chlore est généralement récalcitrant à la dégradation. Toutefois, il est important de souligner que la connaissance de la famille chimique à laquelle un pesticide appartient ne suffit pas à elle seule à la définition de ses propriétés ni à la prédiction de son comportement dans l'environnement.

Parmi les familles qui suscitent le plus d'intérêt en France et dans le monde, citons les triazines et les organochlorés. Les triazines comptent parmi les plus anciens herbicides, les recherches sur ces composés ayant commencé dans les années 50. Dans cette classe, on trouve l'atrazine, l'un des herbicides les plus employés dans le monde. L'utilisation de l'atrazine est interdite en France depuis 2003 et dans l'Union Européenne depuis 2007 avec la décision 2004/141/CE à cause des risques écotoxicologiques et de pollution des eaux souterraines que présente cet herbicide. Selon une étude de l'Ifen (2007), l'atrazine et ses trois métabolites (l'atrazine déséthyl, l'atrazine déisopropyl et la 2-hydroxyatrazine) figurent parmi les substances les plus quantifiées en 2005 dans les eaux souterraines en France. Le terbuméton (molécule étudiée dans ce mémoire), un herbicide appartenant à cette même famille des triazines a été détecté dans les eaux de captage alimentant la ville de Reims à des teneurs voisines ou parfois supérieures à la limite de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ fixée par la Communauté Européenne pour les eaux destinées à la consommation humaine.

Tableau 1-2. Exemples de pesticides

Famille chimique	Exemples de pesticides
Triazines	 atrazine , terbutylazine
Organochlorés	 DDT , Chlordécone
Urées substituées	 linuron , Chlorotoluron
Acides et amines	 acide 2,4-dichloro phénoxyacétique , bentazone
Amino-phosphonates	 glyphosate
Bipyridinium Ammoniums quaternaires	 diquat , paraquat
Organophosphorés	 phosalone , parathion

Les organochlorés sont représentés par un grand nombre de composés chimiques contenant plusieurs atomes de chlore. Deux insecticides connus de cette famille sont le dichlorodiphényltrichloroéthane, plus connu sous le nom de DDT, et le chlordécone. Présentant des effets néfastes pour la vie animale, l'usage du DDT en agriculture a été interdit dans la plupart des pays développés au cours des années 1970 et 1980 mais reste aujourd'hui

encore toléré dans les pays tropicaux pour la lutte contre les épidémies telles que le paludisme et le typhus. Quant au chlordécone, ce composé pose actuellement le problème d'une contamination généralisée des écosystèmes antillais où il n'a été interdit qu'en 1993, alors qu'il est interdit en France métropolitaine depuis 1990 et aux Etats-Unis depuis 1976 (Bocquene et Franco, 2005 ; Coast *et al.*, 2006). Toxiques, bioaccumulés dans les tissus vivants et lentement dégradés dans les sols, ces deux composés organochlorés (DDT et chlordécone) réunissent les critères qui permettent de les considérer comme des polluants organiques persistants.

2.3. Modes d'action

Selon la nature de leur cible, les pesticides peuvent être classés en trois principales catégories : les herbicides (contre les mauvaises herbes), les insecticides (contre les insectes) et les fongicides (contre les champignons). L'action des pesticides sur les organismes vivants qu'ils visent se fait suivant différents modes.

Les herbicides peuvent agir sur les adventices se trouvant en concurrence avec une culture donnée en inhibant la photosynthèse ou les réactions enzymatiques impliquées dans la synthèse des lipides et des acides aminés chez les mauvaises herbes. D'autres herbicides agissent en perturbant la division cellulaire et la croissance des adventices. La notion de sélectivité est également importante : dans des conditions d'emploi bien définies, certains herbicides sont sélectifs et ne contrôlent que certaines plantes parmi celles qui sont traitées, d'autres sont non sélectifs (dits encore totaux ou à large spectre) et leur action touche toutes les espèces végétales traitées.

Concernant les insecticides, leurs effets toxiques s'exercent sur des fonctions vitales de l'insecte telles que la transmission de l'influx nerveux et la respiration. Les insecticides agissent par contact, ou par inhalation ou ingestion des molécules par l'insecte.

Les fongicides peuvent contrôler les champignons en affectant leur respiration ou leur division cellulaire ou en inhibant la biosynthèse des acides aminés et des stérols.

Une autre distinction est faite selon le mode d'action des produits phytosanitaires. Certains pesticides peuvent agir sur la partie de l'organisme vivant (plante, insecte ...) avec laquelle ils entrent en contact et sont alors dits « de contact » ou peuvent être absorbés par la

plante et circuler dans les vaisseaux conducteurs avec la sève et sont qualifiés dans ce cas de « systémiques ».

3. Rétention des pesticides dans le sol

Dès leur application, les produits phytosanitaires se dissipent dans les différents compartiments du milieu naturel en suivant différentes voies : la volatilisation, l'entraînement vers les eaux de surface par ruissellement, le transfert vertical à travers les sols, la photolyse, l'absorption par les organismes vivants ...

Au niveau du sol, deux processus majeurs conditionnent le devenir des pesticides : la dégradation (biotique et abiotique) et la rétention par la matrice solide du sol (phénomènes d'adsorption-désorption). Une fraction du pesticide peut rester mobile dans la solution du sol et constitue la fraction dite disponible. En effet, le pesticide va être disponible (i) pour les organismes vivants (plantes, microorganismes), on parle dans ce cas de biodisponibilité mais également (ii) pour l'entraînement en profondeur vers les eaux souterraines, engendrant ainsi leur contamination (Barriuso *et al.*, 1996) (Figure 1-5).

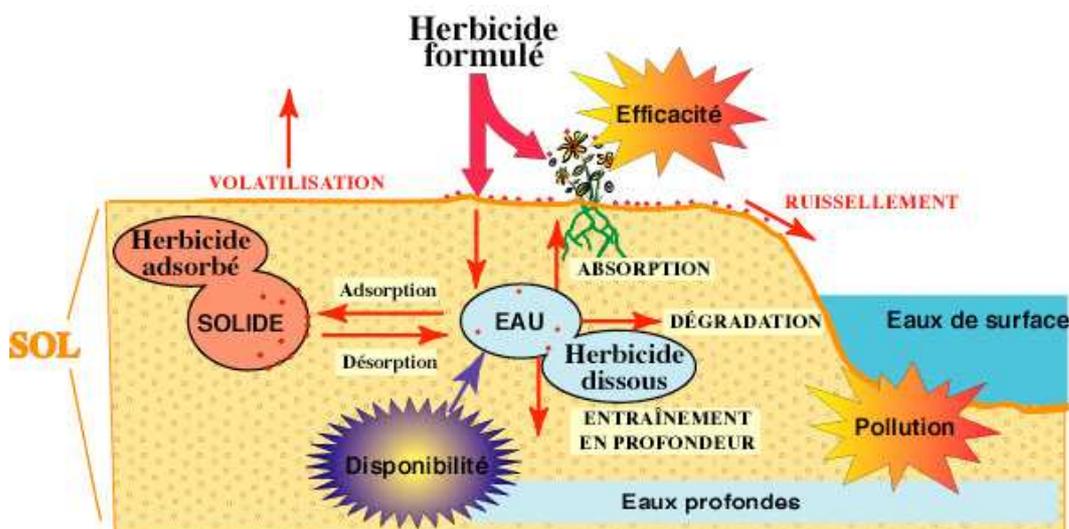


Figure 1-5. Principaux processus de dissipation des herbicides dans l'environnement (Barriuso *et al.*, 1996)

La rétention des produits phytosanitaires dans les sols est un processus important car il régle la persistance des pesticides, leur biodisponibilité et leur transfert vers les eaux de surface et souterraines. D'une manière générale, la rétention des pesticides au niveau du sol limite leur dégradation et réduit leur transfert vers les nappes (Gajbhiye et Gupta, 2001 ; Koskinen *et al.*, 2002 ; Cooke *et al.*, 2004 ; Ariaz-Estevéz *et al.*, 2008).

3.1. Définition des phénomènes d'adsorption-désorption

La rétention est l'un des processus majeurs auxquels sont soumis les pesticides dans le sol. Le terme « rétention » englobe l'ensemble des phénomènes physico-chimiques et biologiques qui conduisent à une immobilisation plus ou moins longue des pesticides : absorption par les végétaux ou par la microflore du sol, précipitation, adsorption.

L'adsorption des pesticides par le sol est le processus de rétention le plus étudié et le mieux connu. L'adsorption *sensu stricto* est définie comme un phénomène interfacial qui correspond au transfert d'ions ou de molécules (les pesticides) depuis une phase fluide (la solution du sol) et à leur accumulation sur la phase solide du sol constituée par les minéraux et la matière organique (Sposito, 1989 ; Calvet *et al.*, 2005).

Le phénomène inverse de l'adsorption est appelé désorption. Il correspond à la libération dans la solution du sol de molécules préalablement adsorbées sur la phase solide. L'étude de la désorption permet de renseigner sur la réversibilité de l'adsorption des pesticides et éventuellement de fournir des informations sur la nature des interactions sol-pesticides mises en jeu. La désorption peut ne pas être complètement réversible, on est alors en présence d'un phénomène d'hystérésis. L'hystérésis peut avoir plusieurs explications dont la diffusion lente des molécules hors de la microporosité, la rétention irréversible des pesticides due à des interactions spécifiques avec les surfaces adsorbantes du sol, le piégeage physique des molécules dans les agrégats du sol ou dans la matière organique, les pertes de pesticide par dégradation et/ou volatilisation (Pignatello et Huang, 1991 ; Beulke *et al.*, 2004 ; Calvet *et al.*, 2005).

3.2. Facteurs influençant la rétention des pesticides dans le sol

L'intérêt porté à la rétention des produits phytosanitaires dans les sols a débuté dans les années 60 (Bailey et White, 1964 ; Wershaw *et al.*, 1969 ; Goring et Hamaker, 1972).

Depuis, les données cumulées ont permis de mieux comprendre le comportement des pesticides dans les sols et de cerner de nombreux aspects relatifs à leur adsorption et transfert.

Cependant, malgré des centaines d'études consacrées à ce sujet depuis plus de quatre décennies, il reste très difficile de connaître avec précision la contribution relative des différents constituants du sol à la sorption d'un pesticide donné. En effet, les constituants du sol sont nombreux, de nature complexe et hétérogène et des interactions organo-minérales ont souvent lieu (Edwards et Bremner, 1967 ; Chenu *et al.*, 2002 ; Gautret *et al.*, 2006 ; Ahangar *et al.*, 2008a). De plus, les pesticides sont très diversifiés et couvrent une large gamme de propriétés physico-chimiques.

Dans la littérature, la rétention des pesticides par les sols est considérée comme étant la résultante, à la fois, des propriétés physico-chimiques des pesticides et de celles du sol. Nous avons donc fait le choix dans cette synthèse bibliographique de présenter les différents facteurs influant sur la rétention des pesticides en les classant en deux types : ceux liés aux caractéristiques des sols et ceux liés aux propriétés des pesticides.

3.2 1. Facteurs liés aux propriétés du sol

3.2.1.1. La matière organique

La matière organique est souvent décrite comme le constituant majoritairement responsable de la rétention des pesticides par les sols. Ce rôle prépondérant est surtout observé dans le cas des pesticides non ionisés (Swoboda et Thomas, 1968 ; Chiou *et al.*, 1983 ; Kile *et al.*, 1995). En effet, la littérature abonde en travaux où la matière organique apparaît comme le paramètre le mieux corrélé à l'adsorption des pesticides sur la phase solide du sol. Parmi les travaux s'y rapportant, citons l'exemple de l'isoproturon. De nombreuses études ont montré que la rétention de cet herbicide est une fonction croissante de la teneur en MO des sols (Spark et Swift, 2002 ; Cooke *et al.*, 2004 ; Boivin *et al.*, 2005a). C'est ainsi que certaines pratiques culturales visant à enrichir les sols cultivés en carbone organique ont pour conséquence l'accroissement de leurs capacités de rétention vis-à-vis des produits phytosanitaires. Majumdar et Singh (2007) ont constaté pour un sol ayant reçu des doses croissantes de fumier, que les quantités adsorbées de métribuzine augmentent avec la dose de fumier apportée. L'observation de Kumar et Singh (2009) concernant l'accroissement de la capacité de rétention de l'azoxystrobine suite à l'apport de compost au niveau du sol va dans le même sens. Par ailleurs, un sol ayant subi une destruction partielle de sa MO, voit sa

capacité de rétention décroître par rapport à celle du même sol ayant conservé sa teneur initiale en carbone organique (Saltzman *et al.*, 1972 ; Pusino *et al.*, 1994 ; Beck et Jones, 1996; Gao *et al.*, 1998 ; Clausen *et al.*, 2004). Les données d'adsorption compilées par Coquet (2002) pour trois herbicides (l'isoproturon, le métamitron et l'atrazine) et 14 sols montrent une grande variabilité de la rétention expliquée à plus de 97 % par les variations de la teneur en carbone organique des sols.

Par ailleurs, plus récemment, de nombreuses équipes ont porté leur intérêt sur la nature de la matière organique du sol car l'adsorption des pesticides par les sols est influencée non seulement par la quantité de MO mais également par ses propriétés physico-chimiques. Ainsi, une multitude de travaux ayant pour objet la caractérisation de la matière organique du sol ont été publiés en vue d'établir des relations entre la composition de la MO et les capacités de rétention des polluants organiques (Cook et Langford, 1998 ; Golding *et al.*, 2005 ; Bonin et Simpson, 2007). A cet égard, la résonance magnétique nucléaire à l'état solide s'avère être un outil fréquemment utilisé en vue d'une meilleure compréhension des interactions pesticide-MO à l'échelle moléculaire (Ahmad *et al.* 2001 ; Madrigal-Monarrez, 2004 ; Smernik, 2005 ; Simpson, 2006 ; Ahangar *et al.*, 2008b). Par exemple, Ahmad *et al.* (2001) ont montré que la rétention de deux pesticides non ioniques (le carbaryl et le phosalone) est corrélée positivement à l'aromaticité de la MO et négativement à la teneur en carbone aliphatique. Une étude analogue conduite par Ahangar *et al.* (2008b) a abouti aux mêmes conclusions pour le diuron. De même, Benoit *et al.* (2007) ont mis en évidence que l'adsorption de l'isoproturon et du diflufénicanil augmente avec les caractères hydrophobe et aromatique de la matière organique particulaire du sol. Néanmoins, certaines études ont démontré que la contribution du carbone aliphatique ne peut être ignorée pour un grand nombre de polluants organiques (HAP, pesticides) (Salloum *et al.*, 2002 ; Chefetz et Xing, 2009).

Le degré d'humification de la matière organique des sols est également un des facteurs qui déterminent sa composition chimique (Krosshavn *et al.*, 1992 ; Chefetz *et al.*, 2002). La décomposition de la MO s'accompagne en général d'une augmentation des C-alkyl et d'une diminution des O-alkyl (Baldock *et al.*, 1997 ; Webster *et al.*, 2001). Ces changements ne sont pas sans conséquences sur l'affinité des matières organiques pour les pesticides. En effet, plusieurs travaux ont montré que la MO peu décomposée présente des capacités d'adsorption plus importantes que celles de la MO humifiée (Barriuso et Koskinen, 1996 ; Benoit *et al.*, 2000 ; Hang *et al.*, 2003). L'origine de la MO affecte également sa composition chimique. Par

exemple, selon Chen *et al.* (2004), la conversion de la forêt naturelle en forêt plantée par l'homme a engendré une augmentation de la fraction C-alkyl de la MO, au détriment de la fraction O-alkyl.

3.2.1.2. Les argiles

Comme indiqué dans les paragraphes précédents, il est souvent admis que la rétention des polluants organiques non ionisés est fortement corrélée à la matière organique du sol. Cependant, dans le cas des pesticides polaires et ionisés et dans les sols à faible teneur en MO, le rôle des argiles peut devenir important, voire dominer le processus d'adsorption (Laird *et al.*, 1994 ; Cox *et al.*, 1996 ; Sheng *et al.*, 2001). En revanche, pour les pesticides non polaires, la contribution des argiles est moins importante ; ce qui est dû à la présence de molécules d'eau beaucoup plus polaires, qui ont donc une grande affinité pour les sites d'adsorption des surfaces argileuses.

Plusieurs études ont été menées dans le but de déterminer la contribution des argiles à la rétention des pesticides. Par exemple, dans les sols dont les teneurs en carbone organique excèdent 2,7%, l'adsorption de l'isoproturon est contrôlée principalement par la matière organique. En revanche, en deçà de cette teneur, ce sont les minéraux argileux qui gouvernent la rétention de cet herbicide (Worrall *et al.*, 1996). Dans le même sens, Green et Karickhoff (1990) ont suggéré que le taux d'argiles dans les sols doit être au moins 40 fois celui de la MO pour que la sorption du métolachlor soit dominée par les minéraux argileux. Récemment, Liu *et al.* (2008) ont montré que la contribution de la fraction argileuse à la rétention du butachlor devient significative à partir d'un ratio argiles sur carbone organique égal à 60.

Par ailleurs, la rétention des pesticides par les minéraux argileux dépend du type d'argile et de la nature des cations échangeables. En effet, une adsorption plus importante sur les smectites que sur la kaolinite a été observée pour l'isoproturon et l'atrazine (Worrall *et al.*, 1996 ; Moreau-Kervevan et Mouvet, 1998). De même, des capacités de rétention de la montmorillonite (argile de la famille des smectites) nettement supérieures à celles de la kaolinite ont été déterminées par Fushiwaki et Urano (2001) pour une large gamme de pesticides. Ces différences s'expliquent par une surface spécifique et une capacité d'échange cationique plus grandes dans le cas des smectites (Worrall *et al.*, 1996 ; Moreau-Kervevan et Mouvet, 1998). Dans une étude comparative de la rétention de l'atrazine par 14 types de smectites, Laird *et al.* (1992) ont rapporté des taux d'adsorption variant de 0 à 100%. Les

auteurs attribuent cette variabilité à deux principaux paramètres : les quantités d'atrazine retenues augmentent avec la surface spécifique des minéraux argileux et diminuent au contraire avec la densité de charge de surface. Ces résultats indiquent que la connaissance du taux global des argiles au niveau d'un sol n'est pas suffisante pour prédire la rétention des pesticides et qu'il est nécessaire de prendre en compte la nature des minéraux argileux constitutifs ainsi que leurs caractéristiques physico-chimiques.

La nature des cations échangeables conditionne également le potentiel d'adsorption des argiles. En effet, l'étude de l'adsorption de différents herbicides par des smectites en présence des cations K^+ et Ca^{2+} a révélé que les smectites saturées en K^+ sont plus efficaces que les smectites saturées en Ca^{2+} en terme d'adsorption (Li *et al.*, 2003 ; Li *et al.*, 2004). Sheng *et al.* (2001) ont trouvé des résultats similaires pour l'adsorption de l'atrazine, 7 fois plus importante sur les K^+ -smectites que sur les Ca^{2+} -smectites. Ce comportement serait lié à la sphère d'hydratation du cation, plus grande pour le calcium que pour le potassium. Les molécules d'eau de la sphère d'hydratation agissent en affaiblissant d'une part, les interactions entre le cation et le pesticide et en limitant d'autre part, l'accès des molécules de pesticide aux sites d'adsorption sur les surfaces argileuses.

Par ailleurs, si le cation compensateur est un cation métallique, ce dernier peut interagir avec les pesticides pour former des complexes. En effet, lors de l'étude de l'adsorption de l'atrazine sur des montmorillonites saturées avec différents cations (Ca^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} et Fe^{3+}), Herwig *et al.* (2001) ont constaté en comparaison avec les Ca^{2+} -montmorillonites, des capacités de rétention des argiles nettement plus importantes en présence des cations métalliques. Les auteurs ont émis l'hypothèse d'une complexation du pesticide avec les cations métalliques. Une telle complexation a été mise en évidence pour de nombreux pesticides, tels que le 3-aminotriazole avec le cuivre (Russel *et al.* 1968 ; Flogeac *et al.* 2005a), ou le glyphosate avec le cadmium (Ramstedt *et al.*, 2005) et le cuivre (Sheals *et al.*, 2000).

3.2.1.3. Le pH

Le pH du sol est une caractéristique importante qui peut affecter de manière significative l'adsorption des pesticides. En effet, le pH conditionne les charges portées par les pesticides ionisables et les surfaces adsorbantes du sol (Weber *et al.*, 2004 ; Calvet *et al.*, 2005 ; Kah et Brown, 2007).

D'une manière générale, une diminution des quantités retenues de pesticides ionisables est observée quand le pH augmente (Kah et Brown, 2007). Ainsi, pour les pesticides à caractère acide, leur dissociation en anions avec l'augmentation du pH résulte en une réduction de leur rétention par les sols. Ceci a été constaté pour différentes molécules : le glyphosate (De Jonge et De Jonge, 1999), le bentazone (Thorstensen *et al.*, 2001 ; Boivin *et al.*, 2005b), le clofencet (Dubus *et al.*, 2001), le 2,4-D (Spadotto et Hornsby, 2003). En effet, les espèces anioniques sont faiblement adsorbées en raison de la répulsion électrostatique avec les surfaces adsorbantes du sol qui portent souvent des charges négatives. Par ailleurs, en conditions acides, certains pesticides (des acides faibles) existent majoritairement sous leur forme neutre, moins soluble que la forme anionique, et sont donc plus retenus (Thorstensen *et al.*, 2001).

Une corrélation négative de l'adsorption avec le pH a également été rapportée dans le cas de pesticides basiques tels que le prochloraz (De Jonge et De Jonge, 1999), l'atrazine, le terbutylazine ou encore le fluoroxypr (famille des triazines) (Gao *et al.*, 1998a) . Pour ces molécules, la diminution du pH du sol résulte en une augmentation de la fraction cationique des pesticides étudiés, ce qui favorise leur rétention par la MO et les argiles chargées négativement.

D'autres études ont montré que le pH peut influencer la rétention des pesticides autrement que par des effets de charges. En effet, dans certains cas, une augmentation du pH peut induire une dissolution partielle de la MO et conduire à la formation de complexe MO dissoute-pesticide en solution, ce qui serait à l'origine de la réduction des quantités adsorbées (De Jonge et De Jonge, 1999).

3.2.1.4. Autres facteurs

Dans les sols, certains constituants jouent un rôle souvent moins important que celui des argiles et de la matière organique, mais peuvent néanmoins être des facteurs susceptibles de modifier les phénomènes de rétention des pesticides. C'est le cas notamment des oxydes de fer et d'aluminium qui retiennent de façon significative les pesticides polaires et ionisés (bentazone, 2,4-D, mécoprop, clofencet), mais très faiblement les molécules non ionisées au pH de l'étude telles que l'atrazine et l'isoproturon (Celis *et al.*, 1997 ; Clausen et Fabricius, 2001 ; Clausen *et al.*, 2001 ; Dubus *et al.*, 2001). Par ailleurs, dans les sols calcaires, la

présence de calcite en grandes quantités affecte négativement la rétention des pesticides (Gulut et Sayin, 1998 ; Boudesocque, 2006 ; Nkedi-Kizza *et al.*, 2006).

D'autre part, la présence de cations métalliques dans le sol peut influencer la rétention des pesticides. En effet, lors de l'étude de la co-adsorption de l'isoproturon et de différents cations métalliques dans notre laboratoire, il a été montré que les quantités d'herbicide retenues par le sol sont significativement réduites en présence de cuivre et de chrome, mais en revanche augmentées en présence du fer (Flogeac *et al.*, 2005b). Les auteurs émettent l'hypothèse d'une compétition entre les molécules organiques et les cations Cu^{2+} et Cr^{3+} sur les sites d'adsorption présents au niveau du sol. L'effet promoteur du fer a été attribué à des interactions spécifiques de ce cation avec l'isoproturon. Dans un travail analogue au sein de notre laboratoire, Abiven *et al.* (2006) ont constaté une diminution de la rétention du terbuméton en présence de fortes concentrations de cuivre dans le sol. Ce comportement pourrait s'expliquer par une modification de la charge de surface du sol après adsorption du cuivre. D'autres études ont mis en évidence la formation de complexes métal-glyphosate en solution, ce qui engendre une diminution de la sorption de cette molécule par le sol (Maqueda *et al.*, 1998 ; Morillo *et al.*, 2002 ; Undabeytia *et al.*, 2002).

En plus des constituants du sol, d'autres facteurs pédoclimatiques, comme l'état d'humidité du sol, peuvent influencer de différentes manières l'adsorption des produits phytosanitaires (Bailey et White, 1964 ; Gaillardon et Dur, 1995 ; Urena-Amate *et al.*, 2005). D'une part, la rétention d'un pesticide peut être réduite quand celui-ci est appliqué sur un sol humide surtout si ce dernier est peu polaire (Bailey et White, 1964). D'autre part, la présence d'eau peut favoriser la diffusion des molécules dans la matrice solide du sol et conduire par conséquent à un accroissement des quantités adsorbées (Guimont, 2005).

La température est également un paramètre pouvant indirectement influencer l'adsorption en agissant sur la solubilité du pesticide. En général, lorsque la température augmente, le pesticide devient plus soluble et il est par conséquent moins retenu par le sol (Bailey et White, 1964 ; Yaron *et al.*, 1996).

3.2.2. Facteurs liés aux propriétés des pesticides

Au même titre que les caractéristiques physico-chimiques du sol, les propriétés des pesticides revêtent une grande importance dans les processus d'adsorption. La structure

moléculaire, le caractère ionisable, la solubilité et les caractéristiques de partition des pesticides sont les propriétés les plus discutées dans la littérature (Bailey et White, 1970 ; Calvet *et al.*, 2005).

La structure moléculaire du pesticide joue un rôle important dans la détermination de sa réactivité chimique et de ses interactions avec les surfaces adsorbantes du sol. La présence de groupements chimiques fonctionnels donnés se traduit par des propriétés comme l'ionisabilité, la polarité ou encore la solubilité. Par exemple, les pesticides possédant des groupements carboxyliques ou phénoliques vont se comporter comme des acides. En revanche, les molécules présentant des noyaux du type triazine, pyridine et pyrimidine présenteront plutôt un caractère basique. Le caractère hydrophobe, lui, est conditionné par la présence de groupements aliphatiques et aromatiques (Calvet *et al.*, 2005).

L'ionisation des pesticides est un facteur important car elle détermine la charge portée par les molécules. Comme indiqué précédemment, il est évident qu'au niveau du sol, anions, cations ou molécules neutres ne sont pas adsorbés de la même manière. Les pesticides ionisables sont caractérisés par une (ou plusieurs) constante(s) d'ionisation (pKa) qui détermine(nt) leur spéciation à un pH donné. De façon générale, la plupart des sols présentent une affinité plus grande pour les pesticides cationiques que pour les pesticides anioniques, étant donné que les surfaces adsorbantes (argiles et MO) sont généralement chargées négativement (Calvet *et al.*, 2005 ; Pateiro-Moure *et al.*, 2007).

En plus du caractère ionique, deux caractéristiques d'un pesticide sont généralement corrélées à son adsorption par le sol : la solubilité dans l'eau (S_w) et le coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}) qui traduit le caractère hydrophobe ou hydrophile de la molécule. De nombreuses études visent, à des fins prédictives, à établir des relations entre la capacité de rétention du sol et ces deux caractéristiques. Il a été montré que l'adsorption des pesticides non polaires est une fonction croissante de K_{ow} et décroissante de S_w ; autrement dit, plus le pesticide est hydrophobe, plus il est retenu par le sol et plus il est soluble, moins il est adsorbé (Karickhoff *et al.*, 1979 ; Briggs, 1981 ; Chiou *et al.*, 1983 ; Mingelgrin et Gerstl, 1983 ; Kanazawa, 1989 ; Razzaque et Grathwohl, 2008). D'une façon générale, les corrélations établies entre les propriétés physico-chimiques des pesticides et les capacités de rétention des sols définissent les relations structure-activité du type QSAR (Quantitative Structure Activity Relationship).

3.2.3. Temps de contact sol-pesticide

Le temps de résidence des produits phytosanitaires dans les sols peut affecter de manière significative leur rétention. Le terme de « vieillissement » est généralement utilisé pour faire référence à l'augmentation du temps de contact sol-pesticide. De nombreuses études ont montré que le vieillissement engendre une augmentation des quantités adsorbées et une diminution de la fraction désorbée du pesticide. Il s'en suit une réduction du transfert vers les eaux souterraines (Gevao *et al.*, 2000 ; Sharer *et al.*, 2003 ; Park *et al.*, 2004 ; Walker *et al.*, 2005). Par exemple, Park *et al.* (2004) ont constaté que les capacités de rétention de cinq sols différents pour l'atrazine ont augmenté respectivement de 36 et 70% suite à un vieillissement de deux et huit mois. Les auteurs attribuent ces résultats à un déplacement de l'atrazine, au cours du temps, depuis des sites désorbables de la matière organique du sol vers des sites non désorbables également associés à la MO. Dans le même sens, Lesan et Bhandari (2004) ont constaté une baisse des quantités de pesticide extractibles à partir du sol et un accroissement simultané des résidus non extractibles quand le temps de résidence de l'atrazine dans le sol augmente. Le vieillissement est responsable de la formation, au cours du temps, de liaisons énergétiquement plus fortes du pesticide avec les constituants du sol. L'occlusion des molécules dans les minéraux, la diffusion vers la microporosité et la séquestration par la matière organique sont des processus également impliqués dans la rétention accrue des pesticides au cours du vieillissement (Gevao *et al.*, 2000).

3.3. Mécanismes d'adsorption des pesticides

La littérature fait état de différents types d'interactions intervenant dans l'adsorption des pesticides dans les sols. Deux types d'adsorption sont distingués : l'adsorption physique et chimique (Bailey et White, 1964).

L'adsorption physique est due à des interactions électrostatiques de faible énergie régies par les forces de Van der Waals. Ces dernières sont impliquées dans la rétention d'un grand nombre de molécules organiques. L'adsorption physique est assurée par des interactions polaires et hydrophobes. Les interactions polaires mettent en jeu les régions polaires des surfaces minérales et organiques et les groupements fonctionnels polaires des pesticides. Les interactions hydrophobes, quant à elles, impliquent des interactions de type dipole induit/ dipole induit (forces de London). Ce type d'interaction est impliqué dans la rétention des pesticides peu ou pas polaires à caractère hydrophobe tels que les insecticides

organochlorés. La liaison hydrogène est également une liaison de faible énergie. Elle joue un rôle important dans la rétention de nombreux pesticides polaires non ioniques comme les urées substituées et les phénylcarbammates (Gevao *et al.*, 2000 ; Lagaly, 2001 ; Calvet *et al.*, 2005).

Quand l'adsorption est due à la formation de liaisons chimiques entre un pesticide et les surfaces adsorbantes, on parle alors d'adsorption chimique. Cette dernière, contrairement à l'adsorption physique, met en jeu des énergies de liaison importantes. Parmi ces liaisons, citons la liaison ionique et la liaison de coordination. La liaison de coordination peut par exemple avoir lieu avec les argiles quand le cation compensateur à la surface des minéraux argileux est un cation métallique. Ce dernier peut interagir avec les pesticides pour former des complexes de surface. La liaison ionique concerne les pesticides chargés (cationiques et anioniques) qui s'adsorbent sur les surfaces du sol chargées négativement ou positivement (Lagaly, 2001 ; Calvet *et al.*, 2005). Ce type de liaison est majoritairement impliqué dans l'adsorption des triazines et des pesticides bipyridylum (tels que le paraquat et le diquat) sur les acides humiques. La liaison ionique est formée entre les groupes carboxyliques des composés humiques et les atomes d'azote présents dans les amines des triazines ou les bipyridylum (Senesi *et al.*, 1995 ; Gevao *et al.*, 2000).

Ces différents mécanismes peuvent intervenir simultanément mais avec des importances relatives différentes selon l'état d'ionisation des molécules, leur polarité et la nature des surfaces adsorbantes (Koskinen et Harper, 1990 ; Senesi, 1992 ; Calvet *et al.*, 2005 ; Shirzadi *et al.*, 2008).

4. Le transfert des pesticides vers les eaux souterraines

4.1. Phénomènes de transport des pesticides dans le sol

L'eau est le principal vecteur des produits phytosanitaires dans le sol. En effet, le transport des pesticides dans la phase liquide du sol a lieu *via* trois principaux phénomènes (Calvet *et al.*, 2005) :

- La diffusion moléculaire : c'est le mouvement des molécules dissoutes, créé par un gradient de concentration existant dans l'espace poral du sol. Ce phénomène correspond à un déplacement du pesticide de la zone où sa concentration est élevée vers la zone où elle est moins élevée.

- La convection : le transport du pesticide se fait au moyen du seul déplacement d'une phase liquide : l'eau du sol. Ce type de transport obéit aux lois qui régissent l'écoulement de l'eau dans le sol.
- La dispersion hydrodynamique est la résultante de la combinaison de la diffusion moléculaire dans la phase liquide en déplacement (l'eau du sol) et de la variation spatiale de la vitesse d'écoulement de l'eau dans l'espace poral. Ainsi, la dispersion traduit la répartition des molécules dans le milieu poreux où la convection a eu lieu.

Le transport des pesticides concerne généralement les espèces dissoutes mais peut également avoir lieu quand les molécules sont associées aux colloïdes du sol (particules de 1 nm à 1 µm de taille comprenant les argiles, la MO et la biomasse microbienne). On parle dans ce cas de transport particulaire. Les particules colloïdales se comportent comme une phase solide mobile qui adsorbe les polluants organiques et qui peut migrer dans le sol de façon similaire ou parfois supérieure à la phase aqueuse (Jacobsen *et al.*, 1997 ; Hesterberg, 1998 ; MacGehan et Lewis, 2002 ; Pot *et al.*, 2005).

4.2. Facteurs influençant le transfert des pesticides vers les eaux souterraines

Les quantités de pesticide transférées vers les eaux souterraines dépendent de divers facteurs relatifs aux propriétés physico-chimiques des produits phytosanitaires et des sols, ainsi que des pratiques culturales et des conditions climatiques (Beigel et Di Pietro, 1999).

4.2.1. Propriétés des sols

De façon générale, plus un pesticide est adsorbé au niveau du sol, moins son transport est important. Ainsi, la matière organique, principale phase adsorbante dans les sols est considérée comme l'un des facteurs-clés influençant la mobilité des pesticides. En effet, de nombreux travaux ont montré que la MO réduit et retarde la migration des pesticides vers les eaux souterraines (Weber *et al.*, 2007 ; Ariaz-Estevéz *et al.*, 2008). Des études sur l'atrazine ont montré que les quantités lessivées sont plus importantes dans les sols pauvres en MO. Les auteurs ont attribué ces transferts à une plus grande conductivité hydraulique et une plus faible adsorption de l'atrazine au niveau de ces sols (Wietersen *et al.*, 1993 ; Montoya *et al.*, 2006). Conrad *et al.* (2006) ont conclu à un comportement similaire pour le terbuméton, dont le lessivage est moindre dans le sol présentant le taux le plus élevé de MO. Dans le même sens, Fouqué-Brouard et Fournier (1996) ont trouvé pour différentes phénylurées (dont

l'isoproturon) que les sols les plus riches en MO présentent les capacités de rétention les plus élevées et par conséquent les mobilités les plus réduites.

C'est ainsi que de nombreuses études ont montré que l'apport d'amendements organiques au sol augmente la rétention des produits phytosanitaires et réduit par conséquent le lessivage des pesticides. En effet, l'apport de margines d'olives ou de compost d'ordures ménagères dans le sol enrichit le sol en MO, ce qui engendre une réduction de la porosité du sol et une augmentation de sa rétention d'eau, d'où une réduction du lessivage du métamitron, du clopyralid et du simazine (Cox *et al.*, 1997 ; Cox *et al.*, 2001). Si *et al.* (2006) ont fait une observation similaire dans le cas de l'éthametsulfuron-méthyl dont la capacité de rétention a été doublée et le lessivage en colonne réduit de 20 % suite à l'addition de tourbe au niveau du sol.

Par ailleurs, une multitude de travaux ont montré que l'addition de matière organique dissoute (MOD) ou son abondance naturelle dans le sol pourrait être à l'origine d'une augmentation des quantités transférées de produits phytosanitaires. Ceci a pu être observé pour de nombreux pesticides : le chlorpyrifos et le 2,4-D (Li *et al.*, 2005), le chlorotoluron (Song *et al.*, 2008), le MCPA (Haberhauer *et al.*, 2002), l'imidacloprid (Flores-Cespedes *et al.*, 2002). Différentes explications ont été avancées : l'augmentation de la solubilité des molécules en présence de la MOD (Chiou *et al.*, 1986 ; Thornton *et al.*, 2000 ; Li *et al.*, 2005), la compétition entre les pesticides et la MOD sur les sites d'adsorption, ce qui réduit la rétention et favorise le lessivage, la formation de complexe MOD-pesticide en solution puis co-transport du pesticide par la MOD (Haberhauer *et al.*, 2002 ; Muller *et al.*, 2007).

La texture des sols est également l'un des facteurs dont dépend le transport des pesticides dans le sol. Par exemple, Mora *et al.* (1997) ont trouvé que le terbacil est très mobile dans les sols à texture sableuse et modérément mobile dans les sols argileux. La mobilité de cet herbicide évolue inversement aux teneurs en argile dans les sols. Récemment, Sakaliene *et al.* (2007) ont constaté pour une large gamme d'herbicides et de sols que le lessivage se produit plus rapidement dans les sols présentant une texture grossière (sableuse). Ces différences s'expliquent notamment par une taille des pores et une conductivité hydraulique plus importantes dans les sols sableux que dans les sols argileux.

Le transport des produits phytosanitaires dépend aussi de la structure du sol, en particulier de la présence de chemins préférentiels. En effet, les canaux créés au cours de la

croissance racinaire, les trous résultant de l'activité des vers de terre, ainsi que les fentes de retrait dans les sols argileux desséchés peuvent aboutir au développement de macropores dans les sols. Dans les régions calcaires et crayeuses, la présence de fissures de type karstique favorise les transferts préférentiels d'eau et de polluants (Brouyère *et al.*, 2004 ; Roulier *et al.*, 2006). Cette macroporosité constitue des voies de circulation privilégiées pour l'eau et donc les pesticides. Ce type de transport convectif rapide représente un risque potentiel de contamination des nappes du fait que les produits phytosanitaires peuvent atteindre rapidement les eaux souterraines, limitant ainsi les processus de dégradation et/ou de rétention (Aderhold et Nordmeyer, 1995 ; Flury, 1996 ; Hesterberg, 1998 ; Pot *et al.*, 2005). De multiples études ont souligné l'importance de la contribution des transferts préférentiels dans la lixiviation d'un grand nombre produits phytosanitaires (Brown *et al.*, 2000 ; De Jonge *et al.*, 2000 ; Malone *et al.*, 2004 ; Kjaer *et al.*, 2005 ; Siczec *et al.*, 2008).

4.2.2. Propriétés des pesticides

La prise en compte des caractéristiques des pesticides est nécessaire pour l'identification des molécules qui peuvent constituer un risque potentiel de contamination des ressources en eau. La plupart des approches d'estimation du risque de transfert des produits phytosanitaires vers les eaux souterraines utilisent des paramètres qui caractérisent les propriétés physico-chimiques des molécules, leur adsorption et leur persistance dans le sol.

Par exemple, le paramètre de demi-vie DT_{50} est couramment employé pour représenter le temps nécessaire pour réduire de moitié une quantité initiale donnée de pesticide dans des conditions données (laboratoire, plein-champ). Ce paramètre caractérise donc la persistance du pesticide, facteur impliqué dans la détermination du caractère polluant potentiel d'un pesticide. En effet, plus le pesticide est persistant dans les sols, plus il a de chances de subir des transferts vers les eaux souterraines ou superficielles.

La rétention des pesticides par les sols est classiquement caractérisée à l'aide du coefficient K_d dit de partage ou de distribution du pesticide entre les phases liquide et solide. Ce coefficient déterminé à l'équilibre traduit l'affinité du sol pour le pesticide. Comme la matière organique est considérée comme le constituant du sol majoritairement responsable de l'adsorption des pesticides, le coefficient K_d est fréquemment normalisé par rapport à la teneur en carbone organique du sol, pour donner ainsi le coefficient K_{oc} , traduisant le partage du pesticide entre la solution et le carbone organique du sol.

Les paramètres DT_{50} et K_{oc} sont souvent pris en compte pour estimer le risque de transfert des pesticides vers les eaux souterraines. Par exemple, l'indice de mobilité GUS (Groundwater Ubiquity Score) proposé par Gustafson (1989) se base sur ces deux paramètres pour classer les pesticides selon le risque de lixiviation qu'ils présentent.

Un autre exemple d'indice de mobilité utilisé est le Leaching Index (LEACH) utilisant en plus de ces paramètres la solubilité et la pression de vapeur des molécules (Chen *et al.*, 2002 ; Papa *et al.*, 2004).

4.2.3. Pratiques culturales

Les pratiques culturales sont susceptibles d'influencer les propriétés structurales du sol et par conséquent le transport des pesticides. Par exemple, selon Elliott *et al.* (2000) les techniques de labour conventionnelles réduisent la macroporosité et limitent donc le transport des produits phytosanitaires par flux préférentiel. Isensee et Sadeghi (1996) ont constaté en comparaison avec le labour conventionnel, une augmentation de la lixiviation de l'atrazine dans le système de non-labour. De nombreux travaux suggèrent en effet que le non-labour du sol favorise la formation de macropores *via* les racines des plantes, d'où le risque de transfert à travers ces chemins préférentiels (Isensee et Sadeghi, 1996 ; Cullum, 2009). Récemment, Siczec *et al.* (2008) ont démontré qu'au contraire, le non-labour est une technique bénéfique qui, en engendrant l'accumulation de MO dans le sol, accroît la rétention des pesticides et limite par conséquent leur transfert vers la nappe. Au vu des précédents travaux, il est évident qu'aujourd'hui encore, l'impact des différentes techniques de travail du sol sur le transfert des pesticides n'est pas complètement clarifié.

4.2.4. Temps de contact sol-pesticide

Le temps de résidence des produits phytosanitaires dans le sol influence leur rétention et est susceptible par conséquent d'affecter leur transfert vers les eaux souterraines. En effet, Beck *et al.* (1996) ont montré dans une étude en cases lysimétriques que les concentrations d'atrazine et d'isoproturon dans les volumes percolés ont été réduites d'un facteur 30 après 21 mois de vieillissement. Conrad *et al.* (2006) ont constaté lors d'expériences d'élution sur des colonnes de sols reconstituées au laboratoire, que 76% de l'apport initial de terbuméton sont lixiviés quand l'élution commence 15 heures après l'application de cet herbicide, alors que cette proportion n'est que de 26% quand l'élution se fait six jours après l'application du terbuméton.

Ce comportement a été observé pour de nombreux pesticides dont les quantités lessivées ont été réduites en augmentant le temps séparant l'épandage du produit et l'irrigation. La dégradation des pesticides au cours du vieillissement n'étant pas dans la plupart des cas suffisante pour expliquer la diminution des quantités transférées, il est possible que la diffusion à l'intérieur des agrégats du sol ait rendu les molécules moins disponibles au transfert (Beulke *et al.*, 2004 ; Renaud *et al.*, 2004 ; Walker *et al.*, 2005). Van Beinum *et al.* (2006) adhèrent à cette hypothèse, en expliquant que la diffusion intra-agrégats augmente de façon significative au cours des premiers jours suivant l'application du pesticide.

4.2.5. Facteurs climatiques

Les caractéristiques climatiques telles que la température, l'intensité des précipitations et la saison où elles surviennent ainsi que le temps séparant les pluies et l'application du pesticide jouent un rôle important dans la détermination des transferts des produits phytosanitaires vers les eaux souterraines (Nolan *et al.*, 2008).

Chapitre 2.

Matériel et méthodes

1. Présentation du bassin versant de la Vesle

Le bassin versant de la Vesle est situé en Champagne-Ardenne à environ 150 kilomètres au nord-est de Paris. Il s'étend sur 1482 km² et sa principale zone urbaine est la ville de Reims (185 000 habitants). La Vesle est une rivière qui prend naissance dans la commune de Somme-Vesle située en Champagne crayeuse (51) et qui parcourt 140 kilomètres dans la direction du nord ouest avant de se jeter dans l'Aisne qui se jette à son tour dans l'Oise avant de rejoindre la Seine.

1.1. Géologie

Dans sa partie qui nous intéresse, en amont de la ville de Reims, le bassin versant de la Vesle repose majoritairement sur la craie du Campanien (Crétacé supérieur) (Figure 2-1). Grâce à la forte porosité de la craie (porosité de 40%) et à sa perméabilité, la nappe de la craie constitue en Champagne-Ardenne un aquifère majeur dont dépend l'alimentation en eau potable, l'activité économique, et les milieux naturels aquatiques de nombreuses communes. Les aquifères sont situés à des profondeurs très variables (de moins d'un mètre à 100 mètres).

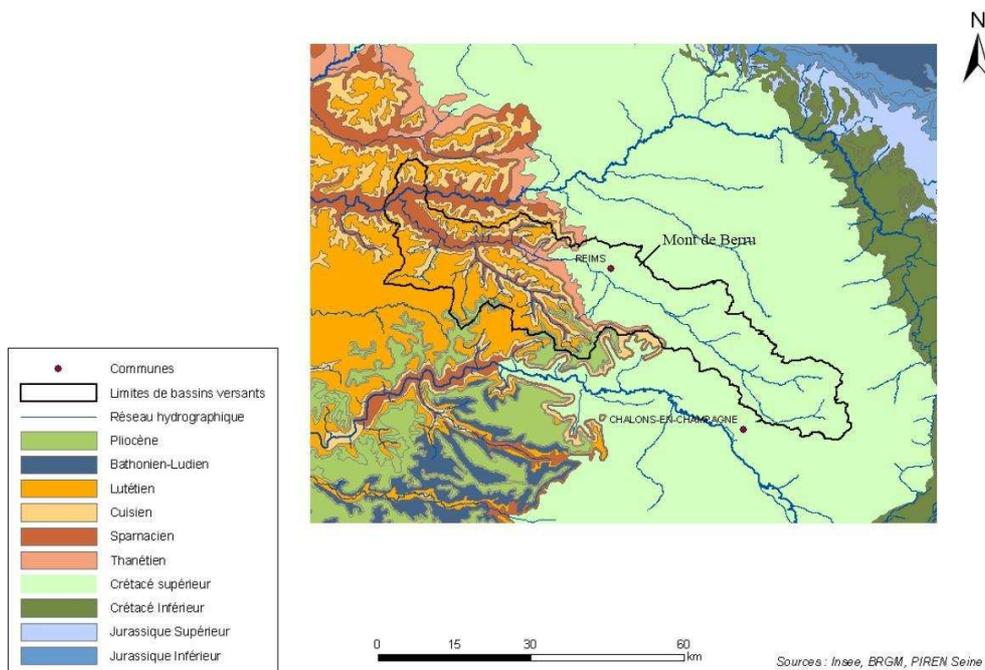


Figure 2-1. Carte géologique du bassin versant de la Vesle

1.2. Pédologie

Les sols du bassin versant de la Vesle ne sont pas cartographiés dans leur intégralité. Seuls les sols sous vignes ont été répertoriés par le Comité Interprofessionnel des Vins de Champagne (CIVC).

La carte pédologique du vignoble (Figure 2-2) met en évidence la dominance de sols typiques se développant sur des matériaux carbonatés (craie, marne, calcaire...). On distingue :

(i) les rendzines, sols peu épais, riches en calcaire, présentant en général un horizon de surface très humifère et caillouteux ;

(ii) les sols bruns calcaires qui évoluent à partir des rendzines. Ces dernières subissent une décarbonatation progressive au cours du temps et qui en absence d'apport de carbonates donnent naissance aux sols bruns calcaires, moins carbonatés et moins humifères que les rendzines mais plus évolués donc plus profonds (Duchaufour, 1984).

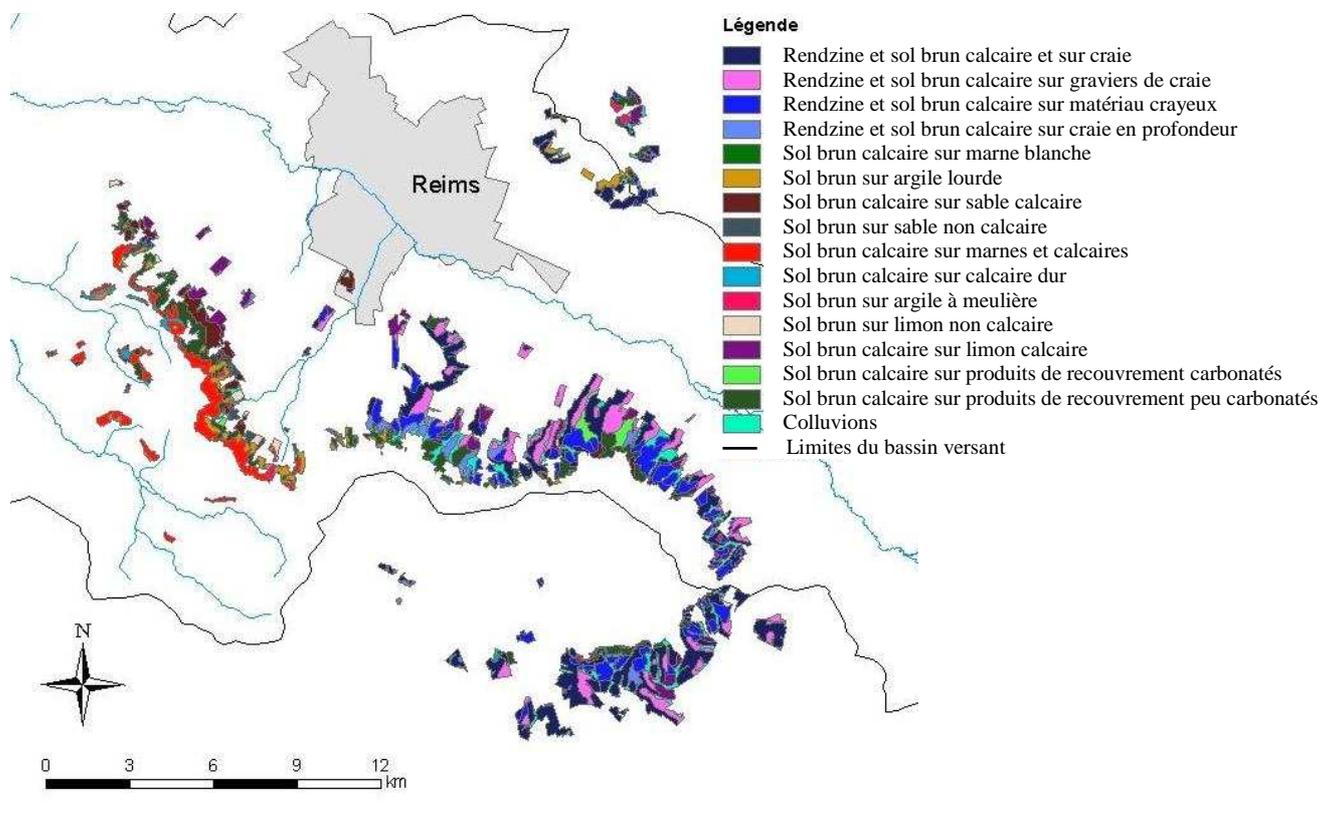


Figure 2-2. Carte des sols du vignoble du bassin versant de la Vesle

1.3. Occupation du sol

L'analyse de la carte d'occupation des sols du bassin versant de la Vesle (Figure 2-3) montre que le bassin versant est à dominante agricole. Les terres arables occupent 70% de la superficie totale du bassin avec des cultures telles que les céréales (blé, orge), les fourrages (luzerne, maïs), la betterave sucrière, la pomme de terre. Les vignobles représentent 5,5% seulement de la superficie du bassin versant mais revêtent une grande importance économique et sociale pour la région.

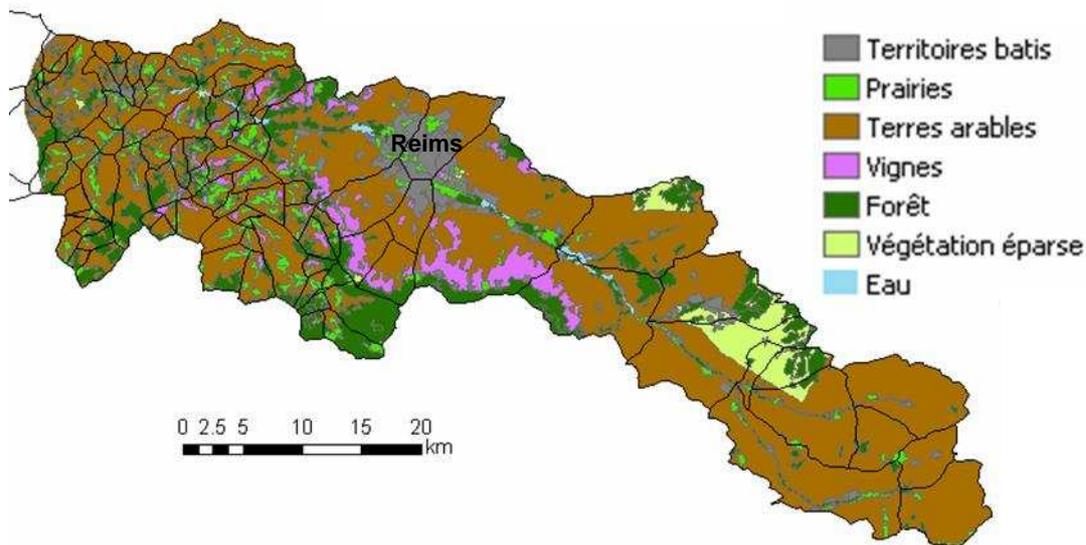


Figure 2-3. Carte d'occupation des sols du bassin versant de la Vesle (Corine Land Cover : base de donnée européenne d'occupation des sols)

1.4. Données climatiques

Le climat de la région est océanique doux avec influence continentale. Les températures sont relativement douces : il fait en moyenne 2°C pendant le mois de janvier et 18°C au mois de juillet avec une température moyenne annuelle de 10°C. Les précipitations sont réparties tout au long de l'année avec une moyenne annuelle de 600 mm.

2. Choix, échantillonnage et préparation des sols

Neuf sols sous vignobles et deux sols sous grandes cultures ont été étudiés dans ce travail. Pour les sols sous vignes, le choix des sites d'échantillonnage a été fait en tenant compte de la variabilité décrite par la carte des sols du vignoble éditée par le CIVC. Les deux sols de grandes cultures ont été choisis en raison de leur proximité de la Vesle. Les sols de vignes ont été échantillonnés en plus grand nombre car la pression phytosanitaire exercée sur les vignobles champardennais est plus importante que celle des grandes cultures (Ministère de l'Alimentation, de l'Agriculture et de la Pêche, 2009).

Les différents sols ont été prélevés dans des parcelles appartenant aux communes de Nogent l'Abbesse, Mailly-Champagne, Verzenay et Taissy en amont de l'agglomération urbaine de Reims, selon le transect représenté en rose sur la carte du bassin versant de la Vesle (Figure 2-4).

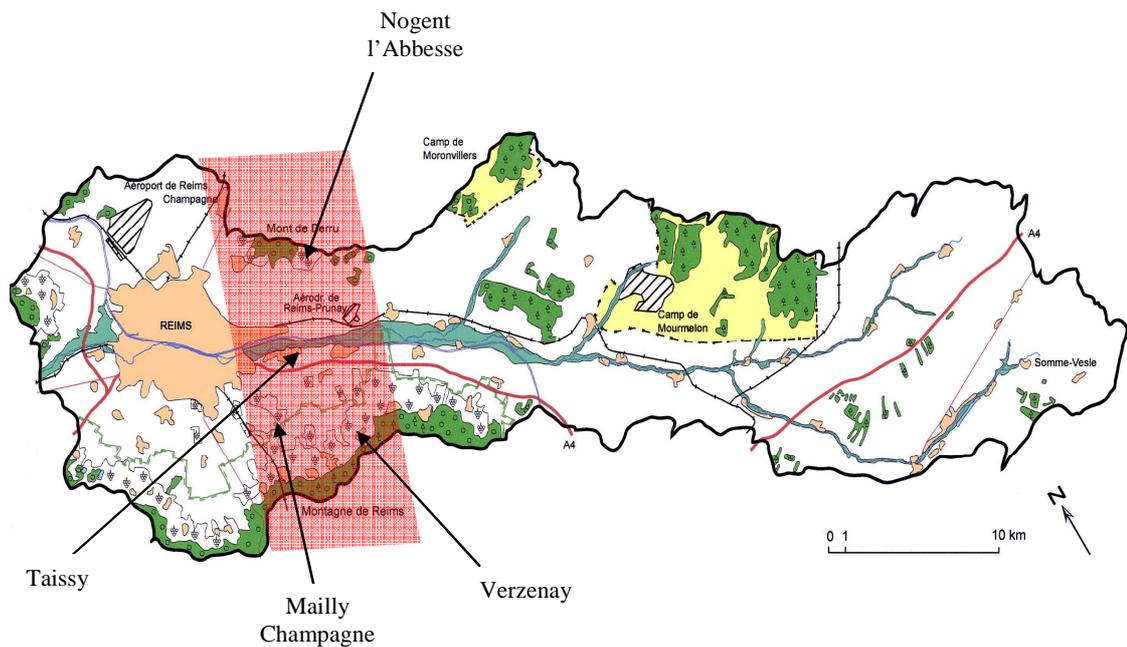


Figure 2-4. Localisation des communes de prélèvements des sols sur la carte du bassin versant de la Vesle

Les caractéristiques des parcelles où ont été prélevés les échantillons de sols sont résumées dans le tableau 2-1.

Tableau 2-1. Caractéristiques des parcelles échantillonnées

Parcelle	Commune	Classe pédologique	Culture	Enherbement ‡
Huit jours	Mailly-Champagne	Rendzine et sol brun calcaire sur graviers de craie	Vignes	Oui
Robeaux	Mailly-Champagne	Rendzine et sol brun calcaire sur matériau crayeux	Vignes	Oui
Correttes	Verzenay	Rendzine et sol brun calcaire sur matériau crayeux	Vignes	Non
Vignes Goisses	Verzenay	Rendzine et sol brun calcaire sur graviers de craie	Vignes	Oui
Bussets	Verzenay	Sol brun calcaire sur produits de recouvrement carbonatés	Vignes	Non
Nogent 1	Nogent l'Abbesse	Rendzine et sol brun calcaire sur craie	Vignes	Oui
Nogent 2	Nogent l'Abbesse	Rendzine et sol brun calcaire sur craie	Vignes	Non
Sobinette	Taissy	Non renseignée	Betterave †	Non
Moussets	Taissy	Non renseignée	Blé †	Non

† Dernière culture avant le prélèvement du sol

‡ On entend par enherbement l'alternance de bandes enherbées et de bandes non enherbées au niveau d'une même parcelle.

Dans les parcelles Robeaux et Nogent 1 comportant chacune des bandes enherbées et des bandes non enherbées, un échantillonnage de sol a été fait dans chaque type de bandes. Dans chaque parcelle, la même méthodologie d'échantillonnage a été appliquée : 5 sous-échantillons ont été prélevés de manière systématique dans l'horizon 5-20 cm, puis mélangés afin d'obtenir un échantillon composite final. Ensuite, les sols ont été séchés à 40°C, puis tamisés à 2 mm et conservés à 4°C.

3. Techniques de caractérisation des sols

Après échantillonnage, les caractéristiques physico-chimiques des sols ont été déterminées en combinant diverses méthodes d'analyse.

3.1. Analyses usuelles

L'analyse texturale des sols effectuée par la Chaîne d'Analyse Marne Ardennes (CAMA, Reims) renseigne sur la composition granulométrique des sols (taux d'argiles, de limons et de sables). D'autres caractéristiques telles que le taux de carbone organique (CO) et de calcaire, le pH et la capacité d'échange cationique (CEC) ont été également obtenues. Toutes ces analyses ont été faites conformément aux normes de l'Association Française de Normalisation (AFNOR) (Tableau 2-2).

Tableau 2-2. Analyses usuelles des sols et normes AFNOR correspondantes

Analyse	Norme
Granulométrie sans décarbonatation	NF X 31-107 (AFNOR, 2003)
pH _{eau}	NF ISO 10390 (AFNOR, 2005)
Carbone organique	NF ISO 14235 (AFNOR, 1998)
Capacité d'échange cationique	NF X 31-130 (AFNOR, 1999)
Calcaire total	NF ISO 10 693 (AFNOR, 1995)

L'analyse granulométrique donne la répartition des particules minérales du sol selon leur taille (argiles, limons, sables) et permet de déterminer la texture du sol. Préalablement à cette analyse, les sols subissent une oxydation à l'eau oxygénée dans le but de détruire la matière organique (MO) qui joue le rôle de ciment entre les agrégats. Précisons en plus que la granulométrie est déterminée sans décarbonatation préalable du sol.

Le carbone organique est dosé après traitement du sol par un oxydant puissant : le dichromate de potassium en milieu sulfurique. Les ions bichromates (Cr^{6+}) de couleur orange au départ, deviennent vert-bleu (Cr^{3+}) suite à l'oxydation de la fraction organique. L'intensité

de cette coloration, proportionnelle à la quantité de carbone oxydé, est mesurée par spectrophotométrie ($\lambda = 585$ nm). La teneur en MO est ensuite calculée à partir de la teneur en carbone organique (CO) selon la formule : % MO = 1,72. % CO.

Le taux de calcaire total est déterminé par attaque du sol à l'acide chlorhydrique. La réaction provoquée entraîne un dégagement de dioxyde de carbone (CO_2) provenant de la dissolution des carbonates de calcium (CaCO_3). Une masse connue de carbonates de calcium purs est traitée de la même manière. Le taux de calcaire du sol est calculé en comparant les volumes de CO_2 dégagés par les carbonates de calcium purs et par l'échantillon de sol.

Concernant la capacité d'échange cationique (CEC), le principe de mesure consiste à déplacer tous les cations adsorbés sur les sites d'échange et de saturer ces sites par un cation unique, qui est l'ammonium (NH_4^+). L'ammonium est à son tour déplacé, puis dosé par spectrophotocolorimétrie. Le nombre de site d'échange (CEC) correspond au nombre d'ions ammonium dosés et est généralement exprimé en nombre de charges pour 100g de sol (méq/100g).

3.2. Analyse structurale par diffraction des rayons X et affinement Rietveld

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique qui permet de déterminer la composition minéralogique des sols. Ce travail a été réalisé en collaboration avec le Laboratoire de Réactivité de Surface (UMR CNRS 7609) de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI). Les mesures ont été effectuées sur les échantillons de sol préalablement broyés et tamisés à 100 μm . Les données ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre Siemens D500 en utilisant la radiation $\text{Cu-K}\alpha$ du cuivre (1,5418 Å) dans une gamme d'angle 2θ comprise entre 5 et 70° avec un pas de 0,02° et un temps d'acquisition de 10 secondes. Les mesures de diffraction ont été ensuite analysées en utilisant un affinement Rietveld, méthode employant le code de calcul MAUD qui permet l'identification et la quantification des phases minérales cristallines (Lutterotti *et al.*, 1999).

3.3. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire des différents échantillons de sols, effectuée au Service Central d'Analyse du CNRS (Vernaison), a permis de déterminer les proportions des éléments constitutifs des sols étudiés. Ensuite, une détermination quantitative des constituants du sol à

partir de l'analyse élémentaire des sols a été effectuée en prenant en compte les approximations suivantes :

- le calcium est affecté à la calcite (CaCO_3), le fer à la goéthite (αFeOOH), et le titane au rutile et à l'anatase (TiO_2).
- les alcalins et le magnésium sont affectés aux argiles de type illite et smectite que l'on suppose dérivées de la muscovite ($\text{M}(\text{Al}_2)[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2].x\text{H}_2\text{O}$), où M correspond aux cations Na^+ , K^+ et Ca^{2+} présents dans l'espace interfoliaire. A chaque charge positive apportée par ces cations correspond une charge négative à laquelle est associé un Al dans la structure de l'argile (l'illite). Dans l'illite, Al^{3+} est substitué par Fe^{3+} , Fe^{2+} et Mg^{2+} dans la couche octaédrique, et Si^{4+} est substitué par Al^{3+} dans la couche tétraédrique.
- le reste de l'aluminium est affecté à la kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$).
- la quantité de silicium (Si) présente dans les argiles (illite/smectite et kaolinite) est retranchée de la quantité totale de silicium donnée par l'analyse élémentaire ; le reste est affecté au quartz (SiO_2).

3.4. Résonance Magnétique Nucléaire ^{13}C CP-MAS

La RMN ^{13}C du solide est une technique très utilisée pour l'étude des matières organiques naturelles, notamment celles des sols. Elle permet une évaluation semi-quantitative des différentes espèces de carbone de la MO des sols. De plus, cette technique présente l'avantage d'être non destructive, elle n'altère pas la structure des substances organiques.

Les spectres RMN ^{13}C à l'état solide des sols ont été enregistrés à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel à Nantes. L'acquisition des spectres a été réalisée à température ambiante à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance 500 MHz avec une sonde de mesure CP-MAS (bobine de diamètre 4 mm). La technique de la polarisation croisée avec rotation à l'angle magique (CP-MAS : Cross Polarisation Magic Angle Spinning) avec découplage ^1H pendant l'acquisition a été appliquée avec une vitesse de rotation de 10 kHz, un temps de contact de 2 millisecondes et un temps de répétition de 1 s. Pour chaque spectre, entre 63 000 à 980 000 scans ont été accumulés en fonction de la teneur en carbone de l'échantillon. De longs temps d'acquisition (de 15 à 43 heures) ont été nécessaires à l'obtention de spectres présentant un bon rapport signal/bruit.

Préalablement à l'enregistrement des spectres, les échantillons de sols ont été broyés et tamisés à 100 μm .

3.5. Microscopie Electronique à Balayage couplée à une analyse EDX

La microscopie électronique à balayage est une technique non destructive dans laquelle on se sert d'un faisceau électronique focalisé pour l'imagerie et la microanalyse. L'appareil utilisé (JEOL JSM 6460) est doté d'un détecteur d'électrons secondaires pour les études morphologiques et d'un détecteur à électrons rétrodiffusés pour étudier la composition chimique en fonction de la densité atomique moyenne. Les échantillons de sol sec ($\emptyset < 2\text{mm}$) métallisés avec de l'or sont montés sur un plateau manuel à résolution de position de 0,25 μm . Les échantillons peuvent être tournés sur 360°, inclinés de 90°, et déplacés de 50 mm (X), 70 mm (Y), et 40 mm (Z).

Suite à l'enregistrement d'une image du sol, ce dernier fait l'objet d'une analyse EDX (Energy Dispersive X-Ray) qui permet de donner la composition élémentaire de l'échantillon. Les éléments pris en compte lors de cette analyse sont le carbone, l'azote, l'oxygène, le phosphore, le calcium, l'aluminium, le fer et le silicium. La précision de cette analyse quantitative a été assurée en permettant des temps d'acquisition suffisamment longs. Il y a donc correspondance point par point entre la surface analysée et l'image.

4. Pesticides étudiés

Deux produits phytosanitaires ont été utilisés dans cette étude. Il s'agit du terbuméton (TER) et de l'isoproturon (IPU) (Tableau 2-3).

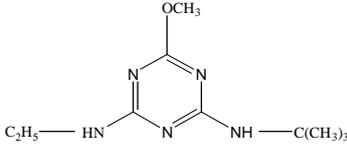
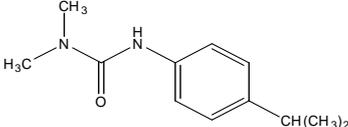
Le terbuméton (N-(1,1-diméthyl)-N'-éthyl-6-méthoxy-1,3,5-triazine-2,4-diamine) est un herbicide sélectif systémique de la famille des triazines (Worthing et Hance, 1991). Appliqué à la dose de 3,3 $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ par an, cet herbicide agit comme inhibiteur de la photosynthèse par blocage de la protéine D1 du photosystème II. Les derniers usages de ce pesticide dans le vignoble champenois, avant son interdiction en France en 1998, remontent au milieu des années 80. Cependant, cette molécule est retrouvée encore aujourd'hui dans les eaux de captage alimentant la ville de Reims à des teneurs voisines ou parfois supérieures à la limite de 0,1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ fixée par l'Union Européenne pour les eaux potables ; ce qui justifie l'intérêt porté à cet herbicide.

L'isoproturon (N,N-diméthy-N'-[4-(1-méthyléthyl) phényl]-urée) est un herbicide sélectif systémique de la famille des phénylurées. Il est absorbé par les racines et agit au niveau des feuilles en inhibant la photosynthèse. L'isoproturon appliqué à raison de 1,2 kg. ha⁻¹ par an est utilisé en pré- et post-levée pour le contrôle des graminées annuelles (folle-avoine, vulpin, ray-grass...) sur cultures de blé et d'orge de printemps et d'hiver et sur seigle d'hiver (Tomlin, 2000). Cet herbicide est massivement employé en grandes cultures essentiellement dans la partie amont de la vallée de la Vesle. En 2007, suite au Grenelle de l'Environnement, il a été préconisé de réduire de moitié les quantités de nombreuses molécules jugées prioritaires en France (dont l'isoproturon) avant la fin de l'année 2012 (Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement Durable et de l'Aménagement du Territoire, 2007).

Dans ce travail, le terbuméton et l'isoproturon utilisés sont des produits techniques fournis par Dr. Ehrenstorfer (Allemagne) sous forme de poudre avec des puretés respectives de 98% et 99,5%. Une solution-mère de chacun des deux herbicides a été préparée dans l'eau distillée (eau ultra pure, ALPHA Q, 18 MΩ. cm⁻¹). Les concentrations de ces solutions sont respectivement de 5.10⁻⁴ mol.L⁻¹ et 2.10⁻⁴ mol.L⁻¹ pour le TER et l'IPU. Les principales propriétés physico-chimiques de ces deux molécules sont données dans le tableau 2-3.

Le tableau 2-3 montre que le terbuméton possède une solubilité dans l'eau environ deux fois plus importante que celle de l'isoproturon. En revanche, les deux herbicides présentent une hydrophobicité similaire traduite par des valeurs de log K_{ow} voisines. Notons de plus que le TER est une molécule ionisable à caractère basique tandis que l'IPU est non ionisable dans l'eau.

Tableau 2-3. Caractéristiques physico-chimiques des pesticides étudiés (Worthing et Hance, 1991 ; Tomlin, 2000 ; Kaune *et al.*, 1998 ; Agritox, 2007 ; FOOTPRINT PPDB, 2009)

	Terbuméton (TER)	Isoproturon (IPU)
		
Formule brute	$C_{10}H_{19}N_5O$	$C_{12}H_{18}N_2O$
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	225,3	206,3
Solubilité dans l'eau ($mg \cdot L^{-1}$ à 20 °C)	130	55
$\log K_{ow}$	2,7 (à 25°C, pH 7,5)	2,5 (à 22 °C, pH 7)
pKa	4,6	-
Demi-vie dans le sol DT_{50} (jours)	300	12-29

5. Etude de la rétention des pesticides par les sols

5.1. Détermination du temps d'hydratation des sols

Le temps d'hydratation d'un sol correspond au temps nécessaire pour atteindre l'équilibre entre le solide et la solution. Il dépend de la nature du solide, de sa granulométrie et de sa porosité. Ce temps est déterminé au moyen de titrages potentiométriques effectués comme suit : des suspensions de sol (1g de sol dans 25 mL de KNO_3 0,1 mol.L⁻¹) sont agitées à 20°C pendant des durées variables allant de quelques heures à plusieurs jours, avant leur titrage par de la potasse 0,1 mol.L⁻¹. L'équilibre d'hydratation est atteint lorsque deux titrages effectués après des temps d'agitation différents donnent des courbes superposées. Le temps d'hydratation est une donnée importante qui doit être respectée lors de chaque expérience de sorption.

5.2. Cinétiques d'adsorption

Les cinétiques de sorption ont été déterminées pour les différents échantillons de sol préalablement séchés à 40°C et tamisés à 2 mm. Les solutions mères de terbuméton et d'isoproturon utilisées ont des concentrations respectives de $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (112,5 mg.L⁻¹) et $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (41,2 mg.L⁻¹).

Le protocole expérimental suivi est le suivant : dans un premier temps, 20 mL d'eau distillée sont ajoutés à 1g de sol sec dans un flacon en polystyrène de 60 mL de volume. La suspension obtenue est agitée pendant une durée correspondant au temps d'hydratation du sol, préalablement déterminé. L'herbicide est ensuite introduit et le volume total ajusté à 25 mL par ajout d'eau distillée, de manière à obtenir une concentration finale de pesticide (TER ou IPU) égale à $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et une charge en solide dans l'eau de 40 g.L⁻¹. Plusieurs flacons sont ainsi préparés et les suspensions sont agitées à 20°C au pH naturel du sol pendant des temps variables allant de 10 minutes à 72 heures (un temps de contact par flacon). Après agitation, la suspension est filtrée à l'aide de membranes en nylon (taille des pores = 0,22 µm).

Les filtrats sont ensuite analysés par chromatographie liquide haute performance (HPLC) afin de déterminer la quantité résiduelle de pesticide en solution. La concentration de pesticide adsorbée par le sol est obtenue par différence entre la concentration initiale introduite et la concentration résiduelle en solution. Deux répétitions ont été réalisées pour chaque échantillon de sol, herbicide et durée d'agitation. Des témoins à la même concentration en pesticide ($10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) mais sans sol ont également été réalisés afin de vérifier l'absence de rétention des deux herbicides sur les parois des flacons et sur les filtres.

5.3. Isothermes d'adsorption

Différents volumes de solution mère de terbuméton ($5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ soit 112,5 mg.L⁻¹) ou d'isoproturon ($2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ soit 41,2 mg.L⁻¹) sont ajoutés à 1 g des différents échantillons de sol préalablement hydratés dans 20 mL d'eau distillée pendant 24 heures. Le volume total est ensuite ajusté à 25 mL par ajout d'eau distillée, de façon à obtenir des concentrations en pesticide comprises entre $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ (0,22 mg.L⁻¹) et $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (22,5 mg.L⁻¹) pour le terbuméton et entre $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ (0,20 mg.L⁻¹) et $8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (16,5 mg.L⁻¹) pour l'isoproturon. Les suspensions obtenues sont agitées à 20°C au pH naturel du sol pendant une durée de temps fixe égale au temps d'équilibre préalablement déterminé lors de l'étude

cinétique. Après agitation, les suspensions de sol sont filtrées à l'aide de membranes en nylon (0,22 µm) et les filtrats analysés par HPLC afin de déterminer la quantité résiduelle de pesticide dans la solution. Deux répétitions ont été réalisées pour chaque échantillon de sol, herbicide et concentration initiale introduite. La concentration de pesticide retenu par le sol (C_s) est calculée par différence entre la concentration initiale introduite et la concentration en solution à l'équilibre (C_e). Les isothermes de sorption représentent l'évolution des concentrations C_s en fonction de C_e .

Modélisation des isothermes

Deux modèles sont fréquemment utilisés dans la littérature pour décrire l'adsorption de molécules à l'interface solide-solution : les modèles de Langmuir et de Freundlich. C'est pourquoi, les données expérimentales des isothermes d'adsorption ont été décrites à l'aide de ces deux modèles afin de pouvoir comparer nos résultats aux données de la littérature.

Le modèle de Langmuir

$$C_s = \frac{C_{s \max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \iff \frac{1}{C_s} = \frac{1}{C_{s \max}} + \frac{1}{C_{s \max} \cdot K_L} \cdot \frac{1}{C_e} \quad \text{Equation 1}$$

Avec C_s la concentration de pesticide adsorbée par unité de masse du sol, $C_{s \max}$ la concentration adsorbée maximale par unité de masse du sol, C_e la concentration en solution à l'équilibre et K_L un coefficient appelé coefficient de Langmuir.

Ce formalisme suppose que l'adsorption se fait d'une manière homogène au niveau de la surface adsorbante et que tous les sites d'adsorption possèdent la même affinité pour les molécules d'adsorbat, c'est-à-dire la même énergie d'adsorption.

Dans la pratique, la droite $1/C_s = f(1/C_e)$ est tracée à partir des points expérimentaux de l'isotherme (C_e et C_s), et les paramètres $C_{s \max}$ et K_L sont déduits à partir de la pente de la droite et de son ordonnée à l'origine.

Le modèle de Freundlich

$$C_s = K_f \cdot C_e^n \iff \log C_s = \log K_f + n \cdot \log C_e \quad \text{Equation 2}$$

avec C_s la concentration de pesticide adsorbée par unité de masse du sol, C_e la concentration en solution à l'équilibre et K_f et n des coefficients empiriques caractéristiques du couple adsorbat-adsorbant et des conditions expérimentales. Le formalisme de Freundlich suggère que l'adsorption des molécules organiques se fait sur des sites hétérogènes avec différentes énergies d'adsorption.

Les paramètres K_f et n sont déterminés en traçant la fonction $\log C_s = f(\log C_e)$ à partir des points expérimentaux de l'isotherme (C_e et C_s). La droite obtenue présente une pente égale à n et une ordonnée à l'origine égale à $\log K_f$.

Lorsque n est égal à 1, l'isotherme de sorption est simplifiée en relation linéaire :

$$C_s = K_d \cdot C_e \quad \text{Equation 3}$$

Avec K_d le coefficient de distribution (ou coefficient de partage) du pesticide entre la phase liquide et la phase solide. La matière organique étant considérée comme la phase majeure impliquée dans la rétention des pesticides, une normalisation du K_d en fonction de la teneur en carbone organique (% CO) du sol est fréquemment utilisée :

$$K_{oc} = \frac{K_d \cdot 100}{\% \text{ CO}} \quad \text{Equation 4}$$

5.4. Isothermes de désorption

La désorption est étudiée pour des échantillons de sol initialement traités avec la concentration $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (22,5 mg.L^{-1}) de TER ou $8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (16,5 mg.L^{-1}) d'IPU. Pour des raisons pratiques, la sorption des herbicides a été réalisée dans des tubes à centrifuger en polypropylène de 50 mL de volume. Nous avons vérifié que les quantités retenues dans les flacons de polystyrène et dans les tubes à centrifuger sont identiques.

Une fois l'équilibre d'adsorption atteint, le surnageant est immédiatement retiré et est remplacé par 25 mL d'eau distillée. Les tubes ont alors été placés en agitation pendant 24 heures. Les tubes ont ensuite été centrifugés à 1300 g durant 10 minutes et le surnageant est à nouveau remplacé par de l'eau distillée. Quatre désorptions successives ont ainsi été réalisées pour l'ensemble des échantillons de sols. Les surnageants récupérés après chaque désorption sont filtrés à l'aide de membranes en nylon (0,22 μm) et les filtrats dosés par HPLC afin de

déterminer les quantités d'herbicides désorbées. Deux répétitions ont été réalisées pour chaque échantillon de sol, herbicide et désorption.

Les isothermes de désorption ont été modélisées avec le formalisme de Freundlich :

$$C_s = K_{f,d} C_e^{n_d} \iff \log C_s = \log K_{f,d} + n_d \cdot \log C_e \quad \text{Equation 5}$$

avec C_s la concentration de pesticide qui reste adsorbée après chaque désorption, exprimée par unité de masse du sol, C_e la concentration en solution à l'équilibre après désorption et $K_{f,d}$ et n_d des coefficients empiriques.

5.5. Influence des cations Ca^{2+} et K^+ sur l'adsorption

Dans ce travail, on entend par système ternaire l'ensemble constitué par le sol étudié, le pesticide (TER ou IPU) et le cation (Ca^{2+} ou K^+). Pour les systèmes ternaires, l'adsorption du terbuméton et de l'isoproturon a été étudiée en présence du cation Ca^{2+} ou K^+ . Deux solutions de $CaCl_2$ et KCl à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ chacune ont été préparées dans l'eau distillée afin de réaliser les ajouts de Ca^{2+} et de K^+ .

Deux modes d'ajout du cation (K^+ ou Ca^{2+}) ont été testés : le premier consiste à ajouter simultanément le cation et le pesticide : c'est le système ternaire simultané. Le deuxième consiste à ajouter dans un premier temps le cation avant d'introduire dans un second temps le pesticide : c'est le système ternaire successif. L'influence des ions Ca^{2+} et K^+ sur l'adsorption des pesticides a été étudiée à deux concentrations pour chacun des cations (10^{-1} et $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$).

Concernant les systèmes ternaires simultanés, le protocole employé est le suivant : 1 g de sol est mis à hydrater dans 20 mL d'eau distillée pendant 24 heures. Ensuite, sont introduits simultanément le cation et le pesticide et le volume total est ajusté à 25 mL de manière à obtenir une concentration finale de l'herbicide (TER ou IPU) égale à $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et du cation (K^+ ou Ca^{2+}) égale à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ou $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Dans le cas des systèmes ternaires successifs, les concentrations en pesticides et en cations sont identiques à celles utilisées pour les systèmes ternaires simultanés. Le cation (K^+ ou Ca^{2+}) est introduit dans ce cas avant le pesticide, en réalisant l'hydratation du sol en milieu KCl ou $CaCl_2$ avant d'ajouter le terbuméton ou l'isoproturon.

Dans les deux cas, les suspensions de sol sont ensuite mises à agiter pendant un temps fixé à 72 heures. Après agitation, deux filtrations indépendantes sont effectuées:

- une filtration à l'aide de membranes en nylon (0,22 μm) pour le dosage du pesticide par HPLC.
- une filtration utilisant des membranes en acétate de cellulose (0,20 μm). Le filtrat obtenu est ensuite analysé par spectrométrie d'émission atomique par couplage à plasma induit (ICP-AES) afin de déterminer la concentration des cations Ca^{2+} ou K^+ en solution.

6. Etude du transfert vertical des pesticides dans des colonnes de sol reconstituées au laboratoire

Les expériences de percolation sur des colonnes de sol reconstituées au laboratoire sont réalisées dans le but d'évaluer la disponibilité du produit phytosanitaire à l'entraînement vertical par l'eau. Ces expériences sont réalisées à 20°C sur des colonnes constituées par des seringues en polypropylène de 20 mL de volume. Après avoir recouvert son fond avec de la laine de quartz afin d'éviter la perte de particules de sol, la seringue a été remplie avec 10 g d'agrégats de sol sec ($\text{Ø} < 2\text{mm}$). Les colonnes de sol ainsi obtenues ont une hauteur de 3 cm, un diamètre de 2 cm et une densité de $1,07 \pm 0,12 \text{ g.cm}^{-3}$.

Une fois la colonne de sol constituée, un faible volume de solution mère de pesticide (0,919 mL à $5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ pour le terbuméton et 0,913 mL à $2.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ pour l'isoproturon) est appliqué goutte à goutte sur les agrégats de surface à l'aide d'une micropipette. Rapportés à la surface des colonnes ($3,14 \text{ cm}^2$), ces apports correspondent aux doses agronomiques préconisées au champ pour les deux herbicides, soit $33 \mu\text{g.cm}^{-2}$ pour le TER (équivalent à $3,3 \text{ kg.ha}^{-1}$) et $12 \mu\text{g.cm}^{-2}$ pour l'IPU (équivalent à $1,2 \text{ kg.ha}^{-1}$).

Suite au traitement par l'herbicide, les colonnes de terre sont recouvertes de parafilm et conservées à température ambiante (20°C) pendant 16 heures. Au bout de ce temps, les colonnes sont soumises à une percolation d'eau distillée. L'apport d'eau en tête de colonne est assuré par une pompe péristaltique (MasterFlex[®] L/S[®]) dont le débit a été fixé à $0,3 \text{ mL.min}^{-1}$. Un volume total de 100 mL d'eau est ajouté sur chaque colonne et est récolté en sortie de colonne par fractions de 5 mL dans des fioles jaugées. Les quantités de terbuméton ou

d'isoproturon entraînées par percolation sont ensuite déterminées par HPLC. L'absence de rétention par la laine de quartz a été vérifiée pour les deux herbicides.

7. Méthodes d'analyse des pesticides et des cations Ca^{2+} et K^+ en solution

7.1. Chromatographie Liquide Haute Performance

La chaîne chromatographique utilisée (VARIAN ProStar) pour le dosage du terbuméton et de l'isoproturon est équipée d'un détecteur UV-visible à barrette de diodes et d'une colonne apolaire C_{18} Kromasil[®] à base de silice (longueur = 100 mm, taille des particules = 5 μm). Les longueurs d'onde de détection du TER et de l'IPU sont respectivement 219 nm et 242 nm, le débit est de 0,7 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et le volume d'injection est de 20 μL pour les deux herbicides.

Pour les échantillons issus des expériences d'adsorption et de désorption, la phase mobile est un mélange acétonitrile/eau à 70/30 (% v/v), les temps de rétention sont de 2,5 minutes pour le terbuméton et 2 minutes dans le cas de l'isoproturon.

Pour les échantillons issus des expériences de percolation en colonnes, la phase mobile est un mélange acétonitrile/eau 50/50 (% v/v), les temps de rétention sont de 4,5 minutes et 3,8 minutes respectivement pour le terbuméton et l'isoproturon. Ces conditions permettent une meilleure séparation chromatographique entre le pic de pesticide (TER et IPU) et un pic très intense correspondant à la matière organique dissoute présente en grande quantité dans les percolats des colonnes de sols.

Les limites de détection (LOD) et de quantification (LOQ) du terbuméton et de l'isoproturon ont été déterminées dans les différentes conditions d'élution (Tableau 2-4).

Tableau 2-4. Limites de détection et de quantification du terbuméton et de l'isoproturon

Eluant	Terbuméton		Isoproturon	
	LOD ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	LOD ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
70/30	2,0	13,2	8,8	37,9
50/50	7,7	21,3	8,4	24,7

La limite de détection (LOD) correspond à un ratio signal/bruit égal à 3

La limite de quantification (LOQ) correspond à un ratio signal/bruit égal à 10

7.2. Spectrométrie d'émission atomique par couplage à plasma induit

Le spectromètre d'émission à plasma induit (ICP Liberty Series II, Varian) utilisé pour le dosage des cations K^+ et Ca^{2+} en solution est équipé d'une torche à plasma d'argon, d'un générateur de radiofréquences, d'un spectromètre optique et d'un détecteur. Les longueurs d'onde utilisées pour le dosage du calcium et du potassium en solution sont respectivement de 422,6 nm et 766,5 nm. L'incertitude sur les mesures ICP-AES est inférieure à 1% pour les deux cations.

Chapitre 3.

Caractérisation des sols

La compréhension des phénomènes de rétention et de transfert des polluants dans les sols nécessite une connaissance précise de la composition des sols. Cette connaissance devrait permettre à terme d'établir des relations entre la composition des sols et leur comportement vis-à-vis des produits phytosanitaires. Ainsi, dans ce travail, diverses méthodes physico-chimiques ont été employées dans le but d'assurer une caractérisation la plus fine possible des sols étudiés.

1. Analyses usuelles

Le terme d'analyses usuelles sous-entend les analyses couramment effectuées pour la caractérisation des sols, à savoir l'analyse granulométrique effectuée sans décarbonatation, la détermination des teneurs en matière organique (MO) et en calcaire total ainsi que le pH et la capacité d'échange cationique (CEC).

Dans un souci de simplicité, les différents échantillons de sols portent le nom de la parcelle dont ils sont issus. Comme indiqué au chapitre 2, les parcelles Robeaux et Nogent comportent chacune des bandes enherbées et des bandes non enherbées. Un échantillonnage de sol a donc été fait dans chaque type de bandes. Les sols issus de ces parcelles portent le nom de Robeaux ou Nogent suivi du qualificatif « enherbé » ou « non enherbé » pour faire référence au type d'inter-rang où le sol a été prélevé.

Le tableau 3-1 présente quelques caractéristiques physico-chimiques des onze sols étudiés. L'analyse granulométrique révèle une texture grossière (majoritairement sableuse) pour la majorité des sols. Seuls les sols Moussets et Sobinette présentent une fraction limoneuse prédominante. L'ensemble des onze sols imposent un pH basique en solution compris entre 7,4 et 8,3, et caractéristique des sols calcaires.

Par ailleurs, l'analyse des données du tableau 3-1 met en évidence des compositions très différentes des sols étudiés. Les taux de matière organique (MO) et de calcaire en particulier présentent une grande variabilité entre les échantillons. En effet, les teneurs en MO varient de 3,2% à 22,2% selon les sols, soit un coefficient de variation (cv) de 72,4%. D'une manière générale, les sols étudiés peuvent être considérés comme riches en matière organique : un seul sol sur onze présente moins de 4% de MO. En France, sur plus de 270 000 sols analysés, 75% des échantillons ont une teneur en MO inférieure à 4%, et 50% présentent des taux de MO inférieurs à 2,6% (Schvartz *et al.*, 1997).

Tableau 3-1. Caractéristiques physico-chimiques des sols étudiés (exprimées en % en masse du sol sec (sauf CEC et pH) ; cv = coefficient de variation = écart-type x 100/moyenne)

Sols	Argiles < 2 µm	Limons 2-50 µm	Sables 50-2000 µm	CO	MO*	Calcaire total	CEC (méq/100g)	pH _{eau}
Huit jours	21,3	24,0	54,7	12,9	22,2	7,6	49,4	7,4
Robeaux enherbé	26,1	18,8	55,1	5,7	9,8	6,2	33,0	7,6
Robeaux non enherbé	20,0	19,2	60,2	3,0	5,2	5,6	19,3	7,9
Correttes	15,3	14,0	70,7	3,2	5,6	13,6	15,6	8,1
Bussets	20,3	24,4	55,3	3,0	5,3	16,0	17,2	8,1
Vignes Goisses	25,0	12,6	44,5	4,0	6,8	26,0	18,3	8,1
Nogent 2	22,0	26,0	52,0	3,6	6,1	24,8	15,0	8,0
Nogent enherbé	22,4	24,5	53,1	2,8	4,9	57,6	12,5	8,2
Nogent non enherbé	25,2	27,2	47,6	3,6	6,3	53,6	14,6	8,1
Moussets	22,7	41,2	36,1	1,9	3,2	49,6	8,8	8,3
Sobinette	31,9	42,2	25,5	2,4	4,2	70,4	9,9	8,3
cv (%)	18,4	51,5	62,3	72,4	72,4	80,0	60,3	3,5

Les sols Huit jours et Robeaux enherbé se distinguent par leur richesse particulière en MO (% MO de 22,2% et 9,8% respectivement). Pour ces deux sols, ces fortes teneurs en MO se traduisent assez logiquement par des capacités d'échange cationique (CEC) élevées (49,4 méq/100g pour Huit jours et 33,0 méq/100g pour Robeaux enherbé). Les taux de MO des neuf autres sols, moins élevés (compris entre 3,2% et 6,8%), restent tout de même importants.

Avec un coefficient de variation de 80%, les taux de calcaire sont également très variables selon les sols : les sols Nogent enherbé, Nogent non enherbé, Moussets et Sobinette sont très riches en calcaire (> 49%). Huit jours, Robeaux enherbé et Robeaux non enherbé, au contraire, présentent une teneur en calcaire relativement faible (comprise entre 5% et 8%).

Quant au reste des sols, leur taux de calcaire compris entre 13% et 26% permet de les classer dans un groupe intermédiaire. Ces premiers résultats mettent en évidence d'importantes différences en terme de composition des sols et laissent envisager des propriétés de rétention des pesticides tout aussi différentes.

Afin de compléter ces données et d'affiner notre connaissance de la composition de la fraction minérale du sol, une analyse par diffraction des rayons X (suivie d'un affinement Rietveld), combinée à une analyse élémentaire a été entreprise pour les différents échantillons de sols.

2. Diffraction des Rayons X

Une analyse minéralogique des onze échantillons de sol a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX) dans le but d'identifier les principales phases constitutives de la fraction minérale du sol. Les diffractogrammes obtenus sont représentés sur la figure 3-1.

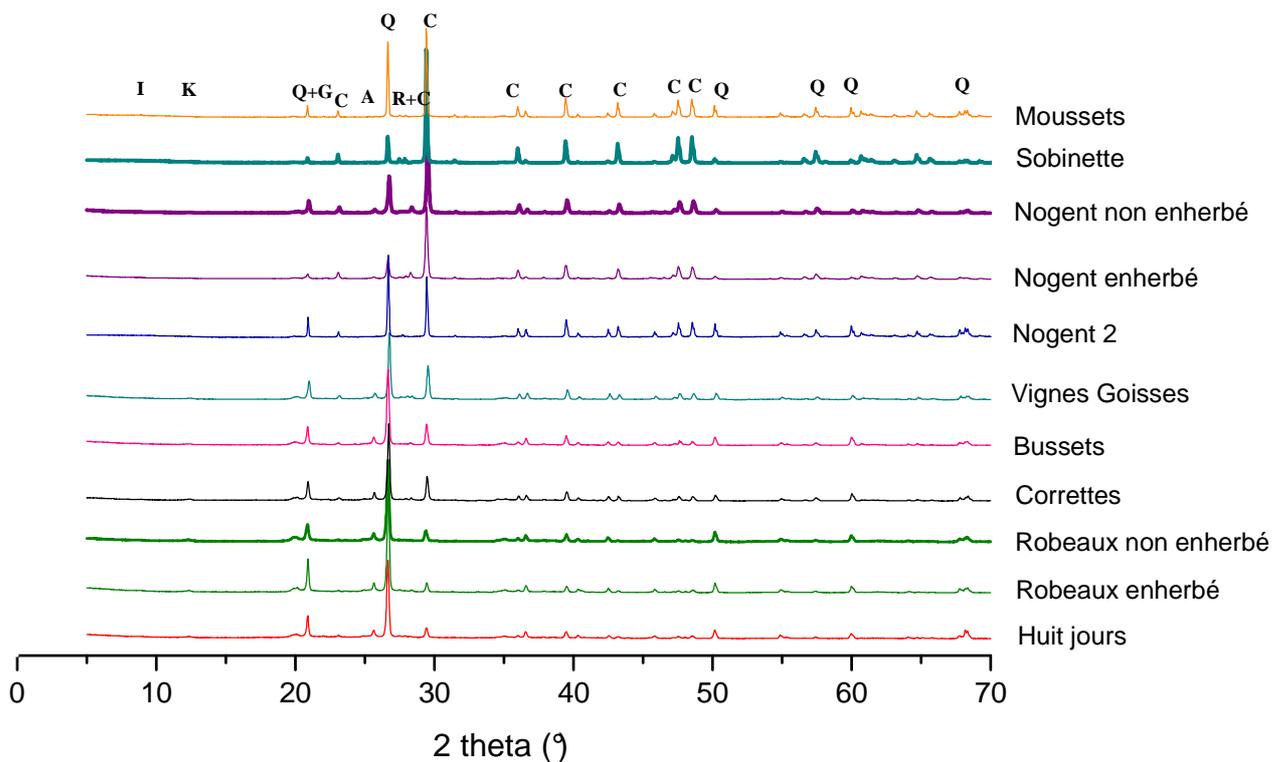


Figure 3-1. Diffractogrammes de rayons X des sols étudiés : C : calcite, Q : quartz, K : kaolinite, I : illite, G : goethite, R : rutile, A : anatase

L'analyse de ces diffractogrammes montre que les pics dominants correspondent à la calcite ($2\theta = 29,5^\circ$) et au quartz ($2\theta = 20,8^\circ ; 26,7^\circ ; 50,3^\circ ; 60,1^\circ$). D'autres pics, moins intenses, témoignent de la présence de goethite ($2\theta = 21,2^\circ$) et d'argiles minéralogiques, plus précisément de kaolinite ($2\theta = 12,4^\circ$) et d'illite ($2\theta = 8,9^\circ$). Les oxydes de titane TiO_2 sous la forme rutile ($2\theta = 27,5^\circ$) et anatase ($25,3^\circ$) sont présents mais en quantité négligeable.

Dans un deuxième temps, une analyse de ces diffractogrammes par affinement Rietveld a conduit à une détermination quantitative des différents constituants de la fraction minérale des sols. Ces données quantitatives sont reportées dans le tableau 3-2.

Tableau 3-2. Analyses quantitatives de la fraction minérale des sols obtenues par affinement Rietveld (les résultats sont exprimés en % en masse de la fraction minérale)

Sols	Calcite	Quartz	Argiles + goethite	Oxydes de titane (rutile+anatase)
Huit jours	10,9	52,0	36,3	0,8
Robeaux enherbé	8,2	55,5	35,2	1,1
Robeaux non enherbé	8,7	48,3	41,9	1,1
Correttes	22,2	44,9	32,3	0,6
Bussets	19,7	49,2	30,5	0,6
Vignes Goisses	29,7	40,6	28,5	1,1
Nogent 2	41,8	40,4	16,3	1,5
Nogent enherbé	71,5	15,3	12,4	0,8
Nogent non enherbé	60,5	24,9	13,9	0,8
Moussets	51,7	31,0	15,8	1,5
Sobinette	74,8	11,9	11,5	1,9

Notons que lors de cette analyse quantitative de la fraction minérale, les minéraux argileux (kaolinite et illite) et la goethite ont été regroupés car ils sont souvent moins bien cristallisés que la calcite et le quartz. Il est donc difficile de les quantifier avec précision, même s'ils sont identifiés par l'analyse DRX.

L'analyse des données du tableau 3-2 montre que la fraction minérale des sols est constituée majoritairement de trois phases : le quartz, la calcite et les minéraux argileux associés à la goethite. La classification des sols selon leur richesse en calcaire total, se confirme par l'analyse DRX. En effet, on retrouve les mêmes trois groupes de sols, classés cette fois en fonction de la richesse de leur fraction minérale en calcite. Dans les sols faiblement calcaires (Huit jours, Robeaux enherbé et Robeaux non enherbé), la calcite constitue moins de 11% de la fraction minérale. Dans ces sols, le quartz est le minéral le plus abondant (> 48%), suivi par la fraction argileuse (32,5% en moyenne). En revanche, dans les sols Nogent enherbé, Nogent non enherbé, Moussets et Sobinette, la calcite est majoritaire, elle peut représenter jusqu'à 75% de la fraction minérale (sol de Sobinette). Les quatre autres sols présentent des taux de calcite intermédiaires (entre 19,7 et 41,8% de la fraction minérale).

Enfin, les oxydes de titane, négligeables, ne représentent qu'une partie infime de la fraction minérale (< 2%).

3. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire donne les proportions précises des différents éléments constitutifs des sols. Les résultats de cette analyse sont reportés dans le tableau 3-3.

L'élément calcium peut être corrélé à la présence de calcaire dans les sols. En effet, la comparaison de sa teneur dans les différents échantillons permet de retrouver globalement les différents groupes de sols précédemment définis selon leur richesse en calcaire. Ainsi, les sols Huit jours, Robeaux enherbé et Robeaux non enherbé, faiblement calcaires, présentent les taux les plus faibles de calcium ($3,8 \leq \% \text{ Ca} \leq 5,3$), tandis que les sols Moussets et Sobinette, fortement calcaires, ont des teneurs beaucoup plus élevées en Ca (respectivement 18,7% et 27,5%). Les sols « moyennement » calcaires (Correttes, Bussets, Vignes Goisses et Nogent 2) présentent des taux de Ca intermédiaires compris entre 7,4% et 14,4%. Seuls les sols Nogent enherbé et Nogent non enherbé présentent un taux de calcaire plus important (> 50%) que ne

laisserait prédire leur teneur en calcium donnée par analyse élémentaire (12% de Ca en moyenne).

Tableau 3-3. Composition élémentaire des échantillons de sol (% en masse du sol sec)

Sols	Ca	Si	Al	Fe	Ti	Na	K	Mg	C	H	N	O
Huit jours	5,3	21,1	2,9	1,7	0,2	< 0,1	0,5	0,4	14,2	2,0	0,8	50,9
Robeaux enherbé	4,2	24,4	3,3	2,2	0,4	< 0,1	1,1	0,3	8,6	1,4	0,4	53,7
Robeaux non enherbé	3,8	26,5	4,7	2,8	0,3	0,1	0,8	0,3	5,3	1,1	0,3	54,0
Correttes	8,1	22,5	2,8	1,9	0,3	< 0,1	0,5	0,2	8,1	1,2	0,4	54,0
Bussets	7,4	22,6	3,1	2,2	0,4	< 0,1	0,8	0,4	6,0	1,0	< 0,1	56,1
Vignes Goisses	10,7	21,0	3,1	1,8	0,3	< 0,1	0,6	0,3	8,0	1,0	0,3	52,9
Nogent 2	14,4	16,1	2,5	0,4	0,1	0,1	0,6	0,2	9,0	0,8	0,3	55,5
Nogent enherbé	11,3	19,6	1,7	1,0	0,1	< 0,1	0,4	0,2	10,8	0,7	0,3	53,9
Nogent non enherbé	12,8	19,4	1,7	1,0	0,2	< 0,1	0,5	0,2	10,2	0,8	0,3	52,9
Moussets	18,7	14,3	2,5	1,4	0,1	0,3	0,9	0,2	7,7	0,5	0,2	53,2
Sobinette	27,5	7,3	1,7	0,8	0,1	0,1	0,5	0,2	10,8	0,5	0,3	50,2

Il en ressort que les principaux éléments présents dans le sol sont le silicium, le carbone, le calcium, l'aluminium et le fer.

Les teneurs en éléments silicium, aluminium et fer peuvent être corrélées aux quantités de quartz, d'argiles et d'oxydes de fer présents dans les sols. Le silicium et le fer proviennent respectivement du quartz et des oxydes de fer, mais entrent également (dans une moindre mesure pour le fer) dans la composition des minéraux argileux. L'aluminium, quant à lui, provient exclusivement des argiles. Ainsi, à titre d'exemple, la présence de ces éléments (Si, Al et Fe) dans les proportions les plus faibles dans le sol Sobinette est en accord avec les faibles quantités des phases quartz, argiles et oxydes de fer déterminées par DRX dans ce sol.

En revanche, pour le sol Robeaux non enherbé, qui présente les plus grandes proportions de Si, Al et Fe, on retrouve les mêmes phases minérales en grandes quantités.

Cette analyse élémentaire a permis une détermination quantitative des différents constituants de la fraction minérale pour les onze sols étudiés, selon les hypothèses de calcul détaillées dans le chapitre 2 (*cf.* chapitre 2, § 3.3). Les six phases minérales préalablement identifiées par diffraction des rayons X ont été prises en compte : le quartz, la calcite, la kaolinite, l'illite, la goethite et les oxydes de titane. Les résultats de cette analyse sont donnés dans le tableau 3-4 où ils sont comparés à ceux calculés à partir de l'analyse minéralogique par DRX après affinement Rietveld.

La comparaison des données obtenues d'après l'analyse élémentaire et l'affinement Rietveld (Tableau 3-4) montre globalement une bonne concordance entre les résultats de ces deux méthodes. En effet, pour neuf sols étudiés (sur onze échantillons au total), les proportions des différentes phases minérales calculées à partir de l'analyse élémentaire et celles obtenues par affinement Rietveld sont assez voisines. En revanche, pour les sols Nogent enherbé et Nogent non enherbé, l'affinement Rietveld a conduit à une surestimation de la quantité de calcite (respectivement 71,5% et 60,5% pour Nogent enherbé et Nogent non enherbé). En effet, les teneurs en calcium mesurées dans ces deux échantillons (12% en moyenne) laisseraient attendre des taux de calcite moins importants. Il est très probable que des composés siliciques et des aluminosilicates amorphes ou mal cristallisés soient présents en proportion relativement importante dans ces deux sols, ce qui ne permet pas leur identification par DRX et engendre une surestimation de la teneur en calcite dans la fraction minérale des sols Nogent enherbé et Nogent non enherbé.

Tableau 3-4. Analyses quantitatives de la fraction minérale des sols, d'après l'analyse élémentaire (première ligne) et l'affinement Rietveld (seconde ligne) (les résultats sont exprimés en % en masse de la fraction minérale)

Sols	Calcite	Quartz	Argiles + goethite (kaolinite/illite/ goethite)	Oxydes de titane (rutile+anatase)
Huit jours	18,8	51,2	29,4 (18,3/7,3/3,8)	0,6
	10,9	52,0	36,3	0,8
Robeaux enherbé	13,7	55,7	29,7 (9,7/15,5/4,5)	0,9
	8,2	55,5	35,2	1,1
Robeaux non enherbé	11,1	51,8	36,4 (19,9/11,2/5,3)	0,7
	8,7	48,3	41,9	1,1
Correttes	25,4	50,3	23,7 (12,9/6,9/3,9)	0,6
	22,2	44,9	32,3	0,6
Bussets	23,0	48,0	28,1(14,4/9,3/4,4)	0,9
	19,7	49,2	30,5	0,6
Vignes Goisses	31,8	42,6	24,9 (13,0/8,5/3,4)	0,7
	29,7	40,6	28,5	1,1
Nogent 2	44,2	35,1	21,3 (8,2/10,3/2,8)	0,4
	41,8	40,4	16,3	1,5
Nogent enherbé	36,7	47,6	15,3 (8,2/5,1/2,0)	0,4
	71,5	15,3	12,4	0,8
Nogent non enherbé	39,6	44,8	15,2 (5,9/7,3/2,0)	0,4
	60,5	24,9	13,9	0,8
Moussets	53,3	26,4	19,8 (0,7/16,5/2,6)	0,4
	51,7	31,0	15,8	1,5
Sobinette	75,5	11,4	12,9 (2,8/8,6/1,5)	0,2
	74,8	11,9	11,5	1,9

4. Composition globale des sols

L'utilisation de différentes techniques complémentaires pour la caractérisation des sols assure une connaissance plus fine de la composition des sols étudiés. Dans ce travail, la composition globale des sols est déterminée en combinant les résultats de la DRX aux données de l'analyse élémentaire et des analyses usuelles (taux de MO et de calcaire).

Les proportions des phases minérales calcite, quartz, argiles et goethite ont été exprimées en pourcentages en masse de la fraction minérale des sols aussi bien pour l'affinement Rietveld que pour l'analyse élémentaire. Afin de rapporter les quantités de ces minéraux à la masse totale du sol (fractions minérale et organique), leurs proportions ont été recalculées en prenant en compte les taux de MO déterminés lors des analyses usuelles (cf. tableau 3-1), selon le calcul suivant :

$$X_i' = \frac{X_i * (100 - \%MO)}{100} \quad \text{Equation 6}$$

avec X_i' le pourcentage de la phase minérale i par rapport à la masse totale du sol,

X_i le pourcentage de la phase minérale i par rapport à la masse de la fraction minérale,
 X_i la moyenne des pourcentages de la phase minérale i obtenus par affinement Rietveld et analyse élémentaire

Par ailleurs, comme la diffraction des rayons X n'a permis d'identifier que la calcite comme carbonates (pas de dolomite), il a été supposé que le calcaire déterminé lors des analyses usuelles est constitué dans sa totalité par de la calcite. Dans la suite de la thèse, on confondra donc les termes calcaire et calcite. Par conséquent, les pourcentages de calcaire rapportés à la masse de sol sont calculés en faisant la moyenne avec le taux de calcaire donné par les analyses usuelles (Tableau 3-1). La composition globale des sols est donnée dans le tableau 3-5.

Tableau 3-5. Composition globale des sols (en % en masse du sol sec)

Sols	MO	Calcaire	Quartz	Argiles + goethite
Huit jours	22,2	9,6	40,1	25,5
Robeaux enherbé	9,8	8,0	50,1	29,3
Robeaux non enherbé	5,2	7,5	47,4	37,1
Correttes	5,6	18,0	44,9	26,5
Bussets	5,3	18,1	46,0	27,7
Vignes Goisses	6,8	27,3	38,8	24,9
Nogent 2	6,1	32,6	35,4	17,6
Nogent enherbé	4,9	54,5	29,9	13,2
Nogent non enherbé	6,3	50,2	32,6	13,6
Moussets	3,2	50,2	27,8	17,1
Sobinette	4,2	71,2	11,2	11,6

Ainsi, à l'issue de cette caractérisation, trois groupes de sols ont été identifiés en fonction de leur richesse en calcaire :

- Huit jours, Robeaux enherbé et Robeaux non enherbé qui présentent un faible taux de calcaire (< 10%).
- Nogent enherbé, Nogent non enherbé, Moussets et Sobinette composés majoritairement de calcaire (plus de 50%).
- Correttes, Bussets, Vignes Goisses et Nogent 2 qui possèdent des taux de calcaire intermédiaires compris entre 18% et 33%.

En plus de la composition globale des sols énoncée dans le tableau 3-5, la capacité d'échange cationique (CEC) et le pH seront utilisés dans la suite de cette thèse dans le but

d'établir des relations entre les caractéristiques des sols (composition, propriétés) des sols et la rétention des deux pesticides étudiés.

5. Caractérisation de la matière organique du sol par Résonance Magnétique Nucléaire ^{13}C CP-MAS

La matière organique des sols étant connue pour être une fraction très largement impliquée dans les phénomènes de rétention des produits phytosanitaires, nous avons donc cherché à obtenir une caractérisation plus précise de celle-ci.

La RMN ^{13}C du solide est une technique spectroscopique de plus en plus utilisée pour la caractérisation des structures moléculaires de la matière organique du sol. L'emploi de la RMN ^{13}C avec polarisation croisée et rotation à l'angle magique (RMN CP-MAS) en particulier permet d'acquérir des spectres à haute résolution et d'obtenir des données semi-quantitatives pouvant être utilisées à des fins de comparaison de différents substrats organiques (Preston, 1996 ; Kile *et al.*, 1999 ; Bonin et Simpson, 2007).

L'application de la RMN ^{13}C du solide à l'étude des matières organiques des sols présente cependant deux limites. La première limite est la faible abondance de l'isotope ^{13}C qui ne représente pas plus de 1,1% du carbone organique des échantillons naturels. Ajoutons à cela que les faibles teneurs en carbone organique dans les sols rendent difficile l'acquisition de spectres bien résolus. Le second facteur limitant est la présence dans les sols d'espèces paramagnétiques (le fer notamment) qui réduisent l'efficacité de cette technique (Baldock *et al.*, 1992).

Ainsi, afin de pallier à ces problèmes, il est fréquent lors de la préparation d'échantillons de sol pour l'analyse RMN ^{13}C du solide, de faire subir au sol des traitements chimiques permettant d'éliminer la fraction minérale du sol (les éléments paramagnétiques entre autres) et de concentrer en même temps la MO dans l'échantillon (Skjemstad *et al.*, 1994). Ces traitements chimiques sont toutefois susceptibles d'altérer la composition et la structure de la MO. Dans certains cas, la MO est isolée après une succession d'opérations de fractionnement physique du sol (Chefetz *et al.*, 2002 ; Madrigal-Monarez, 2004).

Dans ce travail, nous avons choisi de travailler sur des sols « entiers » n'ayant subi aucun traitement. En effet, selon Kile *et al.* (1999), l'analyse RMN peut être faite sans

traitement préalable sur des échantillons présentant une teneur en carbone organique (CO) d'au moins 1,5%. Les sols utilisés dans cette thèse ont des teneurs en carbone organique comprises entre 1,8% et 12,9%, il n'a donc pas été jugé nécessaire de concentrer la fraction organique par des procédés chimiques ou physiques. Ceci permet en plus d'éviter toute modification éventuelle de la composition de la MO du sol. De même, l'activité paramagnétique du fer est atténuée quand le ratio %wt CO/%wt Fe est supérieur à 0,4, ce qui est le cas pour nos sols (%wt CO/%wt Fe >1) (Kile *et al.*, 1999).

Par ailleurs, comme les sols étudiés présentent des teneurs élevées en calcite (CaCO_3), il est important de signaler que le carbone minéral contenu dans les carbonates de calcium n'est pas comptabilisé dans les spectres du ^{13}C . En effet, la technique de polarisation croisée consiste à transférer l'aimantation du proton ^1H vers les noyaux de carbone adjacents, or il n'y a pas d'atomes d'hydrogène dans la calcite.

Les spectres RMN ^{13}C CP-MAS obtenus pour les onze sols sont représentés sur la figure 3-2. En première approximation, les spectres correspondant aux onze sols présentent des allures très similaires. Une comparaison plus fine consiste à diviser les spectres en quatre régions de déplacements chimiques correspondant à quatre types de carbone. La dénomination des différentes régions est indicative de la forme dominante de carbone qui la constitue (Tableau 3-6).

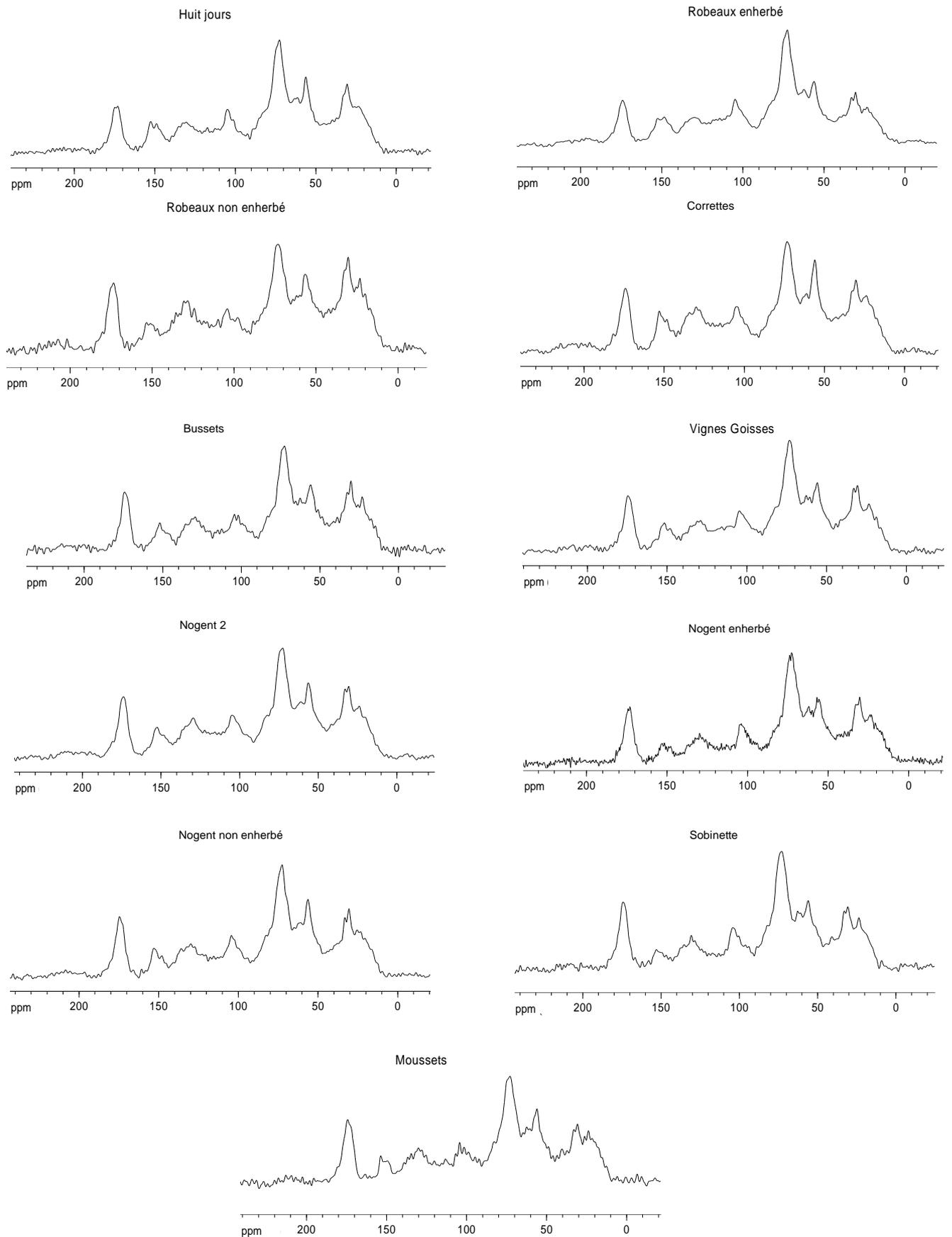


Figure 3-2. Spectres RMN ^{13}C CP-MAS des sols étudiés

Tableau 3-6. Assignment des principales régions des spectres RMN ^{13}C CP-MAS (Chefetz *et al.*, 2002 ; Madrigal-Monarrez, 2004 ; Abelmann *et al.*, 2005)

Région (ppm)	Forme dominante du carbone	Composants
0-50	C-alkyl	Méthyle, lipides, cires, cutines, subérine, longues chaînes aliphatiques
50-120	C-alkoxy	Méthoxy, acides aminés, hydrates de carbone, cellulose, alcools
120-160	C aromatiques	Phénols, unités de lignine, tanins, carbonés oléfiniques
160-220	C carboxyliques	Acides carboxyliques, amides, esters, cétones, aldéhydes

Les différentes régions spectrales ont été intégrées avec le logiciel MestReC (Cobas et Sardina, 2003) afin de déterminer les proportions relatives des quatre types de carbone dans les douze sols étudiés. Ces dernières sont obtenues en rapportant l'aire des différentes régions intégrées à l'aire du spectre total. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 3-7.

Tableau 3-7. Proportions relatives (en %) des quatre principaux types de carbone organique dans les sols étudiés

régions (ppm)	C-alkyl	C-alkoxy	C aromatiques	C carboxyliques	% CO*
	(0-50)	(50-120)	(120-160)	(160-220)	
Huit jours	25	51	14	9	12,9
Robeaux enherbé	21	54	14	11	5,7
Robeaux non enherbé	28	44	16	12	3,0
Correttes	24	48	17	12	3,2
Bussets	25	48	14	12	3,0
Vignes Goisses	22	53	14	11	4,0
Nogent 2	24	49	15	11	3,6
Nogent enherbé	24	53	12	10	2,8
Nogent non enherbé	24	52	14	16	3,6
Moussets	24	50	13	11	1,9
Sobinette	24	53	11	12	2,4
Moyenne (<i>écart-type</i>)	24,1 (1,8)	50,5 (3,0)	14,0 (1,7)	11,5 (1,8)	

*Teneur en carbone organique exprimée en pourcentage en masse du sol

Les données du tableau 3-7 confirment la grande similarité dans la distribution du carbone organique des sols étudiés. En effet, les proportions relatives de chaque type de carbone sont très voisines pour les différents sols. Le carbone organique est distribué comme suit :

- Dans l'ensemble des sols, les carbones de type alkoxy (50-120 ppm) sont majoritaires (environ 50% de l'aire du spectre). Cette région des spectres présente quatre signaux remarquables correspondant à des déplacements chimiques de 56 ppm, 62 ppm, 74 ppm et 105 ppm. Le signal à 56 ppm est caractéristique des groupements méthoxy (-OCH₃). La résonance à 74 ppm est attribuée aux carbones cycliques des hydrates de carbone tandis que les deux signaux à 62 et 105 ppm correspondent respectivement au carbone C₆ et au carbone anomérique des hydrates de carbone (Baldock *et al.*, 1992). Le signal le plus intense à 74 ppm suggère que des biopolymères tels que les polysaccharides et la cellulose sont prépondérants dans la fraction organique du sol (Huang *et al.*, 2003).

- Après les carbones alkoxy, les carbones de type alkyl (0-50 ppm) présentent la deuxième contribution la plus importante avec une moyenne de 24% de l'aire totale des spectres. Cette région est dominée par un signal autour de 30 ppm qui indique une prédominance des groupes méthylène (-CH₂-) probablement due à l'accumulation des cuticules des plantes riches en longues chaînes CH₂ de cutine, subérine et cires végétales (Ahmad *et al.*, 2001 ; Salloum *et al.*, 2002 ; Bonin et Simpson, 2007). La mise en évidence de groupement méthylène conjointement à des groupes carboxyliques peut aussi révéler la présence d'acides gras saturés (Gauthier *et al.*, 2002).

- Les carbones aromatiques (120-160 ppm) représentent 14% du carbone organique du sol. Les signaux autour de 130 ppm sont assignés aux carbones aromatiques ne possédant pas d'hétéroatomes comme substituant, alors que ceux à 150 ppm sont plutôt attribués à des carbones aromatiques substitués par des atomes d'oxygène surtout présents dans la lignine (Baldock *et al.*, 1992 ; Salloum *et al.*, 2002).

- Enfin, la contribution des carbones carboxyliques (160-220 ppm) est la plus faible, de l'ordre de 11%. Dans cette région spectrale, la résonance à 175 ppm correspond aux carbones de type carboxylique, amide ou ester. Les cétones et les aldéhydes présentent des signaux vers

200 ppm mais les spectres acquis dans cette étude ne montrent que de très faibles signaux mal résolus dans cette région (Baldock *et al.*, 1992).

En résumé, la RMN ^{13}C à l'état solide a révélé une composition similaire du carbone organique dans les différents sols étudiés. Le carbone organique est distribué selon les proportions suivantes :

C-alkoxy ($\approx 50\%$) > C-alkyl ($\approx 24\%$) > C aromatique ($\approx 14\%$) > C carboxylique ($\approx 11\%$).

Nos résultats sont en accord avec ceux de Mahieu *et al.* (1999). Les auteurs, ayant collecté les données RMN de plus de 300 sols, ont montré que les carbones de type alkoxy sont les plus abondants dans les sols (45%), suivis par les carbones de type alkyl (25%) et les carbones aromatiques (20%), les carbones carboxyliques étant toujours les moins abondants (10%). Ainsi, la distribution du carbone organique dans les sols observée par Mahieu *et al.* (1999) est similaire à celle mise en évidence dans cette étude, et ce malgré les différences de climat, de couverture végétale et de pratiques culturales des sites échantillonnés. Ahmad *et al.* (2001) ont également retrouvé la même répartition des quatre types de carbone lors de la caractérisation par RMN de matières organiques issues de 25 sols présentant des teneurs en CO comprises entre 1,7% et 12% comparables à celles de nos sols (Tableau 3-7). Plus récemment, l'étude conduite par Chen et Chiu (2003), sur quatre sols différents n'ayant subi aucun traitement chimique préalable à leur analyse par RMN du ^{13}C à l'état solide, a donné des résultats comparables aux nôtres concernant les proportions relatives des quatre types de carbone.

En conclusion, les différentes analyses effectuées pour les onze sols étudiés ont mis en évidence une grande variabilité en terme de composition, notamment les taux de matière organique et de calcaire. Cette variabilité laisse attendre des affinités différentes vis-à-vis des produits phytosanitaires. Ces affinités seront étudiées et caractérisées dans le chapitre suivant par l'intermédiaire du tracé d'isothermes de sorption.

Chapitre 4.

Rétention du terbuméton et de l'isoproturon par les sols

L'adsorption des pesticides est le plus souvent étudiée en mettant la phase solide (le sol dans notre cas) en contact avec une solution aqueuse contenant une concentration connue de pesticide. Après un temps de contact bien déterminé, le pesticide restant en solution est dosé et les quantités adsorbées sur le sol sont déduites par différence par rapport à la concentration initiale. Lors d'une même étude d'adsorption, le ratio solide/solution est maintenu constant. Néanmoins, d'une étude à l'autre, ce ratio peut varier de façon importante : de $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ à 640 g.L^{-1} (Pignatello et Huang, 1991 ; Cox et Walker, 1999 ; Abate et Masini, 2005 ; Nkedi-Kizza *et al.*, 2006 ; Liu *et al.*, 2008 ; Pinna *et al.*, 2008).

1. Choix du ratio solide/solution pour les expériences d'adsorption

Des essais préliminaires ont été effectués afin de choisir le ratio sol/solution le mieux adapté à notre étude. Ce ratio doit permettre de comparer les capacités de rétention des différents sols. Trois ratios sol/solution ont été testés :

- a) le ratio 1/5 (200 g.L^{-1}) : soit 5 g de sol dans un volume de solution de 25 mL. Cette proportion recommandée par l'Organisation de Coopération et de Développement Economiques pour l'étude de l'adsorption de polluants organiques (OECD, 2000) est très souvent utilisée. L'emploi de ce ratio faciliterait la comparaison avec les données de la littérature et les bases de données européennes.
- b) le ratio 1/25 (40 g.L^{-1}) : soit 1 g de sol dans un volume de solution de 25 mL.
- c) le ratio 1/200 (5 g.L^{-1}) : soit 0,125 g de sol dans un volume de solution de 25 mL.

Quatre sols représentatifs des trois groupes précédemment identifiés lors de la caractérisation des sols (*cf.* Chapitre 3, § 6) ont été choisis pour cette étude préliminaire : Huit jours et Robeaux enherbé (groupe 1) Vignes Goisses (groupe 2) et Nogent enherbé (groupe 3). Dans un premier temps, le sol est pré-hydraté dans 20 mL d'eau distillée pendant 48 heures. Ce temps d'hydratation suffisamment long a été choisi en fonction de résultats antérieurs obtenus dans notre laboratoire (Boudesocque, 2006). Ensuite, le pesticide est introduit et le volume complété par de l'eau distillée pour obtenir une concentration de pesticide de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (correspondant respectivement à $2,25 \text{ mg.L}^{-1}$ et de $2,06 \text{ mg.L}^{-1}$ pour le terbuméton et l'isoproturon) dans un volume final de 25 mL. Les suspensions de sol sont mises en agitation pendant des durées variables et les quantités adsorbées déterminées au cours du temps pour chacun des ratios et des sols étudiés. Les cinétiques d'adsorption obtenues sont présentées sur la figure 4-1.

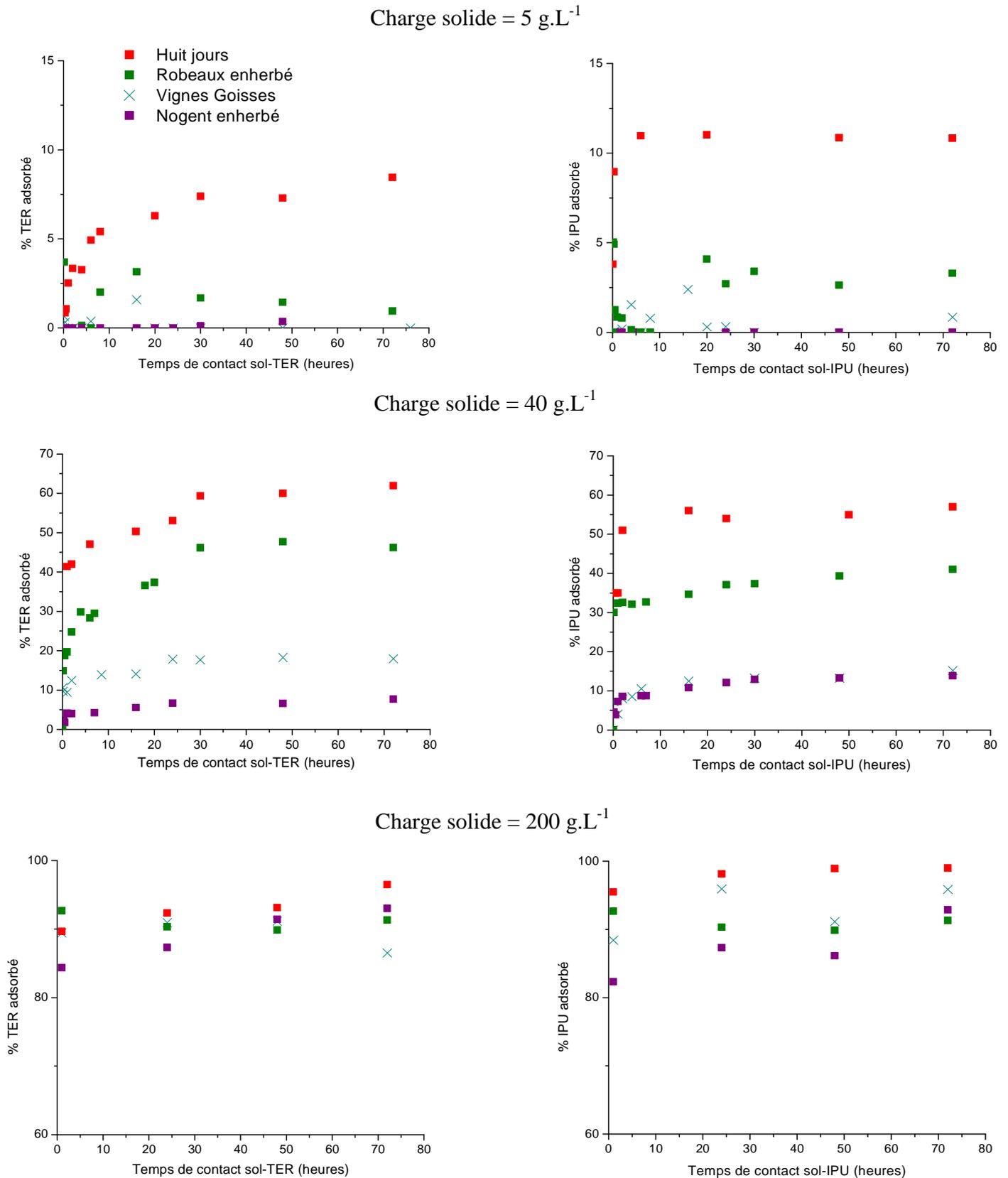


Figure 4-1. Cinétiques d'adsorption à 20°C du terbuméton et de l'isoproturon ($[TER]_0 = 10^{-5}$ mol.L⁻¹ (2,25 mg.L⁻¹), ($[IPU]_0 = 10^{-5}$ mol.L⁻¹ (2,06 mg.L⁻¹) pour les ratios sol/solution: 5 g.L⁻¹, 40 g.L⁻¹ et 200 g.L⁻¹, pH naturel du sol)

Ces essais préliminaires montrent que pour le ratio 1/200 (5 g.L^{-1}), les taux d'adsorption des deux pesticides sont faibles ($< 12\%$), la masse de sol utilisée dans ce cas ($0,125 \text{ g}$) étant faible par rapport à la concentration en pesticide introduite. Les quantités adsorbées sont infimes et rendent les comparaisons difficiles.

En revanche, pour le ratio 1/5 (200 g.L^{-1}), plus de 80% de la quantité introduite de pesticide est retenue dès la première heure de contact, et ce pour les quatre sols étudiés. Dans ces conditions, il n'est donc pas possible de comparer les capacités d'adsorption des différents échantillons de sols.

Par contre, l'utilisation du ratio sol/solution 1/25 (40 g.L^{-1}) permet d'observer une variabilité des taux d'adsorption du TER et de l'IPU pour les différents sols. Ce ratio correspondant à une charge en solide de 40 g.L^{-1} sera donc utilisé dans la suite de cette thèse pour toutes les expériences de sorption.

2. Cinétiques d'hydratation des sols

L'étude de la cinétique d'hydratation permet de déterminer le temps nécessaire pour que le solide (le sol) soit en équilibre avec la solution. Une fois déterminé, ce temps doit être respecté avant toute expérience d'adsorption. Le temps d'hydratation a été déterminé en effectuant plusieurs titrages potentiométriques d'une suspension de sol (40 g.L^{-1}) en milieu KNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (sel de fond) par de la potasse $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, après différents temps d'agitation variant de quelques heures à plusieurs jours. L'équilibre d'hydratation est atteint lorsque deux courbes de titrage se superposent. A titre d'exemple, les courbes de titrage obtenues dans le cas du sol Vignes Goisses sont présentées sur la figure 4-2.

Les courbes à 24 h, 48 h, 72 h et 96 h se superposent, ainsi, on peut considérer qu'après 24 heures de temps de contact sol-solution, l'équilibre d'hydratation du sol Vignes Goisses est atteint.

La détermination du temps d'hydratation des autres sols a été réalisée dans les mêmes conditions et les courbes de titrage présentent des allures similaires. Un temps d'hydratation de 24 heures a été retenu pour l'ensemble des sols. Ce temps sera donc respecté lors de chaque expérience de sorption, afin que les différents systèmes sol-solution soient à l'équilibre.

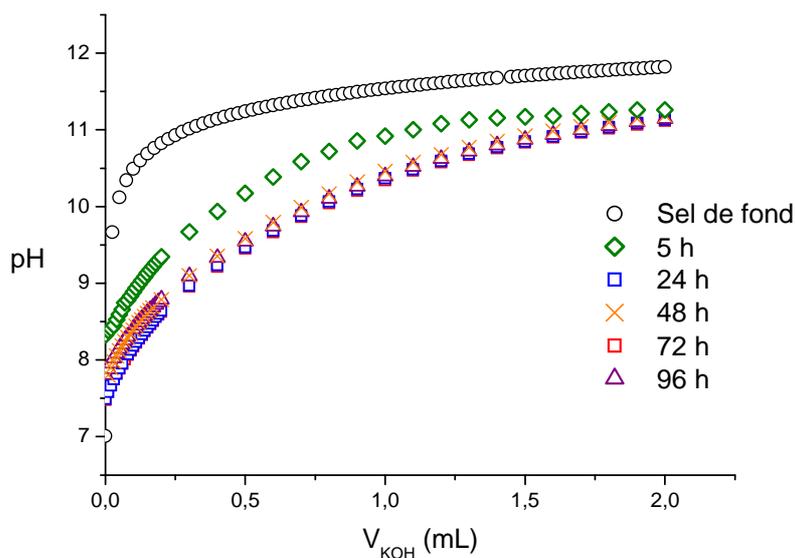


Figure 4-2. Cinétiques d'hydratation à 20 °C du sol Vignes Goisses (milieu KNO_3 , $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; charge solide = 40 g.L^{-1})

3. Cinétiques d'adsorption

L'étude cinétique de l'adsorption est indispensable pour la détermination du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Elle permet également de déterminer, de façon comparative, les quantités de pesticides adsorbées en fonction du temps pour une concentration initiale donnée. Enfin, elle fournit des informations relatives aux mécanismes d'adsorption et sur le transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. Cette étude passe par le tracé des quantités de pesticide retenues sur chaque sol en fonction du temps de contact sol-pesticide.

3.1. Cinétiques d'adsorption du terbuméton

La figure 4-3 présente les cinétiques d'adsorption du terbuméton obtenues pour les onze sols étudiés, pour une concentration introduite de pesticide égale à $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ($2,25 \text{ mg.L}^{-1}$).

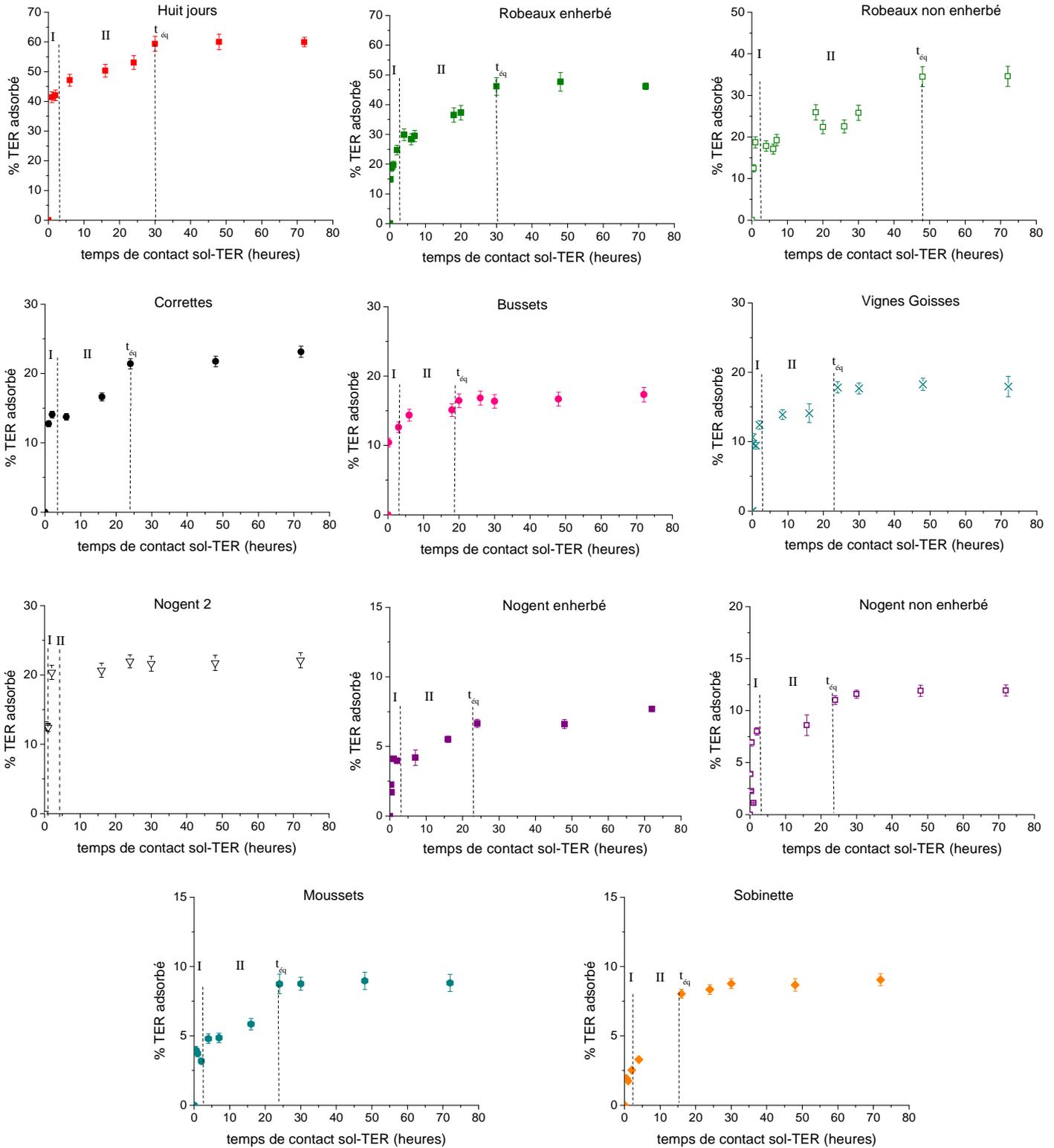


Figure 4-3. Cinétiques d'adsorption à 20°C du terbuméton. I : 1^{ère} étape ; II : 2^{ème} étape ; $t_{\text{ég}}$: temps d'équilibre ($[\text{TER}]_0 = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (2,25 mg.L^{-1}), charge solide = 40 g.L^{-1} , pH naturel du sol)

L'allure de ces courbes indique des cinétiques d'adsorption pouvant être décomposées en deux étapes. La première étape (I) est relativement rapide : en moins de deux heures, de fortes proportions de terbuméton sont retenues. Cette étape correspond à l'adsorption du pesticide sur les sites les plus accessibles, probablement localisés sur les surfaces externes des particules de sol (Gilchrist *et al.*, 1993 ; Gao *et al.*, 1998a ; Singh *et al.*, 2001).

Ensuite, au cours de la deuxième étape (II), l'adsorption du terbuméton se poursuit mais plus lentement. Cette limitation de la vitesse d'adsorption pendant la deuxième étape est souvent attribuée, dans les milieux poreux comme le sol, à la diffusion moléculaire du pesticide vers des sites moins accessibles tels que les micropores du sol, les espaces interfoliaires des argiles, ou à l'intérieur de la matière organique (Pignatello et Xing, 1996 ; Moreau et Mouvet, 1997 ; Lesan et Bhandari, 2000).

A l'issue de ces deux étapes (I et II), les quantités retenues de terbuméton cessent d'évoluer et la présence d'un palier sur la cinétique indique que l'équilibre d'adsorption est atteint. Le temps d'équilibre (t_{eq}) est différent selon les sols. Il est d'environ 30 heures pour les sols Huit jours et Robeaux enherbé et d'environ 48 heures pour Robeaux non enherbé. Pour les autres sols, l'équilibre d'adsorption est atteint plus rapidement (au bout de 24 heures). Dans tous les cas, le temps d'équilibre déterminé lors de cette étude cinétique sera respecté pour chaque sol lors de l'étude de l'adsorption en fonction de la concentration du terbuméton.

Par ailleurs, l'examen des cinétiques d'adsorption permet d'identifier différents groupes de sols selon l'importance des quantités de TER adsorbées à l'équilibre (Figure 4-4).

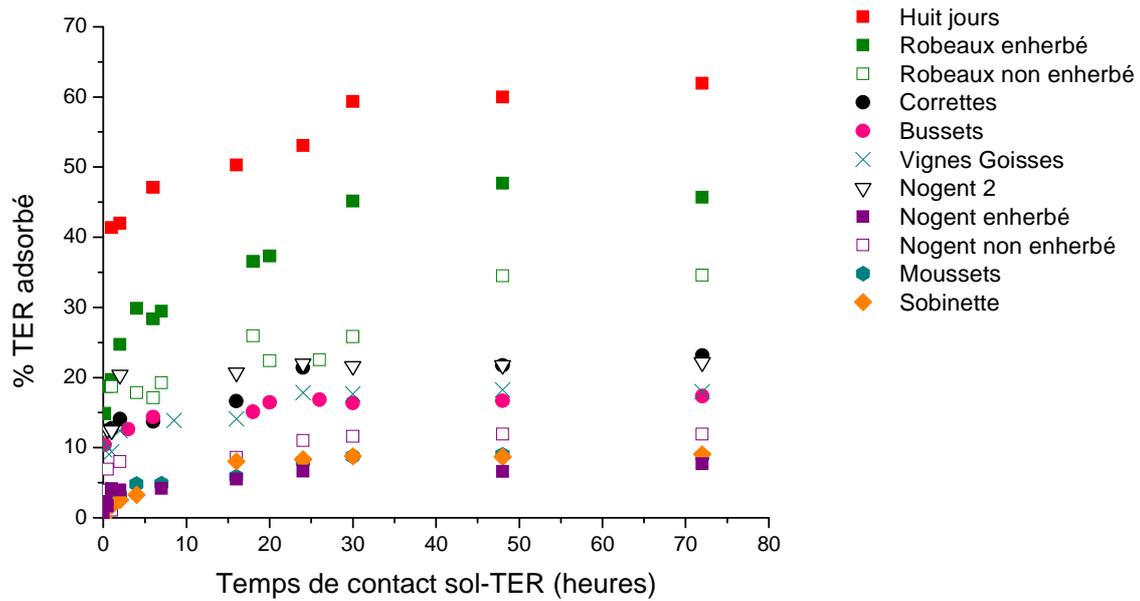


Figure 4-4. Cinétiques d'adsorption à 20°C du terbuméton ($[TER]_0 = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (2,25 mg.L⁻¹), charge solide = 40 g.L⁻¹, pH naturel du sol)

Les sols peuvent être classés comme suit :

- les sols Huit jours, Robeaux enherbé et Robeaux non enherbé retiennent les plus grandes quantités d'herbicide (quantités adsorbées supérieures à 30% de la quantité de terbuméton initialement apportée au niveau du sol). A l'équilibre, pour ces trois sols, les taux de rétention sont dans l'ordre suivant : Huit jours (60%) > Robeaux enherbé (45%) > Robeaux non enherbé (35%). Pour ce groupe de sols, les quantités retenues sont d'autant plus importantes que la teneur en MO du sol est élevée : les sols Huit jours, Robeaux enherbé et Robeaux non enherbé présentent des taux de MO respectifs de 22,2%, 9,8% et 5,2%.

- les sols Nogent enherbé, Nogent non enherbé, Moussets et Sobinette retiennent faiblement le terbuméton, avec des taux de rétention à l'équilibre inférieurs à 12%.

- les sols Correttes, Bussets, Vignes Goisses et Nogent 2 présentent des capacités de rétention intermédiaires comprises entre 17% et 23%. Dans ce groupe, les différences des teneurs en MO ne se traduisent pas nettement au niveau des quantités retenues. Par exemple, les sols Bussets et Vignes Goisses présentant respectivement des taux de MO de

5,3% et 6,8% fixent la même proportion de TER ($\approx 17\%$). Dans ce cas, la MO ne semble pas être le seul facteur intervenant dans la rétention du terbuméton.

Cette classification des sols selon l'importance des quantités de TER adsorbées permet de retrouver les mêmes groupes précédemment établis en fonction de la richesse des sols en calcaire (*cf.* Chapitre 3, § 4) :

- Les sols Huit jours, Robeaux enherbé et Robeaux non enherbé qui ont les capacités de rétention les plus élevées sont les moins riches en calcaire ($< 10\%$). Au sein de ce groupe de sols, plus le sol est riche en MO, plus la proportion de terbuméton retenue est importante.
- En revanche, les sols Nogent enherbé, Nogent non enherbé, Moussets et Sobinette qui retiennent faiblement le pesticide sont majoritairement composés de calcaire ($> 50\%$).
- Enfin, les sols Bussets, Correttes, Vignes Goisses et Nogent 2, retenant modérément le terbuméton, présentent des taux de calcaire intermédiaires compris entre 18% et 33%.

Cette correspondance entre les quantités adsorbées et la teneur en calcaire du sol suggère que sa présence influe sur la rétention du terbuméton.

3.2. Cinétiques d'adsorption de l'isoproturon

Les cinétiques d'adsorption de l'isoproturon par les onze sols sont présentées sur la figure 4-5. Ces cinétiques ont été obtenues pour une concentration introduite de pesticide égale à 10^{-5} mol.L⁻¹ (2,06 mg.L⁻¹). Pour la plupart des sols, l'analyse de ces courbes montre, comme dans le cas du TER, des cinétiques d'adsorption de l'isoproturon se déroulant en deux étapes : une étape rapide durant laquelle une proportion importante de la quantité de pesticide retenue à l'équilibre est adsorbée, suivie d'une étape plus lente. Pour l'ensemble des sols, 24 heures de contact sol-pesticide sont suffisantes pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

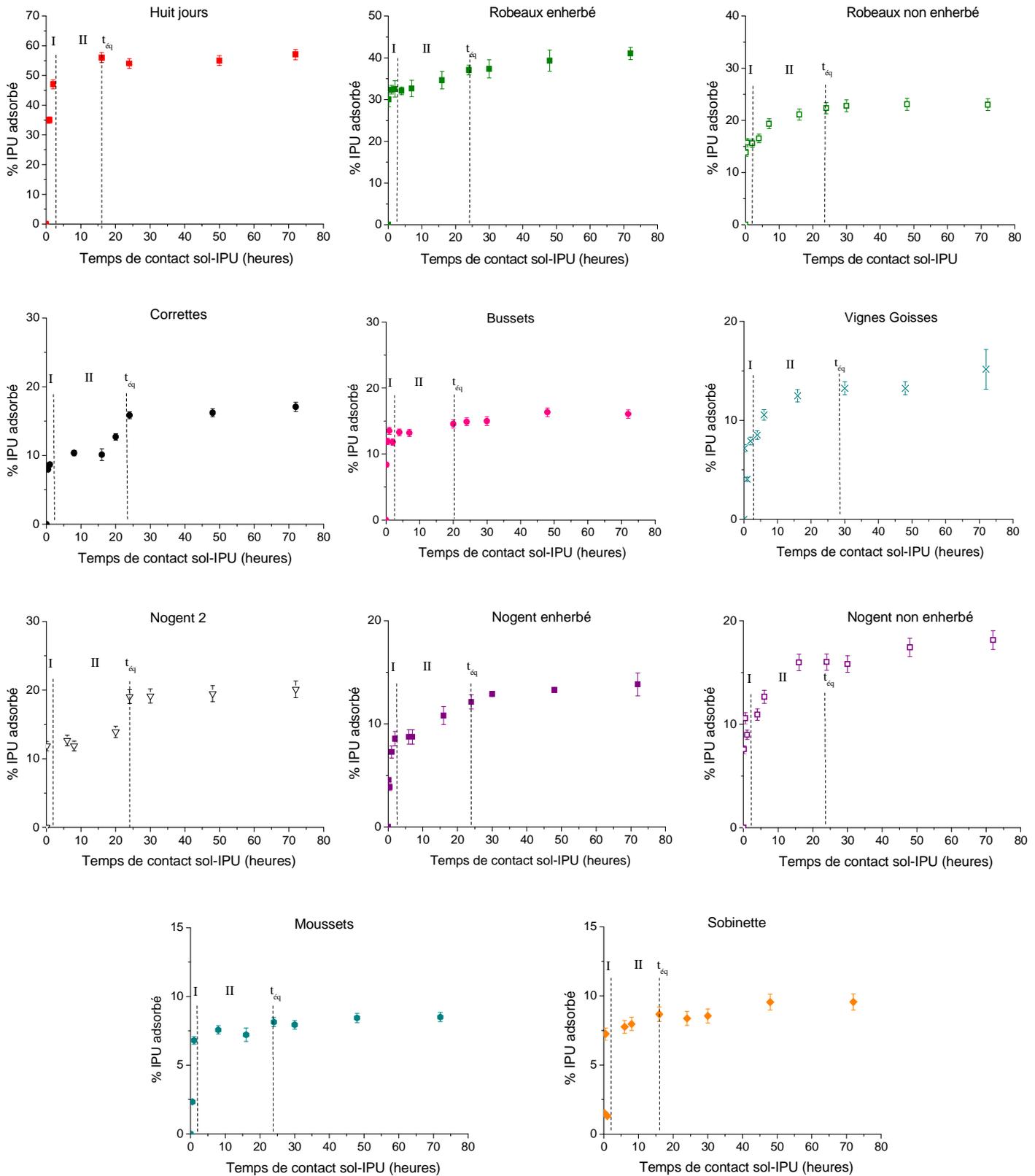


Figure 4-5. Cinétiques d'adsorption à 20°C de l'isotropuron 1^{ère} étape ; II : 2^{ème} étape ; t_{eq} : temps d'équilibre ($[IPU]_0 = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (2,06 mg.L^{-1}), charge solide = 40 g.L^{-1} , pH naturel du sol)

La comparaison des quantités d'isoproturon retenues à l'équilibre par les différents sols (Figure 4-6) a permis de confirmer les tendances générales observées avec le terbuméton, même si les groupes de sols ne se sont pas distingués aussi nettement. On constate que les sols Huit jours et Robeaux enherbé caractérisés par leur faible teneur en calcaire et leur taux élevé de MO (22,2% et 9,8% respectivement) présentent les capacités de rétention les plus importantes. A l'équilibre, le sol Huit jours retient 55% de la quantité d'IPU initialement introduite et le sol Robeaux enherbé en retient 40%. En revanche, les sols Moussets et Sobinette composés à plus de 50% de calcaire et ayant les plus faibles teneurs en MO (respectivement 3,2% et 4,2%) ne retiennent que très faiblement l'IPU (moins de 10% de l'apport initial). Les sept autres sols, dont les teneurs en MO sont comprises entre 4,9% et 6,8% retiennent entre 13% et 23% des quantités d'isoproturon initialement introduites. A nouveau, l'adsorption semble être liée aux teneurs en MO et en calcaire.

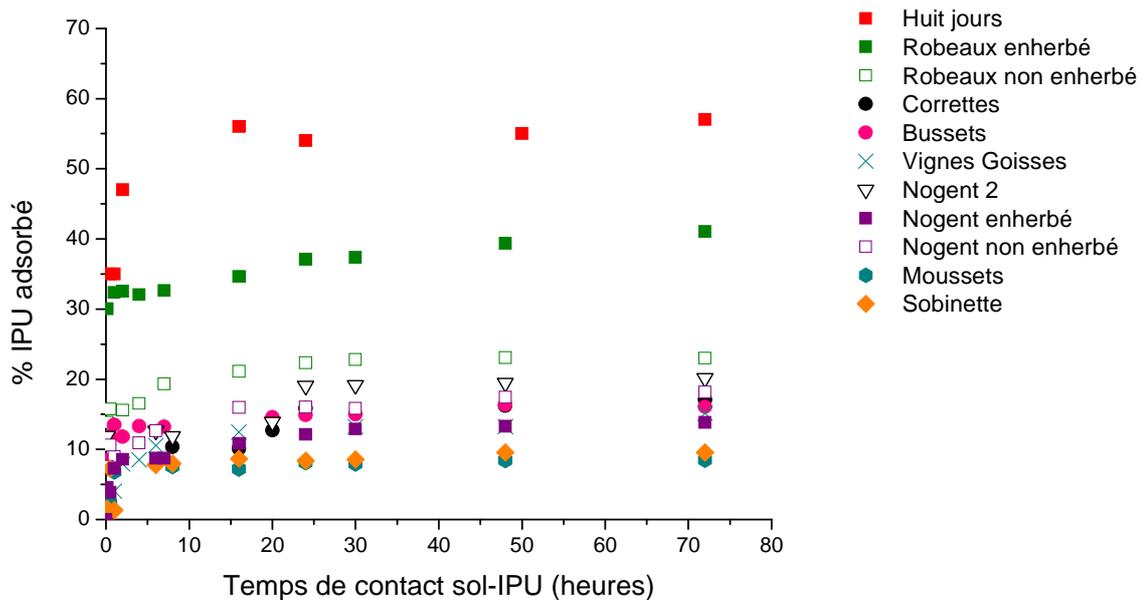


Figure 4-6. Cinétiques d'adsorption à 20°C de l'isoproturon ($[IPU]_0 = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (2,06 mg.L⁻¹), charge solide = 40 g.L⁻¹, pH naturel du sol)

4. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption permettent d'étudier, à l'équilibre, l'évolution de l'adsorption en fonction de la concentration en pesticide. Ces courbes représentent la quantité de pesticide adsorbée (C_s) en fonction de la concentration en solution à l'équilibre (C_e).

4.1. Isothermes d'adsorption du terbuméton

Les isothermes d'adsorption du terbuméton sont obtenues pour des concentrations introduites de TER comprises entre 10^{-6} mol.L⁻¹ et 10^{-4} mol.L⁻¹ (0,22 à 22,50 mg.L⁻¹). Le temps de contact entre le sol et l'herbicide correspond au temps d'équilibre déterminé lors de l'étude cinétique. Deux modes de représentation ont été utilisés : (i) la représentation des concentrations de pesticide adsorbé (C_s) en fonction des concentrations initiales (C_i) permet de connaître, pour une quantité de pesticide appliquée, la quantité retenue au niveau du sol ; (ii) la représentation des concentrations adsorbées en fonction des concentrations résiduelles du pesticide à l'équilibre (C_e) traduit le partage de la molécule entre le sol et la solution. Ces isothermes d'adsorption du TER, tracées pour les onze sols, sont présentées sur la figure 4-7. Afin de faciliter la comparaison, les isothermes sont également reportées sur un même graphique (Figure 4-8).

L'analyse des isothermes montre tout d'abord que pour l'ensemble des sols, les isothermes ne présentent pas de plateau, ce qui indique que les sites d'adsorption ne sont pas saturés dans la gamme de concentrations de TER introduites (0,22 à 22,50 mg.L⁻¹).

Des différences importantes au niveau des capacités de rétention des sols étudiés sont néanmoins observées. Les sols Huit jours et Robeaux enherbé se distinguent à nouveau par l'importance des quantités adsorbées. Ils retiennent respectivement 0,20 et 0,14 mg de terbuméton par gramme de sol, pour une concentration introduite de 22,50 mg.L⁻¹. Pour la même concentration de pesticide introduite, de très faibles quantités de TER sont adsorbées ($0,03 < C_s < 0,05$ mg.g⁻¹) sur les sols Nogent enherbé, Nogent non enherbé, Moussets et Sobinette. Quant aux autres sols, les quantités retenues sont comprises entre 0,06 et 0,10 mg.g⁻¹. Ces résultats sont en accord avec les premières observations faites lors de l'étude des cinétiques d'adsorption du terbuméton au cours de laquelle trois groupes de sols ont été mis en évidence.

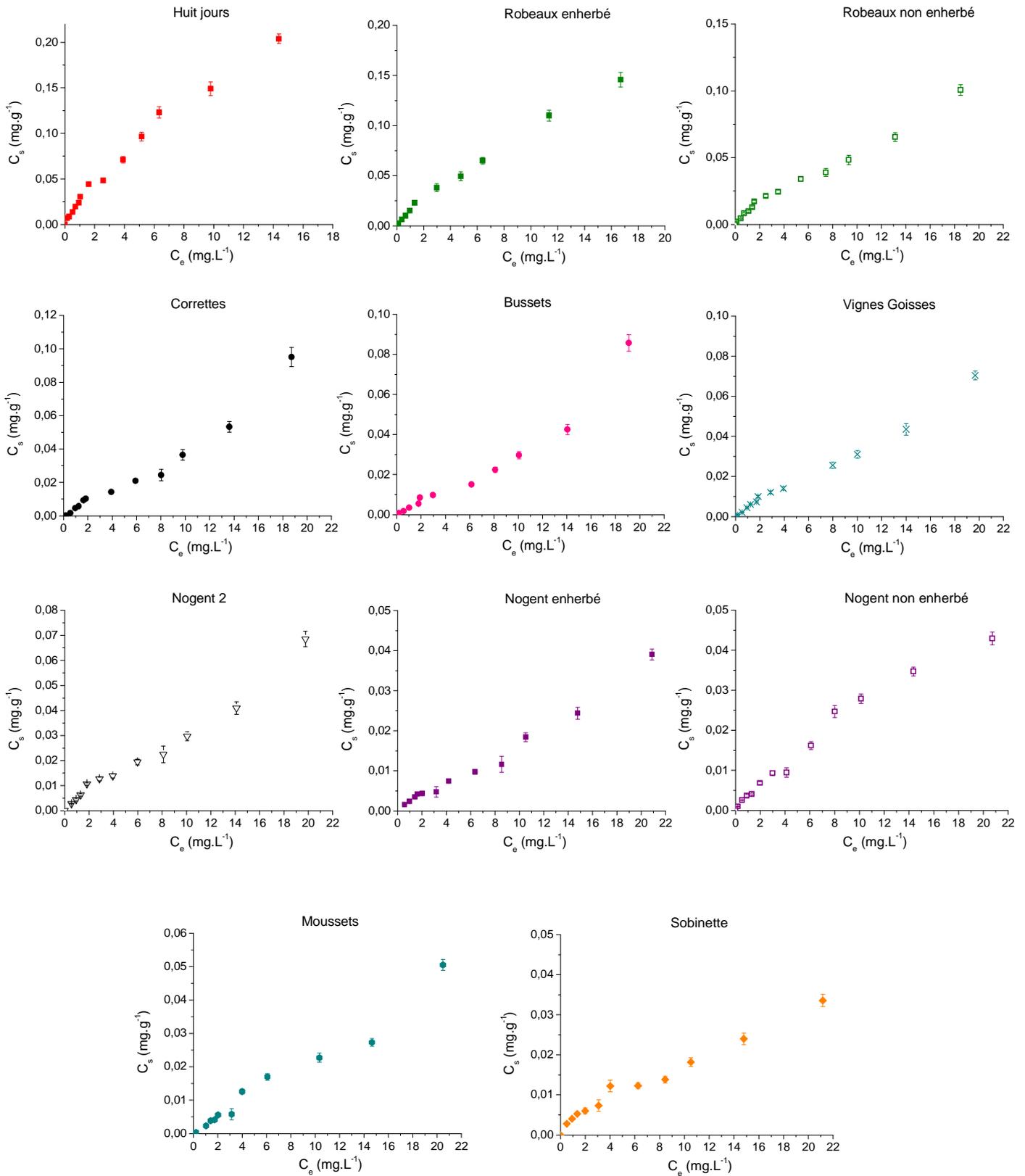


Figure 4-7. Isothermes d'adsorption à 20°C du terbuméton (charge solide = 40 g.L^{-1} , pH naturel du sol, $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ($0,22 \text{ mg.L}^{-1}$) $\leq [\text{TER}]_0 \leq 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ($22,50 \text{ mg.L}^{-1}$))

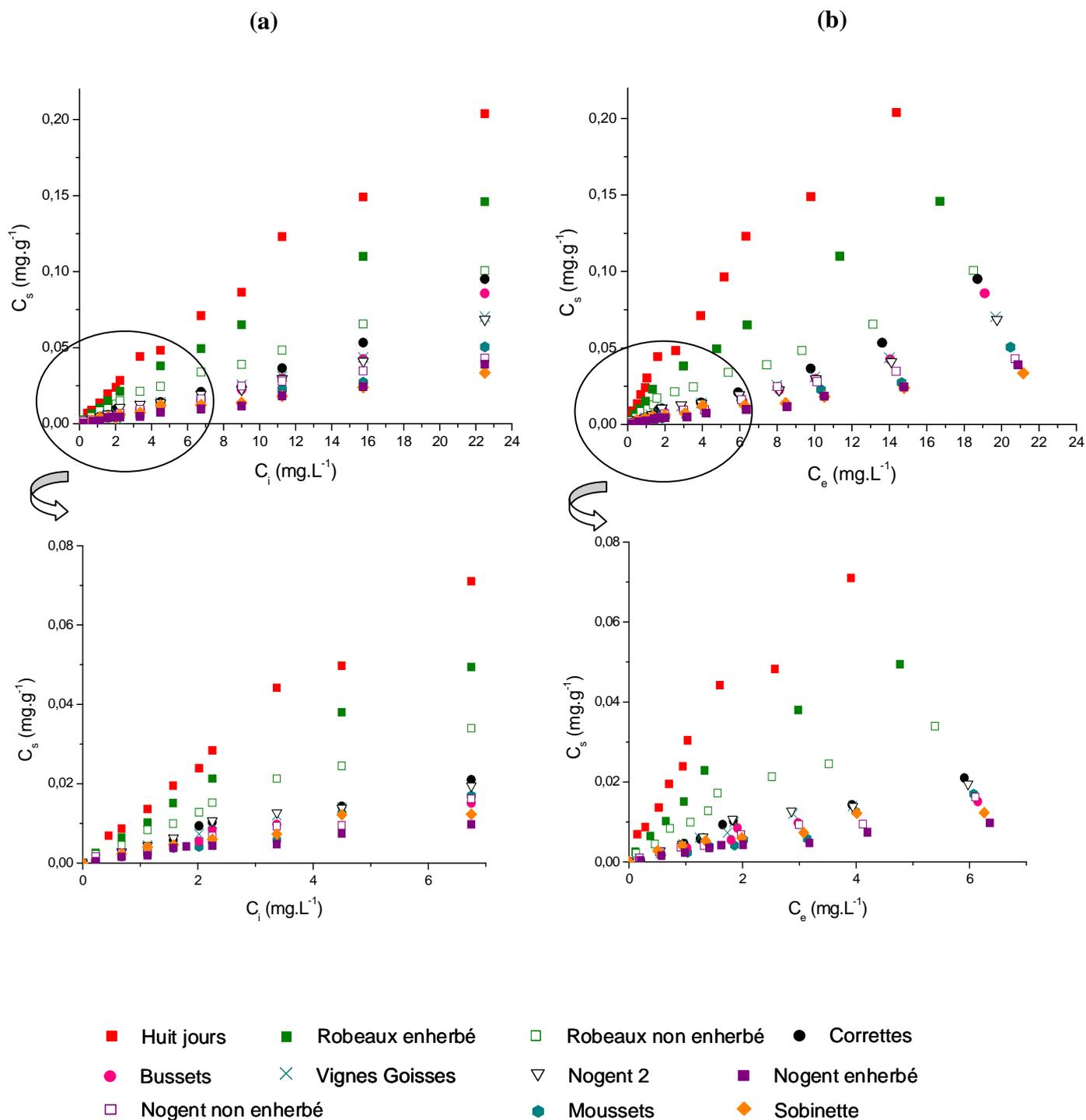


Figure 4-8. Isothermes d'adsorption à 20°C du terbuméton en fonction de la concentration initiale (a) et de la concentration à l'équilibre (b) (charge solide = 40 g.L⁻¹, pH naturel du sol, 10^{-6} mol.L⁻¹ (0,22 mg.L⁻¹) \leq [TER]₀ \leq 10⁻⁴ mol.L⁻¹ (22,50 mg.L⁻¹))

4.1.1. Modélisation des isothermes d'adsorption du terbuméton

4.1.1.1. Modèles de Langmuir et de Freundlich

Les formalismes de Langmuir et Freundlich, largement employés pour la modélisation des isothermes d'adsorption, ont été utilisés dans ce travail pour décrire celles du terbuméton. Les paramètres de Langmuir (K_L et $C_{s \text{ max}}$) et de Freundlich (K_f et n), obtenus par linéarisation des équations des deux modèles (Figures 4-9 et 4-10), sont reportés dans le tableau 4-1.

La comparaison des coefficients de régression (r^2) montre que pour la plupart des sols, les isothermes d'adsorption du terbuméton sont mieux décrites par le modèle de Freundlich que par celui de Langmuir ($r^2_{\text{Freundlich}} > r^2_{\text{Langmuir}}$). En effet, le modèle de Freundlich suppose que l'adsorption des molécules à l'interface solide-solution se fait sur des surfaces hétérogènes comportant différents types de sites d'adsorption, tandis que celui de Langmuir décrit une adsorption ayant lieu sur des sites homogènes (Huang *et al.*, 2003 ; Limousin *et al.*, 2007). Dans un milieu aussi hétérogène que le sol, l'approche de Langmuir stipulant une adsorption uniforme paraît moins réaliste. Néanmoins, dans certains cas, le modèle de Langmuir peut convenir à la description des isothermes d'adsorption, notamment dans le cas où de très faibles concentrations de pesticide sont introduites. Dans ce cas, la faible quantité de pesticide introduite peut être retenue sur une surface limitée présentant des sites d'adsorption homogènes (Kumar et Philip, 2006).

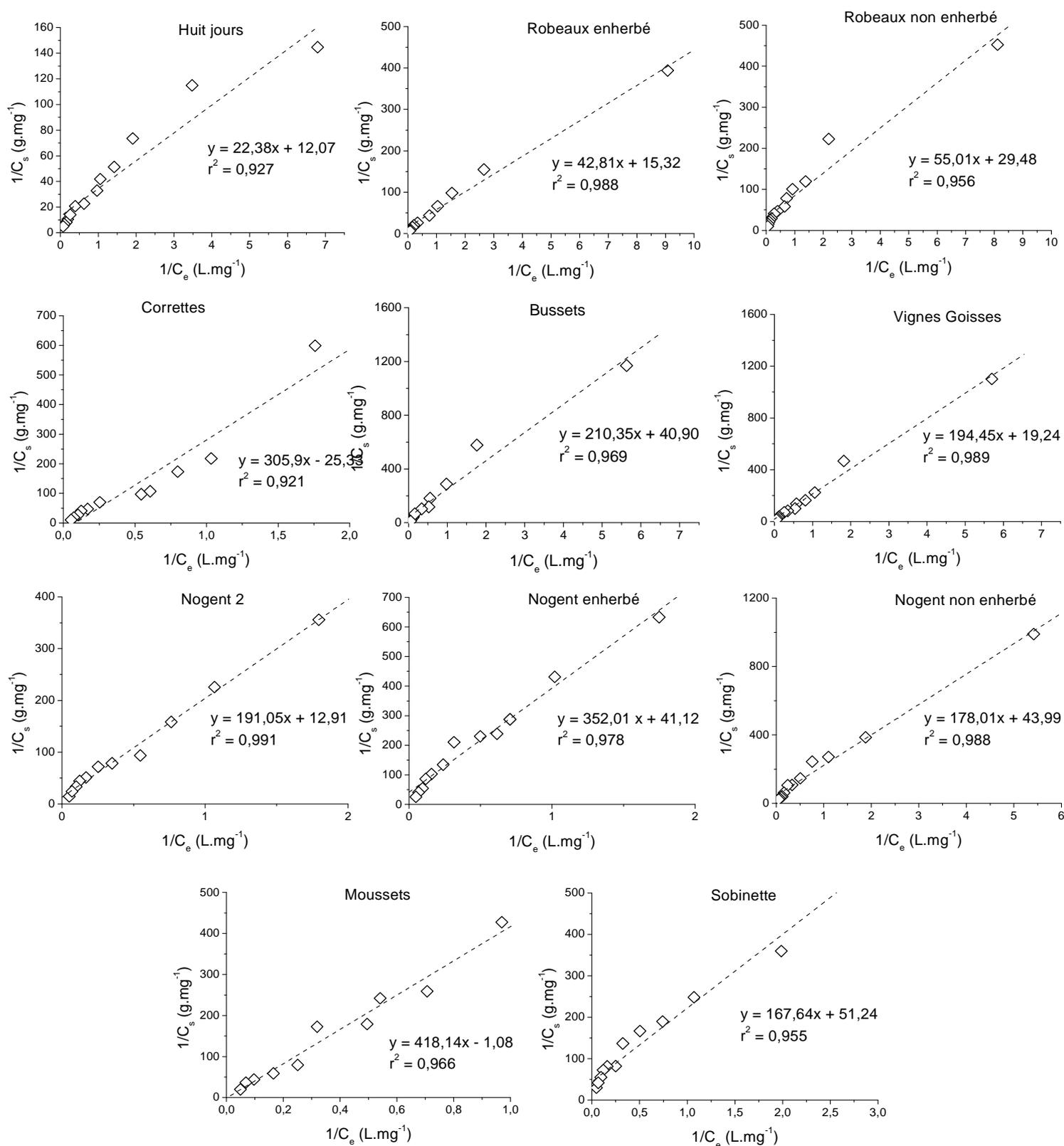


Figure 4-9. Linéarisation des isothermes d'adsorption du terbuthionin par le modèle de Langmuir

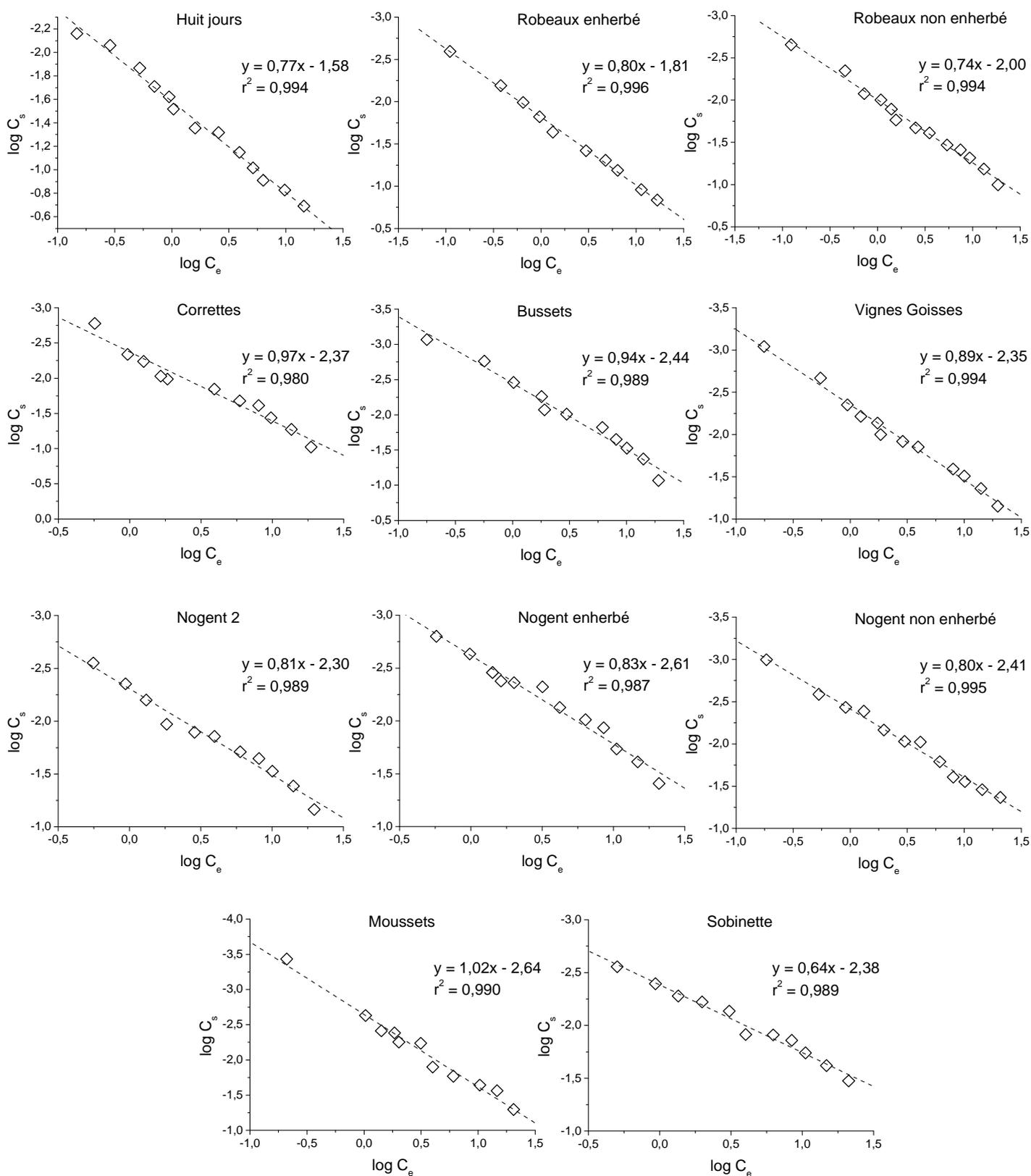


Figure 4-10. Linéarisation des isothermes d'adsorption du terbuméton par le modèle de Freundlich

Tableau 4-1. Paramètres de Langmuir et de Freundlich obtenus par linéarisation des isothermes d'adsorption du terbuméton (nc : non calculable)

Sols	Langmuir			Freundlich		
	K_L (L.mg ⁻¹)	$C_{s\ max}$ (mg.g ⁻¹)	r^2	K_f (10 ⁻³ L ⁿ .mg ¹⁻ⁿ .g ⁻¹)	n	r^2
Huit jours	0,53	0,08	0,927	26,3	0,77	0,994
Robeaux enherbé	0,35	0,06	0,988	15,4	0,80	0,996
Robeaux non enherbé	0,53	0,03	0,956	10,0	0,74	0,994
Correttes	nc	nc	0,921	4,2	0,97	0,980
Bussets	0,19	0,02	0,969	3,6	0,94	0,989
Vignes Goisses	0,09	0,05	0,989	4,4	0,89	0,994
Nogent 2	0,06	0,08	0,991	5,0	0,81	0,989
Nogent enherbé	0,11	0,02	0,978	2,4	0,83	0,987
Nogent non enherbé	0,24	0,02	0,988	3,8	0,80	0,995
Moussets	nc	nc	0,966	2,3	1,02	0,990
Sobinette	0,30	0,02	0,955	4,1	0,64	0,989

Modèle de Langmuir : $1/C_s = 1/C_{s\ max} + (1/C_{s\ max} \cdot K_L) \cdot 1/C_e$

Modèle de Freundlich : $\log C_s = \log K_f + n \cdot \log C_e$

La linéarisation des isothermes d'adsorption par le modèle de Langmuir génère deux paramètres : le coefficient K_L et $C_{s\ max}$ qui traduit la quantité maximale de pesticide adsorbée sur le sol. Ces paramètres ont pu être obtenus pour tous les sols sauf ceux de Correttes et Moussets. En effet, pour ces deux sols, la droite $1/C_s = f(1/C_e)$ présente une ordonnée à l'origine négative. Cette valeur négative est très probablement due au poids des points de l'isotherme correspondant aux très faibles concentrations de pesticide. Dans ce cas, la détermination de $C_{s\ max}$ n'est pas possible car la capacité maximale d'adsorption ($C_{s\ max}$) ne peut pas prendre des valeurs négatives. De même, le paramètre K_L déduit en utilisant $C_{s\ max}$ n'a pas pu être déterminé. Il est important également de souligner que pour l'ensemble des sols, les concentrations $C_{s\ max}$ prédites par le modèle de Langmuir sont systématiquement inférieures aux quantités adsorbées correspondant à une concentration de terbuméton introduite de 22,50 mg.L⁻¹ (cf. Figure 4-8). Or, les concentrations $C_{s\ max}$ doivent logiquement être supérieures ou égales aux quantités adsorbées déterminées lors du tracé

des isothermes. Ainsi, les valeurs de $C_{s \text{ max}}$ déterminées pour le terbuméton sont dépourvues de sens, même si les coefficients de régression r^2 sont satisfaisants ($r^2_{\text{Langmuir}} > 0,920$). Le modèle de Langmuir ne permet donc pas de décrire les isothermes d'adsorption du terbuméton. Ce constat appelle donc à la prudence lors de l'emploi des modèles pour décrire les isothermes d'adsorption.

Par ailleurs, le modèle de Freundlich caractérise les isothermes d'adsorption par deux paramètres : K_f et n . Bien que ces paramètres soient empiriques, K_f est généralement associé à la capacité d'adsorption, tandis que n est considéré comme une mesure du degré d'hétérogénéité des sites d'adsorption. Plus la valeur de n est faible, plus l'hétérogénéité des sites est grande (Xing et Pignatello, 1997). Pour les isothermes d'adsorption du terbuméton, la variabilité des valeurs de n obtenues ($0,64 \leq n \leq 1,02$) peut refléter différentes distributions des sites d'adsorption et ainsi différents processus mis en jeu dans la rétention de ce pesticide dans les sols (Weber *et al.*, 2001 ; Coquet, 2002). De plus, comme n est différent de l'unité, les isothermes sont considérées comme non linéaires dans la gamme de concentrations étudiées (concentrations introduites de 10^{-6} à 10^{-4} mol.L⁻¹, soit 0,22 à 22,50 mg.L⁻¹). Cette non-linéarité a déjà été observée pour le terbuméton dans une gamme de concentrations comparable à celle utilisée dans cette étude ($0,63 \leq n \leq 0,89$, Abiven *et al.*, 2006). La non-linéarité peut être attribuée à la présence, au niveau du sol, de deux types de matière organique présentant différentes structures et affinités pour le pesticide : des structures denses et rigides dites « glassy » et des structures déformables dites « rubbery » (Luthy *et al.*, 1997 ; Chiou et Kile, 1998 ; Weber *et al.*, 1998 ; Weber *et al.*, 2001 ; Xia et Pignatello 2001). Selon l'importance relative de ces deux types de MO, l'adsorption peut être plus ou moins linéaire. En effet, alors que l'adsorption par la MO « rubbery » est linéaire, elle est non linéaire dans le cas de la MO « glassy ». La non-linéarité de l'adsorption sur la MO « glassy » est le résultat d'une grande hétérogénéité de ses sites d'adsorption. Toutefois, il est important de souligner que ces travaux qui attribuent la non-linéarité de l'adsorption à l'existence de ces deux types de MO considèrent que seule la fraction organique du sol est responsable de la rétention des polluants, ce qui n'est pas toujours le cas dans les sols. Dans ce travail, la caractérisation des sols par ¹³C RMN a montré que le carbone organique est distribué de manière similaire dans les différents sols. Toutefois, cela n'exclut pas un arrangement spatial différent (« glassy » vs « rubbery ») au sein du sol, qui pourrait expliquer la variabilité des valeurs de n obtenues. Cependant, dans

les sols, d'autres constituants que la MO (phases minérales) peuvent être impliqués dans la rétention.

Enfin, comme les valeurs de n diffèrent fortement pour les sols étudiés et que la dimension de K_f dépend de cette valeur, il n'est pas possible en toute rigueur de comparer les valeurs de K_f caractérisant l'adsorption du TER sur les différents échantillons de sol (Chen *et al.*, 1999).

4.1.1.2. Modèle linéaire : coefficient de distribution K_d

Afin de pouvoir comparer l'adsorption du terbuméton par les sols étudiés, les isothermes ont été considérées uniquement dans leur partie linéaire (Figure 4-11), c'est-à-dire aux faibles concentrations C_e ($C_e < 2,25 \text{ mg.L}^{-1}$, correspondant à des concentrations introduites $\leq 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, *i.e.* $56,25 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$). Cette gamme de faibles concentrations inclut la dose agronomique de terbuméton ($\approx 2 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$ correspondant à $3,3 \text{ kg.ha}^{-1}$, en considérant qu'un hectare de sol représente une masse de 1600 tonnes).

Dans ces conditions, l'évolution des concentrations adsorbées C_s en fonction des concentrations C_e à l'équilibre est correctement décrite par une régression linéaire ($r^2 \geq 0,983$). L'observation d'une relation linéaire nous permet de déterminer le coefficient de distribution $K_d = C_s/C_e$, donné par la pente de la régression linéaire et valable dans cette gamme de concentration. Ce coefficient K_d traduit le partage du pesticide entre la phase solide (le sol) et la phase liquide du sol. Plus la valeur du K_d est élevée, plus l'affinité du pesticide pour le sol est grande.

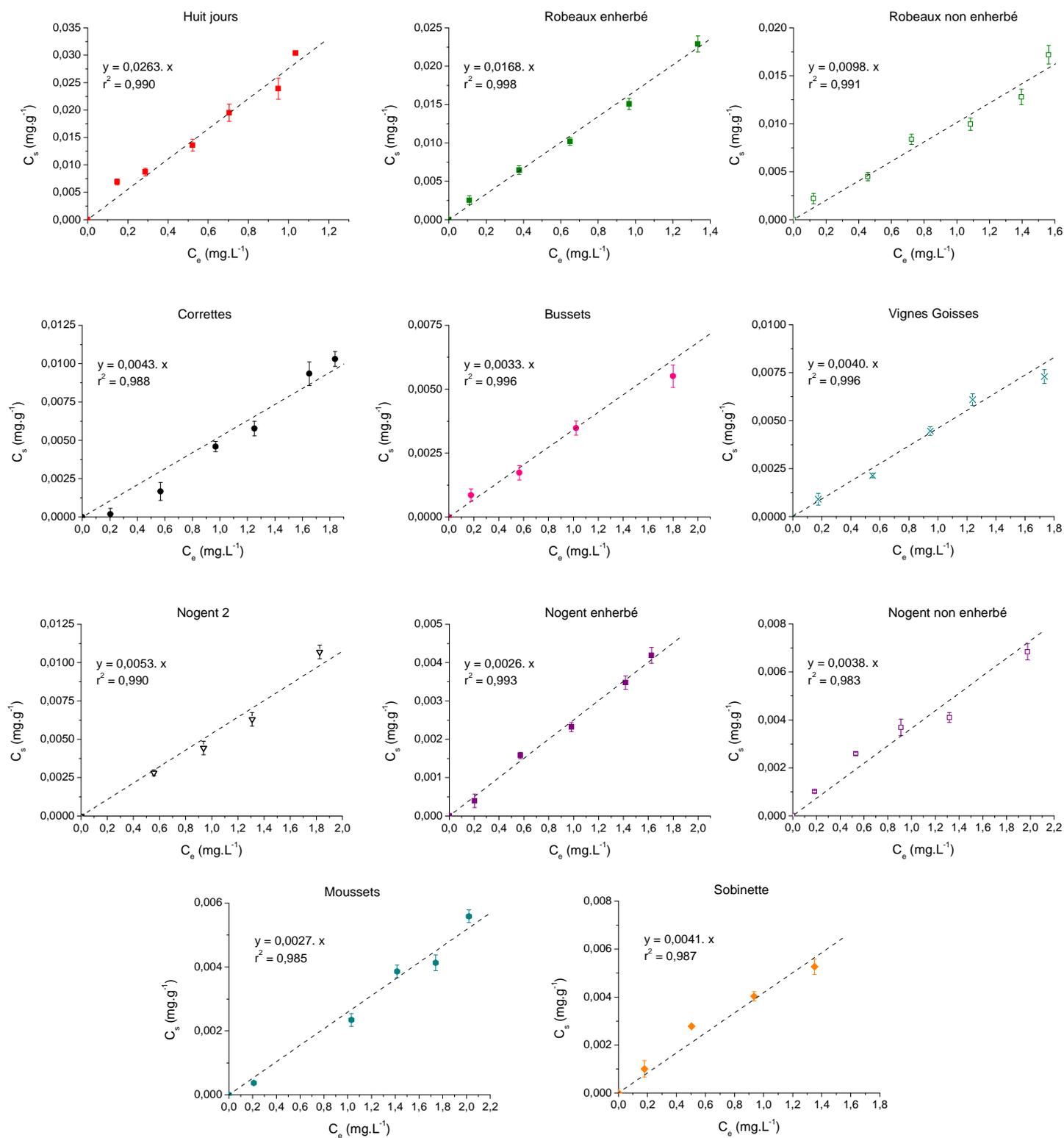


Figure 4-11. Isothermes d'adsorption du terbuméton à 20°C (charge solide = 40 g.L^{-1} , pH naturel du sol, $0 < [\text{TER}]_0 \leq 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (2,25 mg.L^{-1})) et régressions linéaires correspondantes

Dans le tableau 4-2 sont reportées les valeurs des coefficients K_d et K_{oc} des onze sols étudiés. Le K_{oc} est l'expression normalisée du K_d obtenue en le rapportant à la teneur du sol en carbone organique (% CO).

Tableau 4-2. Coefficients de distribution K_d et K_{oc} du terbuméton déterminés dans la gamme de concentrations $0 < [TER]_0 \leq 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (2,25 mg.L⁻¹)

Sols	K_d (L.kg ⁻¹)	r^2	* K_{oc} (L.kg ⁻¹)
Huit jours	26,3	0,990	203,7
Robeaux enherbé	16,8	0,998	294,8
Robeaux non enherbé	9,8	0,991	324,1
Correttes	4,3	0,988	132,0
Bussets	3,3	0,996	107,0
Vignes Goisses	4,0	0,996	101,1
Nogent 2	5,3	0,990	147,2
Nogent enherbé	2,6	0,993	92,8
Nogent non enherbé	3,8	0,983	103,7
Moussets	2,7	0,985	142,1
Sobinette	4,1	0,987	170,8

* $K_{oc} = 100.K_d/\% \text{ CO}$

Les valeurs de K_d obtenues permettent de classer les sols en deux groupes selon leur affinité pour le terbuméton.

- D'une part, les sols Huit jours, Robeaux enherbé et Robeaux non enherbé présentent une affinité relativement importante pour le TER avec les valeurs de K_d les plus élevées. Dans ce groupe, l'adsorption décroît significativement dans l'ordre suivant : Huit jours > Robeaux enherbé > Robeaux non enherbé, ce qui est en accord avec la diminution des teneurs en MO dans ces sols (22,2%, 9,8% et 5,2% respectivement). Rappelons que ces trois sols ont été classés comme pauvres en calcaire (8% en moyenne).

- D'autre part, les autres sols montrent des affinités relativement faibles avec des K_d du même ordre de grandeur compris entre 2,6 et 5,3 L.kg⁻¹, et ce malgré des taux de MO variant entre 3,2% et 6,8%. Par contre, ces sols présentent des taux de calcaire nettement plus élevés (18% à 71,2%) que ceux du premier groupe.

De plus, une remarque importante peut être faite. En effet, les sols Robeaux non enherbé et Bussets qui ont des teneurs voisines en MO (5,2% et 5,3% respectivement) présentent cependant des affinités très différentes vis-à-vis du terbuméton : le premier sol présente un K_d relativement élevé de 9,8 L.kg⁻¹ et le deuxième présente un K_d presque 3 fois plus faible (3,3 L.kg⁻¹). Ainsi, la MO, souvent décrite comme le paramètre le mieux corrélé à l'adsorption, ne suffit pas à elle seule à expliquer les différences de capacités de rétention observées pour ces sols, d'où la nécessité de prendre en compte d'autres constituants du sol. En l'occurrence, ces deux sols sont différents par leur taux de calcaire et d'argiles : le sol Robeaux non enherbé qui retient le plus de pesticide, est composé de moins de calcaire mais de plus d'argiles que le sol Bussets. Ainsi, le calcaire et la fraction argileuse peuvent être impliqués dans l'adsorption du terbuméton au niveau du sol.

L'adsorption du TER a également été caractérisée par le coefficient de distribution K_{oc} . L'utilisation de ce coefficient suppose que la MO est l'unique constituant du sol responsable de l'adsorption des molécules organiques et qu'elle est de même nature dans les sols (Wauchope *et al.*, 2002 ; Doucette *et al.*, 2003). Dans ce travail, la deuxième hypothèse concernant la nature de la MO a été vérifiée par RMN ¹³C CP-MAS qui a montré que le carbone organique présente une distribution similaire dans les onze sols étudiés. Les valeurs du K_{oc} obtenues dans notre étude (92,8 - 324,1 L.kg⁻¹) sont comparables à celles rapportées dans la littérature pour le terbuméton (37,5 - 295,0 L.kg⁻¹; Worthing et Hance, 1991 ; Abiven *et al.*, 2006 ; FOOTPRINT PPDB, 2009). L'analyse des valeurs de K_d et de K_{oc} montre une variabilité d'un facteur 10 du premier coefficient et d'un facteur 3,5 du deuxième. La dispersion des valeurs du K_{oc} , presque trois fois moins importante que celle du K_d , suggère que la MO joue un rôle significatif dans la rétention du TER par le sol. Néanmoins, la variabilité des valeurs de K_{oc} indique que la MO n'est pas la seule fraction impliquée dans la rétention du terbuméton.

4.2. Isothermes d'adsorption de l'isoproturon

Les isothermes d'adsorption de l'isoproturon sont présentées sur la figure 4-12. Les concentrations introduites d'IPU varient entre 10^{-6} mol.L⁻¹ et 8.10^{-5} mol.L⁻¹ (0,20 à 16,50 mg.L⁻¹).

Afin de faciliter la comparaison des isothermes, elles sont toutes reportées sur le même graphe (Figure 4-13). Comme dans le cas du TER, les isothermes d'adsorption de l'IPU montrent des capacités de rétention des sols étudiés différentes. Les sols Huit jours et Robeaux enherbé se distinguent à nouveau par l'importance des quantités d'IPU adsorbées (respectivement 0,13 et 0,09 mg.g⁻¹), pour une concentration introduite de 16,50 mg.L⁻¹. Pour la même quantité de pesticide introduite, les sols Nogent enherbé, Nogent non enherbé, Moussets et Sobinette ne retiennent que de très faibles quantités d'IPU ($0,02 < C_s < 0,05$ mg.g⁻¹). Les autres sols présentent des capacités de rétention intermédiaires ($0,05 < C_s < 0,07$ mg.g⁻¹). En comparant les isothermes de l'IPU avec celles du TER, on retrouve le même classement des sols selon leur capacité de rétention.

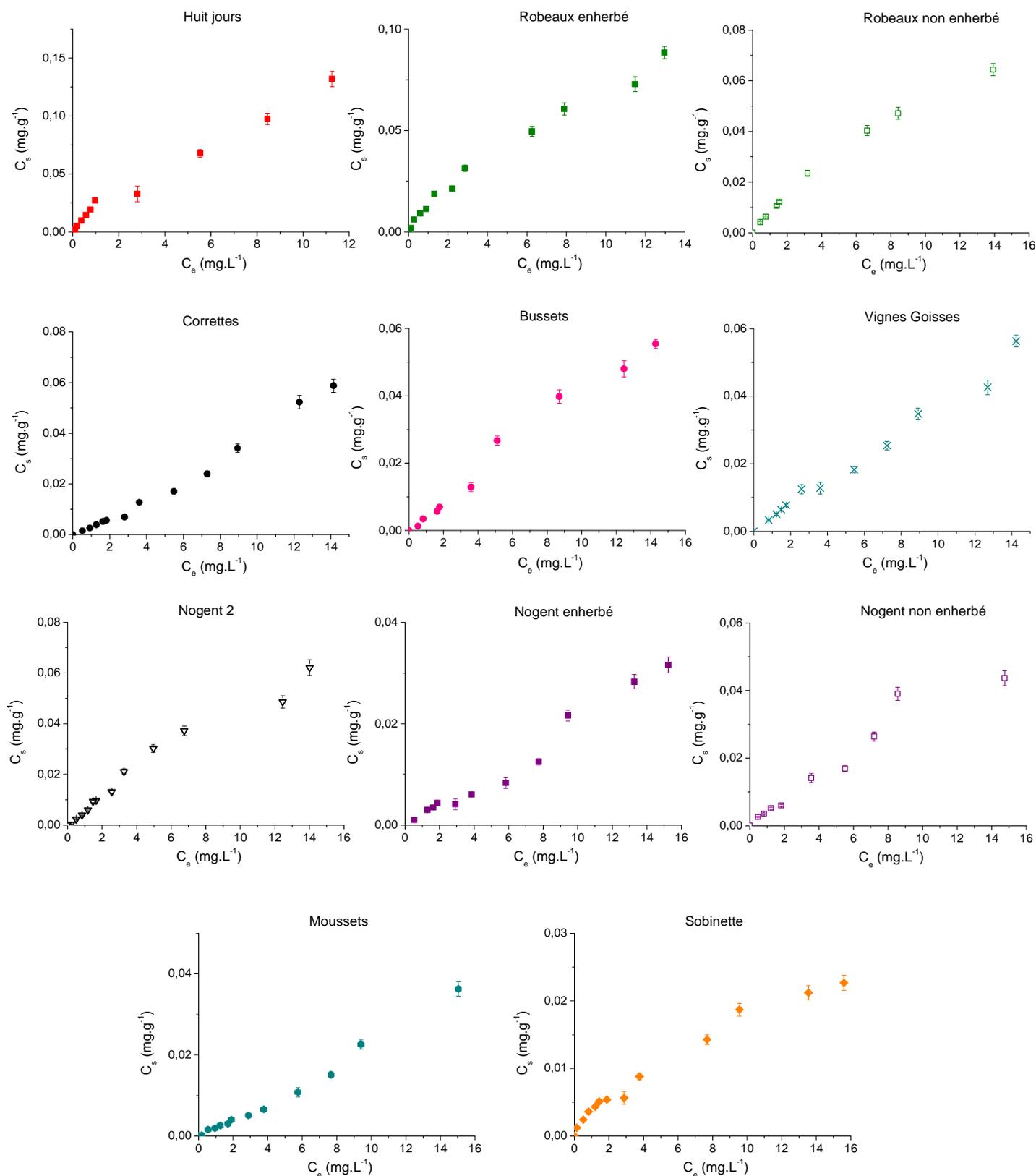


Figure 4-12. Isothermes d'adsorption à 20°C de l'isoproturon (charge solide = 40 g.L⁻¹, pH naturel du sol, 10^{-6} mol.L⁻¹ (0,20 mg.L⁻¹) \leq [IPU]₀ \leq $8 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ (16,50 mg.L⁻¹))

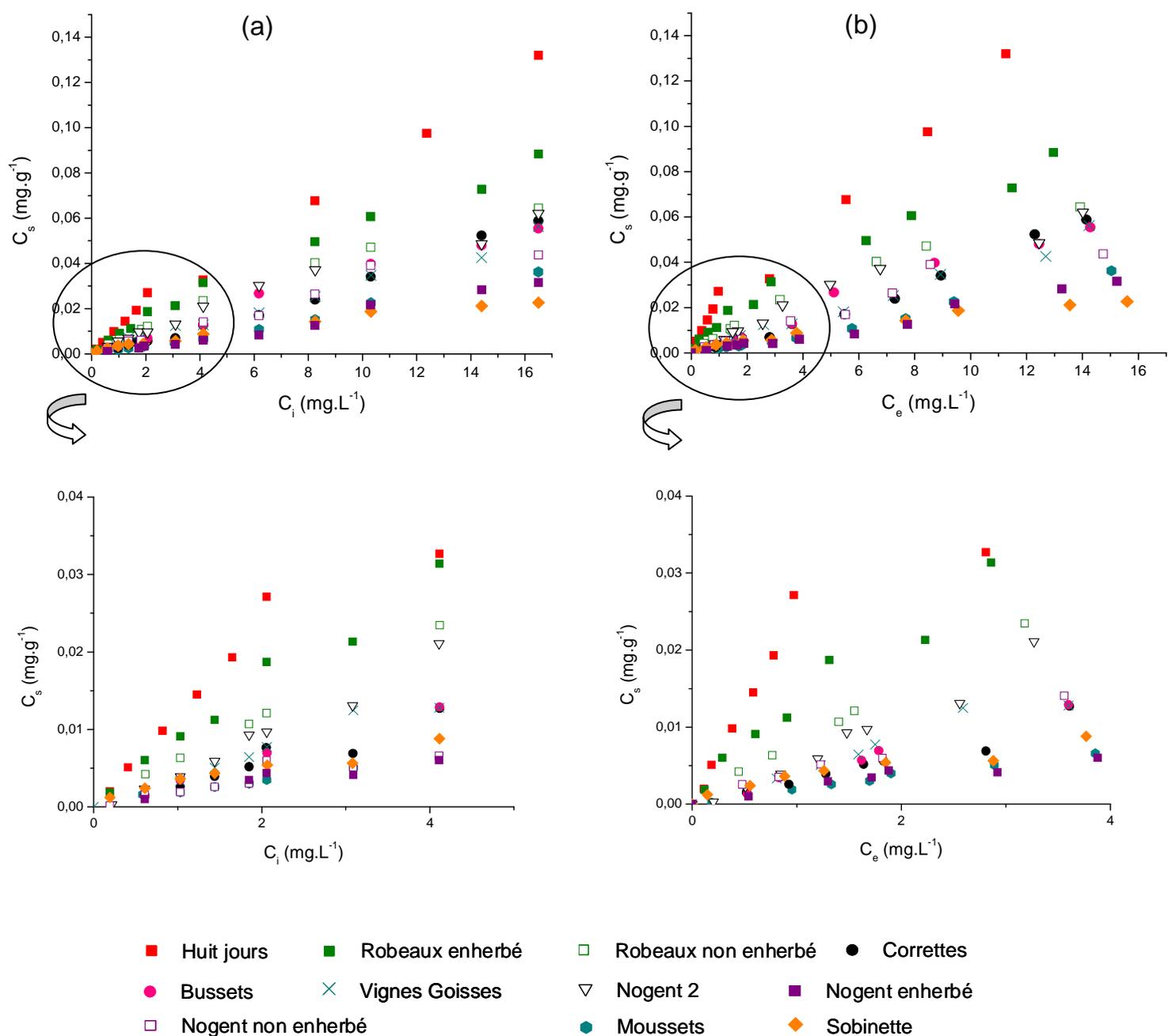


Figure 4-13. Isothermes d'adsorption à 20°C de l'isoproturon en fonction de la concentration initiale (a) et de la concentration à l'équilibre (b) (charge solide = 40 g.L⁻¹, pH naturel du sol, 10^{-6} mol.L⁻¹ (0,20 mg.L⁻¹) ≤ [IPU]₀ ≤ 8.10⁻⁵ mol.L⁻¹ (16,50 mg.L⁻¹))

4.2.1. Modélisation des isothermes d'adsorption de l'isoproturon

4.2.1.1. Modèles de Langmuir et de Freundlich

Les isothermes d'adsorption de l'isoproturon ont été décrites en utilisant les modèles de Langmuir et Freundlich (Figures 4-14 et 4-15). Les paramètres K_L et $C_{s \max}$ (Langmuir), K_f et n (Freundlich) sont reportés dans le tableau 4-3.

Comme dans le cas du terbuméton, la comparaison des coefficients de régression (r^2) montre que pour la plupart des sols, les isothermes d'adsorption de l'isoproturon sont mieux décrites par le modèle de Freundlich que par le modèle de Langmuir (globalement, $r^2_{\text{Freundlich}} > r^2_{\text{Langmuir}}$).

Concernant le modèle de Langmuir, les quantités adsorbées maximales $C_{s \max}$ n'ont pu être calculées que pour sept des sols étudiés. Pour les quatre autres sols, la droite $1/C_s = f(1/C_e)$ présente une ordonnée à l'origine négative, probablement due au poids des points de l'isotherme correspondant aux très faibles concentrations d'isoproturon. Dans ce cas, la détermination de $C_{s \max}$ n'est pas possible car la capacité maximale d'adsorption ($C_{s \max}$) ne peut pas prendre des valeurs négatives. Par ailleurs, la valeur de $C_{s \max}$ calculée pour le sol Sobinette n'est pas cohérente car elle est inférieure à la quantité d'isoproturon retenue, correspondant à une concentration introduite de $16,5 \text{ mg.L}^{-1}$ (cf. Figure 4-13). Le modèle de Langmuir ne permet donc pas de décrire les isothermes d'adsorption de l'isoproturon.

Les valeurs de n données par le modèle de Freundlich ($0,64 \leq n \leq 1,15$) indiquent que les isothermes sont non linéaires dans la gamme de concentrations étudiée de l'isoproturon (10^{-6} à $8.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$). Ertli *et al.* (2004) ont également observé un comportement non linéaire de l'adsorption de l'isoproturon dans une gamme de concentrations comparable à celle utilisée dans cette étude. A nouveau, la variabilité observée des valeurs de n rend difficile la comparaison des coefficients d'adsorption K_f .

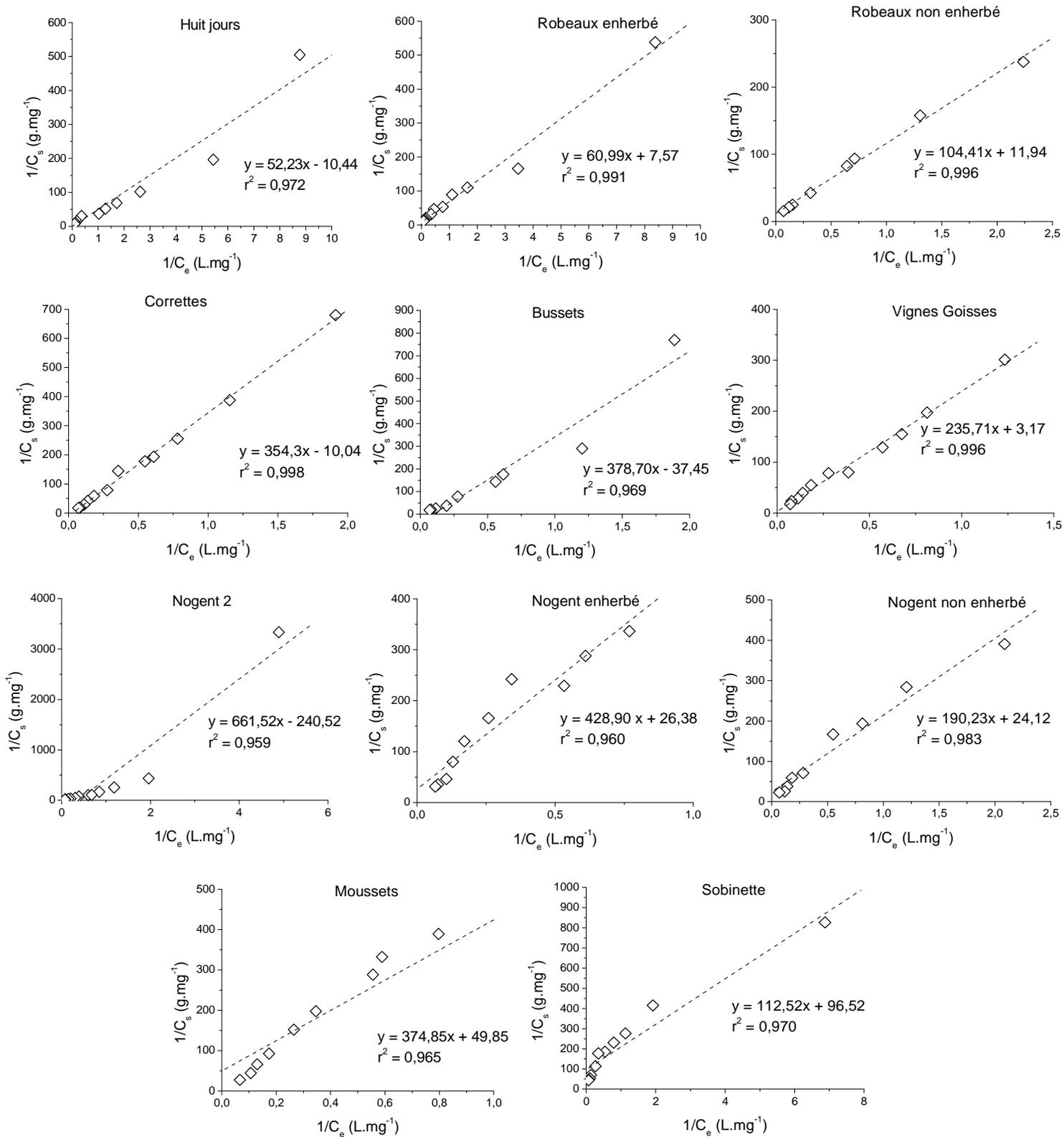


Figure 4-14. Linéarisation des isothermes d'adsorption de l'isoproturon par le modèle de Langmuir

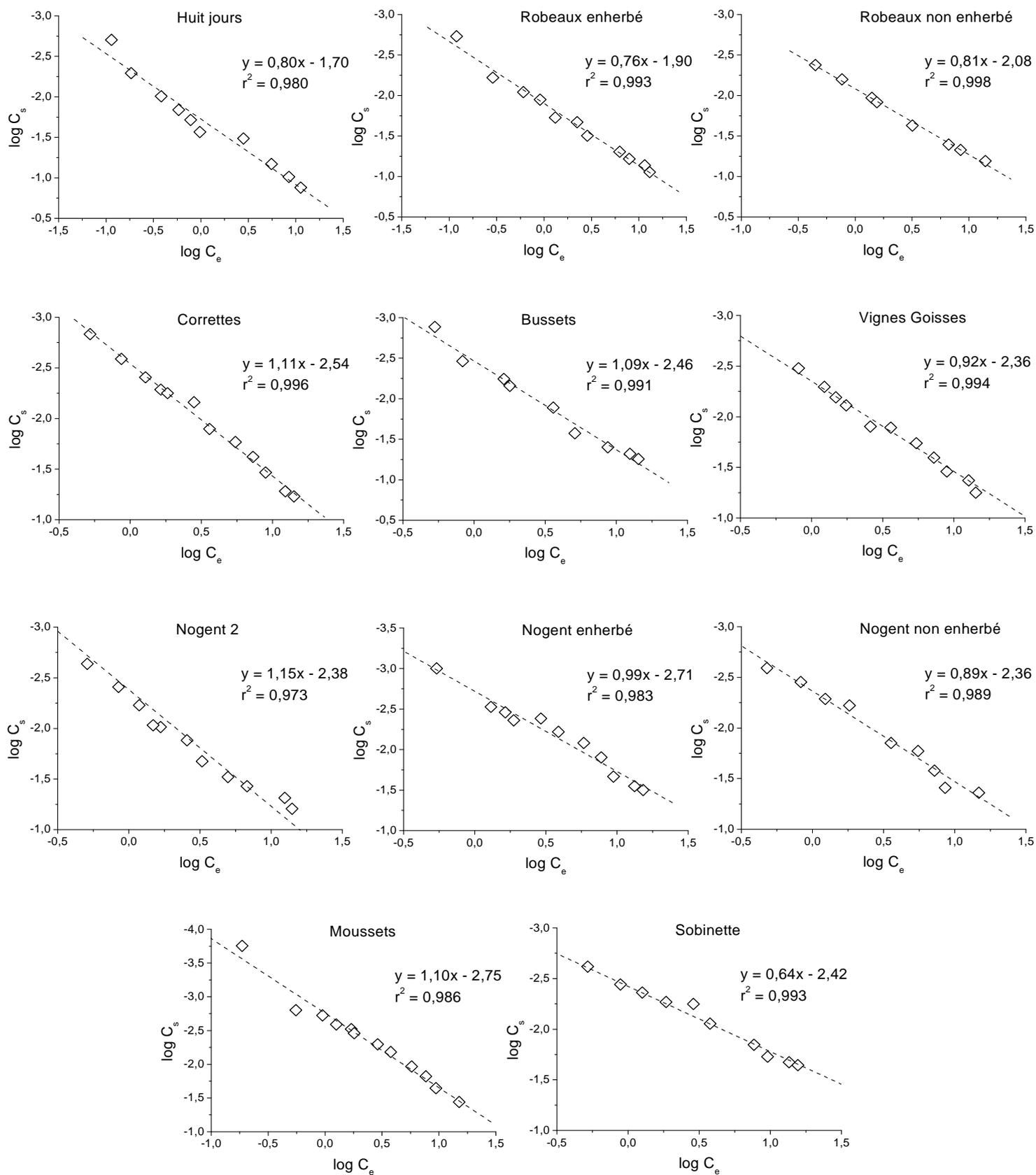


Figure 4-15. Linéarisation des isothermes d'adsorption de l'isoproturon par le modèle de Freundlich

Tableau 4-3. Paramètres de Langmuir et de Freundlich pour les isothermes d'adsorption de l'isoproturon (nc : non calculable)

Sols	Langmuir			Freundlich		
	K_L (L.mg ⁻¹)	$C_{s\ max}$ (mg.g ⁻¹)	r^2	K_f (10 ⁻³ L ⁿ .mg ¹⁻ⁿ .g ⁻¹)	n	r^2
Huit jours	nc	nc	0,972	19,0	0,80	0,980
Robeaux enherbé	0,12	0,13	0,991	12,6	0,76	0,993
Robeaux non enherbé	0,11	0,08	0,996	8,3	0,81	0,998
Correttes	nc	nc	0,998	2,9	1,11	0,996
Bussets	nc	nc	0,969	3,4	1,09	0,991
Vignes Goisses	0,01	0,31	0,996	4,3	0,92	0,994
Nogent 2	nc	nc	0,959	4,2	1,15	0,973
Nogent enherbé	0,05	0,04	0,960	1,9	0,99	0,983
Nogent non enherbé	0,12	0,04	0,983	4,3	0,89	0,989
Moussets	0,13	0,02	0,965	1,7	1,10	0,986
Sobinette	0,85	0,01	0,970	3,8	0,64	0,993

Modèle de Langmuir : $1/C_s = 1/C_{s\ max} + (1/C_{s\ max} \cdot K_L) \cdot 1/C_e$

Modèle de Freundlich : $\log C_s = \log K_f + n \cdot \log C_e$

4.2.1.2. Modèle linéaire : coefficient de distribution K_d

Les isothermes d'adsorption de l'isoproturon ont été considérées uniquement dans une gamme de faibles concentrations C_e ($C_e < 2,00 \text{ mg.L}^{-1}$ correspondant à des concentrations introduites $\leq 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, *i.e.* $51,50 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$). Comme dans le cas du terbuméton, Cette gamme de faibles concentrations inclut la dose agronomique d'isoproturon ($\approx 0,7 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$ correspondant à $1,2 \text{ kg.ha}^{-1}$, en considérant qu'un hectare de sol représente une masse de 1600 tonnes). Les isothermes obtenues sont reportées sur la figure 4-16.

L'examen de ces isothermes montre que l'adsorption de l'isoproturon est linéaire ($r^2 \geq 0,975$) dans la gamme de faibles concentrations C_e utilisée. Chiou et Kile (1998) ont montré que l'adsorption de molécules peu polaires telles que l'isoproturon est souvent linéaire pour des concentrations relatives C_e/S supérieures à 0,010-0,015, S étant la solubilité dans l'eau à $24 (\pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$. Dans le cas de l'IPU, ce rapport est compris entre 0,018 et 0,036.

La linéarité des isothermes nous permet d'en déduire le coefficient de distribution K_d , valable dans la gamme de concentrations qui a servi à sa détermination. Dans le tableau 4-4, sont reportées les valeurs des coefficients K_d et K_{oc} de l'isoproturon.

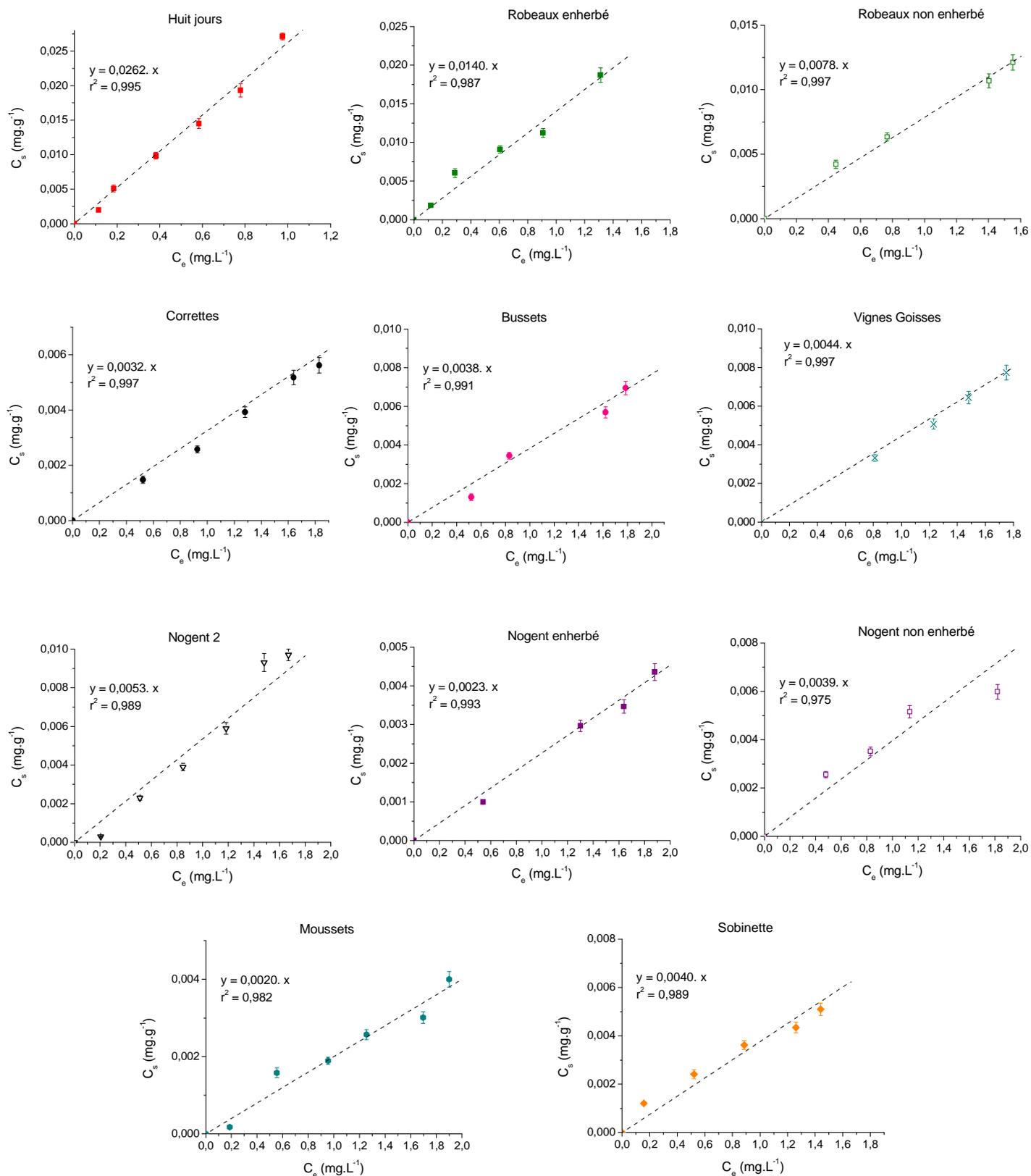


Figure 4-16. Isothermes d'adsorption de l'isoproturon à 20°C (charge solide = 40 g.L^{-1} , pH naturel du sol, $0 < [\text{IPU}]_0 \leq 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (2,06 mg.L^{-1})) et régressions linéaires correspondantes

Tableau 4-4. Coefficients de distribution K_d et K_{oc} de l'isoproturon déterminés dans la gamme de concentrations $0 < [IPU]_0 \leq 10^{-5}$ mol.L⁻¹

Sols	K_d (L.kg ⁻¹)	r^2	* K_{oc} (L.kg ⁻¹)
Huit jours	26,2	0,995	203,1
Robeaux enherbé	14,0	0,987	245,6
Robeaux non enherbé	7,8	0,997	260,0
Correttes	3,2	0,997	100,0
Bussets	3,8	0,991	126,6
Vignes Goisses	4,4	0,997	110,0
Nogent 2	5,3	0,989	147,2
Nogent enherbé	2,3	0,993	82,1
Nogent non enherbé	3,9	0,975	111,1
Moussets	2,0	0,982	105,2
Sobinette	4,0	0,989	166,6

$$*K_{oc} = 100.K_d/\% \text{ CO}$$

Les valeurs de K_d obtenues permettent de classer les sols en deux groupes selon leur affinité pour l'isoproturon :

- les sols Huit jours, Robeaux enherbé et Robeaux non enherbé retiennent relativement fortement l'isoproturon ($7,8 \leq K_d \leq 26,2$ L.kg⁻¹). Dans ce groupe de sols peu calcaires, plus le sol est riche en MO, plus sa capacité de rétention est grande.

- l'isoproturon est faiblement retenu sur les huit autres sols plus riches en calcaire ($2,0 \leq K_d \leq 5,3$ L.kg⁻¹). Ces constats faits pour le terbuméton et renouvelés avec l'isoproturon confirment que le calcaire affecte négativement la rétention. Retenons l'exemple des sols Robeaux non enherbé et Bussets qui présentent des teneurs similaires en MO (respectivement 5,2 et 5,3%) mais qui montrent toutefois des capacités d'adsorption différentes (K_d respectifs de 7,8 et 3,8 L.kg⁻¹). La présence du calcaire en plus grandes

proportions dans le sol Bussets (7,5% contre 18,1% pour Robeaux enherbé) aurait limité sa capacité d'adsorption.

Les valeurs de K_{oc} obtenues dans cette étude (82,1-260,0 L.kg⁻¹) sont du même ordre de grandeur que celles rapportées par la littérature pour l'isoproturon (43,2-342,0 L.kg⁻¹) (Spark et Swift, 2002 ; Alletto, 2007 ; Elkhatabi *et al.*, 2004 ; Boivin *et al.*, 2005a ; FOOTPRINT PPDB, 2009).

L'analyse des valeurs de K_d et de K_{oc} montre que la dispersion des valeurs de K_d a été divisée par un facteur 4 après normalisation par rapport à la teneur en carbone organique. A nouveau, il semble que la MO contribue fortement à la rétention de l'isoproturon dans le sol. Cependant, les valeurs de K_{oc} sont tout de même dispersées, ce qui indique, comme dans le cas du terbuméton, que la MO n'est pas l'unique phase responsable de la rétention et que d'autres constituants du sol doivent être pris en compte pour expliquer l'adsorption de l'isoproturon. Notons de plus que les K_{oc} des sols peu calcaires (Huit jours, Robeaux enherbé et Robeaux non enherbé) sont plus élevés que ceux des autres sols plus riches en calcaire, ce qui suggère que le risque de lessivage (entraînement en profondeur à travers le sol) des pesticides pourrait être plus important dans les sols calcaires.

Par ailleurs, la comparaison des coefficients de distribution K_d du terbuméton et de l'isoproturon (Tableau 4-5) indique une rétention similaire des deux molécules sur chacun des sols étudiés. Ce comportement peut être expliqué en considérant deux caractéristiques importantes qui conditionnent généralement l'adsorption des pesticides non ioniques : la solubilité (S) et le coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}). En effet, le TER et l'IPU présentent des valeurs de K_{ow} voisines (respectivement 2,7 et 2,4), ce qui se traduit par un caractère hydrophobe similaire des deux molécules. La différence de solubilité dans l'eau du TER et de l'IPU (respectivement 130 mg.L⁻¹ et 55 mg.L⁻¹ à 20°C) ne semble pas assez grande pour induire des différences entre les deux molécules en terme de quantités adsorbées. Beck et Jones (1996) ont également observé une rétention similaire de l'isoproturon et de l'atrazine (une triazine tout comme le terbuméton), lesquels pesticides présentent des K_{ow} similaires et des solubilités dans l'eau à 20°C respectives de 33 et 55 mg.L⁻¹.

Tableau 4-5. Coefficients de distribution K_d et K_{oc} de l'isoproturon (première ligne) et du terbuméton (deuxième ligne) déterminés dans la gamme de concentrations $[0-10^{-5}] \text{ mol.L}^{-1}$

Sols	$K_d (\text{L.kg}^{-1})$	$K_{oc} (\text{L.kg}^{-1})$
Huit jours	26,2	203,1
	26,3	203,0
Robeaux enherbé	14,0	245,6
	16,8	294,8
Robeaux non enherbé	7,8	260,0
	9,8	324,1
Correttes	3,2	100,0
	4,3	132,0
Bussets	3,8	126,6
	3,3	107,0
Vignes Goisses	4,4	110,0
	4,0	101,1
Nogent 2	5,3	147,2
	5,3	147,2
Nogent enherbé	2,3	82,1
	2,6	92,8
Nogent non enherbé	3,9	111,1
	3,8	103,7
Moussets	2,0	105,2
	2,7	142,1
Sobinette	4,0	166,6
	4,1	170,8

4.3. Impact sur le risque de lessivage

La prévision du risque de lessivage des polluants repose sur deux données essentielles : leur persistance et leur rétention au niveau des sols, respectivement paramétrées par une durée de demi-vie et un coefficient d'adsorption. De manière générale, plus un pesticide est retenu, moins il est mobile et moins il va présenter des risques de contamination des nappes. Plus un pesticide est persistant, plus il réside dans le sol et plus la probabilité de son transfert vers la nappe est grande. La persistance et l'adsorption

permettent donc de classer les pesticides par rapport à leur caractère polluant potentiel (Barriuso *et al.*, 1996).

A cet effet, l'indice GUS (Groundwater Ubiquity Score) est très souvent utilisé en raison de la facilité de son calcul. Il s'agit d'un indice empirique défini comme suit : $GUS = \log(DT_{50}) \cdot (4 - \log(K_{oc}))$ (Gustafson, 1989) ; où DT_{50} est la durée de demi-vie du pesticide dans le sol. Les pesticides présentant un indice GUS supérieur à 2,8 présentent un risque élevé de lessivage, tandis que ceux qui ont un indice GUS inférieur à 1,8 présentent peu de risque de contamination des eaux souterraines. Ainsi, si l'on considère une durée de demi-vie dans le sol de 300 jours pour le terbuméton (Worthing et Hance, 1991) et de 12 jours pour l'isoproturon (FOOTPRINT PPDP, 2009), et un K_{oc} moyen de 165 et 150 $L \cdot kg^{-1}$ respectivement pour le TER et l'IPU, l'indice GUS peut être calculé pour les deux molécules. Les indices GUS trouvés sont respectivement de 4,42 et 1,97 pour le TER et l'IPU. Avec un indice GUS supérieur à 2,8, le terbuméton présente un risque élevé de lixiviation et de contamination des nappes. En revanche, l'isoproturon ayant un indice GUS de 1,97, présente *a priori* moins de risque de se retrouver dans les eaux souterraines (Gustafson, 1989). Présentant une mobilité similaire mais étant plus persistant que l'isoproturon, il est logique que le terbuméton pose plus de risque de contamination des nappes.

Il est important néanmoins de souligner les limites de cet indice. En effet, l'indice GUS considère uniquement les propriétés des molécules et ne prend pas en compte les caractéristiques physiques et climatiques des milieux et les phénomènes de transfert. Il ne donne donc qu'une indication sur un lessivage potentiel du pesticide. De plus, les valeurs de K_{oc} et DT_{50} ne sont pas toujours bien définies et peuvent être entachées de grandes incertitudes, ce qui rend l'indice GUS imprécis (Calvet, 2003 ; Barriuso *et al.*, 1996).

5. Identification des propriétés/constituants du sol influant sur l'adsorption du terbuméton et de l'isoproturon

Après avoir déterminé les coefficients de distribution K_d du terbuméton et de l'isoproturon pour les différents sols étudiés, une analyse des corrélations avec le logiciel SigmaStat (Version 3.5, Systat Software, California) a permis d'obtenir les coefficients de corrélation de Spearman (r_s) entre le K_d et les caractéristiques physico-chimiques des sols.

Les caractéristiques du sol prises en compte lors de cette analyse statistique sont celles données dans le tableau 4-6.

Tableau 4-6. Coefficients de corrélation de Spearman obtenus entre le coefficient de distribution K_d du terbuméton et de l'isoproturon et les caractéristiques des sols (les valeurs en gras des coefficients de Spearman (r_s) indiquent que la corrélation est significative au seuil de risque de 5%, $p < 0,050$)

	K_d TER		K_d IPU	
	r_s	p	r_s	p
MO	0,618	0,038	0,700	0,014
Calcaire	- 0,711	0,012	- 0,610	0,042
Argiles* + goethite	0,555	0,070	0,464	0,141
Quartz	- 0,573	0,060	- 0,518	0,094
CEC	0,745	0,006	0,791	0,002
pH	- 0,835	0,001	- 0,849	0,001

* Argiles minéralogiques (kaolinite et illite)

L'analyse de corrélations permet de dire si deux variables sont liées ou non. Les coefficients de corrélation de Spearman (r_s) sont compris entre -1 et 1. Les règles d'interprétation sont les suivantes : une valeur positive du coefficient r_s (maximum = 1) indique que les variables testées varient dans le même sens (corrélation positive), tandis qu'une valeur négative de r_s (minimum = -1) indique que les variables varient en sens inverse (corrélation négative). De manière générale, plus r_s est grand (en valeur absolue), plus la corrélation est forte. Le seuil de significativité de cette analyse de corrélations a été fixé à 5%, ce qui veut dire qu'on teste l'existence d'une corrélation entre deux variables en acceptant 5% de risque de se tromper. Si la probabilité d'erreur (p) dépasse 0,05, la corrélation est considérée comme non significative.

L'analyse de ce tableau montre que la rétention du terbuméton et de l'isoproturon est corrélée significativement et positivement à la teneur en matière organique du sol. En

revanche, le taux de calcaire affecte négativement la rétention des deux pesticides (Tableau 4-6).

Pour la fraction argileuse et le quartz, les corrélations trouvées ne sont pas significatives. En effet, de nombreux travaux ont montré que la contribution des minéraux argileux à la rétention des pesticides non ioniques ne devient significative qu'à partir d'un ratio argiles/carbone organique supérieur à 50 (Spurlock et Biggar, 1994), voire à 60 (Liu *et al.*, 2008). Dans le même sens, Worrall *et al.* (1996) ont montré que l'adsorption de l'isoproturon est gouvernée par la MO quand la teneur en CO du sol dépasse 2,7%, les minéraux argileux ne jouant dans ce cas qu'un rôle marginal. Dans ce travail, le ratio (argiles+goethite)/carbone organique des sols étudiés ne dépasse pas 13% et deux sols seulement sur onze contiennent moins de 2,8% de carbone organique. D'autres études ont montré que le quartz et la goethite sont inertes vis-à-vis de l'isoproturon (Clausen et Fabricius, 2001) et du terbuméton (Boudesocque, 2006).

L'analyse statistique indique également une corrélation significative du K_d avec la capacité d'échange cationique (CEC) ainsi qu'avec le pH du sol. Néanmoins, il est vraisemblable que ces deux facteurs ne soient pas directement impliqués dans l'adsorption du TER et de l'IPU. En effet, les expériences de sorption ont été effectuées au pH naturel du sol ($7,4 < \text{pH} < 8,3$), gamme de pH dans laquelle le terbuméton ($\text{p}K_a = 4,7$; Boudesocque, 2006) est présent sous sa forme neutre. L'isoproturon, quant à lui, ne se dissocie pas dans l'eau. Les interactions proposées pour l'adsorption du TER et de l'IPU sont principalement de type hydrophobe ou des liaisons hydrogène (Gevao *et al.*, 2000; Ertli *et al.*, 2004; Abiven *et al.*, 2006). De plus, Boudesocque (2006) a montré en ajustant artificiellement le pH du sol ($2 < \text{pH}_{\text{ajusté}} < 12$) que l'adsorption du terbuméton est indépendante de ce paramètre. Les corrélations trouvées avec le pH et la CEC peuvent néanmoins être expliquées. Dans les sols, la CEC provient essentiellement de la MO et des argiles; la MO étant corrélée positivement au K_d , il est logique que la CEC le soit également. De la même manière, le pH du sol est imposé par son taux de calcaire (affectant négativement l'adsorption), cela se traduit assez logiquement par une corrélation négative entre le K_d et le pH.

En conclusion, la matière organique et le calcaire sont identifiés comme étant les deux constituants du sol gouvernant l'adsorption du terbuméton et de l'isoproturon dans les sols étudiés.

5.1. La matière organique (MO)

Les résultats obtenus pour le terbuméton et l'isoproturon témoignent de l'importante contribution de la matière organique à la rétention des produits phytosanitaires. De nombreuses études ont montré le rôle prépondérant de la MO du sol dans l'adsorption de pesticides non ioniques et peu polaires (Hamaker et Thomson, 1972 ; Chiou *et al.*, 1983). La rétention de ces polluants par la MO est souvent décrite comme un phénomène de partage des molécules entre la phase liquide et la phase organique solide. La figure 4-17 présente l'évolution des coefficients de distribution K_d en fonction des teneurs en MO des sols. Chaque point du graphique représente un des sols étudiés.

L'analyse de ces relations entre le K_d et le taux de MO montre qu'il est possible de décrire la relation entre le K_d et la teneur en MO pour les onze sols étudiés (Figure 4-17a) à l'aide d'une régression linéaire dont les coefficients de détermination r^2 sont respectivement de 0,851 et 0,960 pour le TER et l'IPU). De manière générale, la rétention des deux pesticides augmente avec les teneurs en matière organique des sols étudiés.

- Ces corrélations sont grandement améliorées lorsque l'on considère uniquement les sols peu calcaires (Huit jours, Robeaux enherbé et Robeaux non enherbé) (Figure 4-17b). En effet, pour ce groupe de sols, la rétention des deux pesticides est très bien décrite par la régression linéaire ($r^2 = 0,942$ et à $0,997$ respectivement pour le TER et l'IPU). Il est clair que la MO est un paramètre suffisant pour expliquer l'évolution de la rétention des molécules étudiées dans les sols peu calcaires.

- En revanche, pour les sols plus calcaires (Figure 4-17c), les coefficients des droites de régression ne sont pas satisfaisants ($r^2 = 0,318$ et $0,475$ respectivement pour le TER et l'IPU). Ce constat confirme que dans le cas des sols riches en calcaire, la teneur en MO à elle seule ne suffit pas à la prédiction des capacités de rétention des sols, même si la phase organique est majoritairement responsable de l'adsorption des pesticides. La présence des carbonates de calcium en fortes quantités dans ces sols a un effet limitant sur l'adsorption.

Par ailleurs, nous avons montré que la distribution du carbone organique est similaire dans les sols étudiés. Il semble donc que c'est la quantité plutôt que la composition chimique de la MO qui gouverne la rétention du terbuméton et de l'isoproturon. Ceci est en accord avec les résultats de Bailey et White (1970) qui considèrent que pour les sols à

teneurs élevées en MO (> 5%), l'adsorption des pesticides est corrélée avec la quantité de MO, la nature de la MO ayant dans ce cas peu d'influence. Les sols de cette étude sont en effet riches en MO ($3,2\% \leq \text{MO} \leq 22,2\%$).

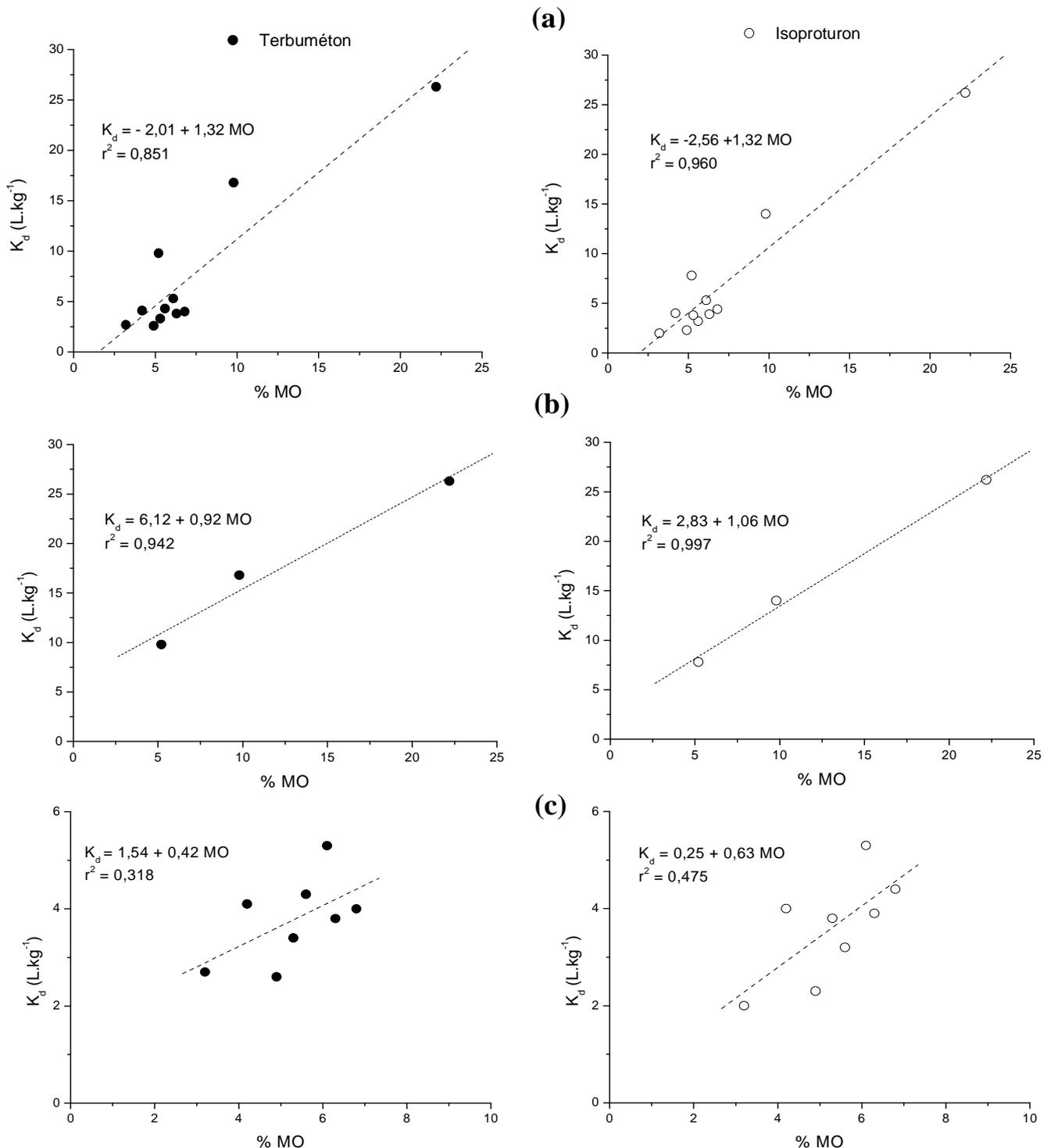


Figure 4-17. Evolution des coefficients de distribution K_d du terbuméton et de l'isoproturon en fonction des teneurs en matière organique en considérant tous les sols étudiés (a), en considérant que les sols pauvres en calcaire (%calcaire $\leq 9,6\%$) (b), en ne considérant que les sols riches en calcaire (%calcaire $\geq 18,0\%$) (c)

5.2. Le calcaire

L'influence de la teneur en calcaire sur les valeurs de K_d est présentée dans la figure 4-18, où chaque point représente un des sols étudiés.

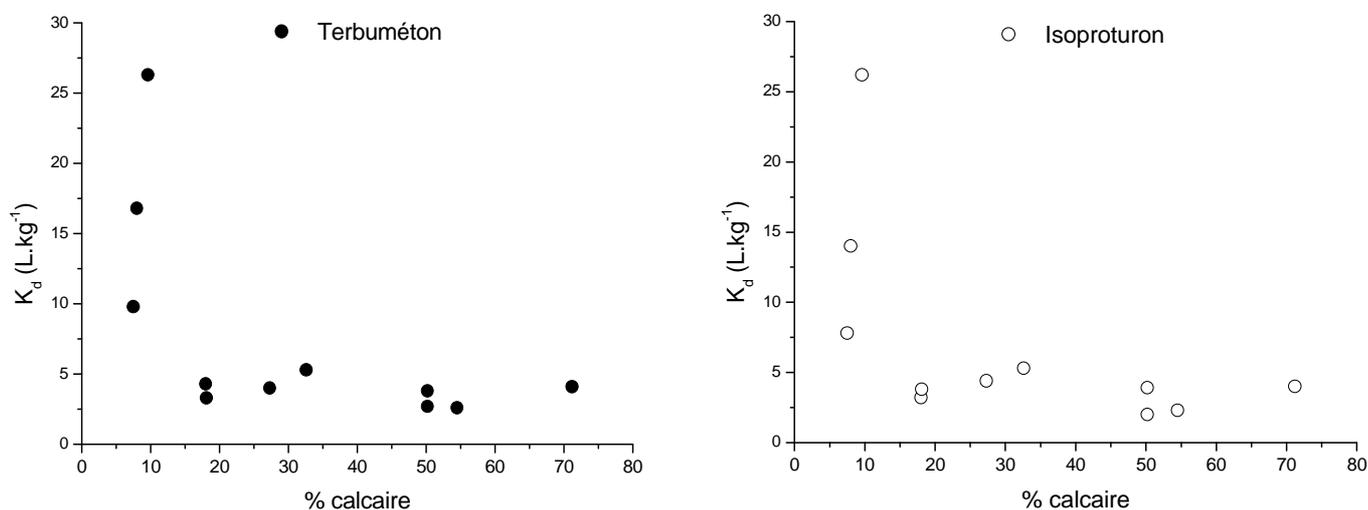


Figure 4-18. Evolution des coefficients de distribution K_d du terbuméton et de l'isoproturon en fonction des teneurs en calcaire des sols étudiés

Aussi bien pour le terbuméton que pour l'isoproturon, on observe globalement une diminution du K_d avec l'augmentation du taux de calcaire du sol. Pour les sols présentant de faibles teneurs en calcaire (< 10%), les capacités de rétention sont relativement importantes et diffèrent selon la richesse des sols en MO. Au sein de ce groupe, plus le sol est riche en MO, plus les quantités de TER et d'IPU adsorbées sont importantes. En revanche, pour des taux de calcaire supérieurs à 10%, les capacités de rétention des sols se trouvent significativement réduites. Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature. En effet, de nombreux travaux ont rapporté un effet négatif de la présence du calcaire en fortes quantités sur la rétention des produits phytosanitaires (Gulut et Sayin, 1998 ; Dubus *et al.*, 2001 ; Nkedi-Kizza *et al.*, 2006). Il est connu que les pesticides ne sont pas retenus par la calcite. Ceci a été vérifié pour différentes molécules telles que le terbuméton (Boudesocque, 2006), l'isoproturon (Clausen *et al.*, 2001), l'aldicarbe (Gulut et Sayin, 1998) ou encore l'atrazine (Kovaios *et al.*, 2006). C'est pourquoi on suppose que le calcaire joue un rôle indirect dans l'adsorption des pesticides. Une première hypothèse est que la MO dans les sols les plus calcaires présente un degré d'humification différent de celui de la MO dans les

sols pauvres en calcaire. En effet, on sait que le calcaire peut affecter l'humification de la MO du sol en bloquant les précurseurs humiques (Duchaufour, 1984). Cette hypothèse n'est néanmoins pas la plus probable puisque l'analyse de la MO par RMN du ^{13}C à l'état solide a montré que le carbone organique présentait une distribution similaire dans l'ensemble des sols étudiés.

Une deuxième hypothèse est avancée. Elle stipule que le calcaire intervient indirectement dans la rétention des pesticides en « enveloppant » la matière organique, rendant ainsi les sites d'adsorption moins accessibles pour les polluants. Une des causes de ce phénomène pourrait être la dissolution des carbonates de calcium du sol dans un premier temps (après une pluie par exemple), suivie dans un second temps par leur reprécipitation sur les particules organiques notamment.

Selon cette dernière hypothèse, la réactivité de la matière organique du sol est contrôlée en plus de sa quantité et de sa nature (composition et structure chimique) par un troisième facteur aussi important qui est son accessibilité. Ainsi, dans les sols calcaires, la teneur en MO n'est pas suffisante pour prédire la capacité de rétention du sol si les sites potentiels d'adsorption ne sont pas tous accessibles.

Par ailleurs, afin de mettre en évidence ce type de « revêtement » calcaire sur la matière organique, des observations du sol Nogent non enherbé riche en calcaire ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Les images obtenues ont été analysées au moyen d'une sonde EDX qui permet de donner la composition chimique des surfaces observées sur les images (Figure 4-19).

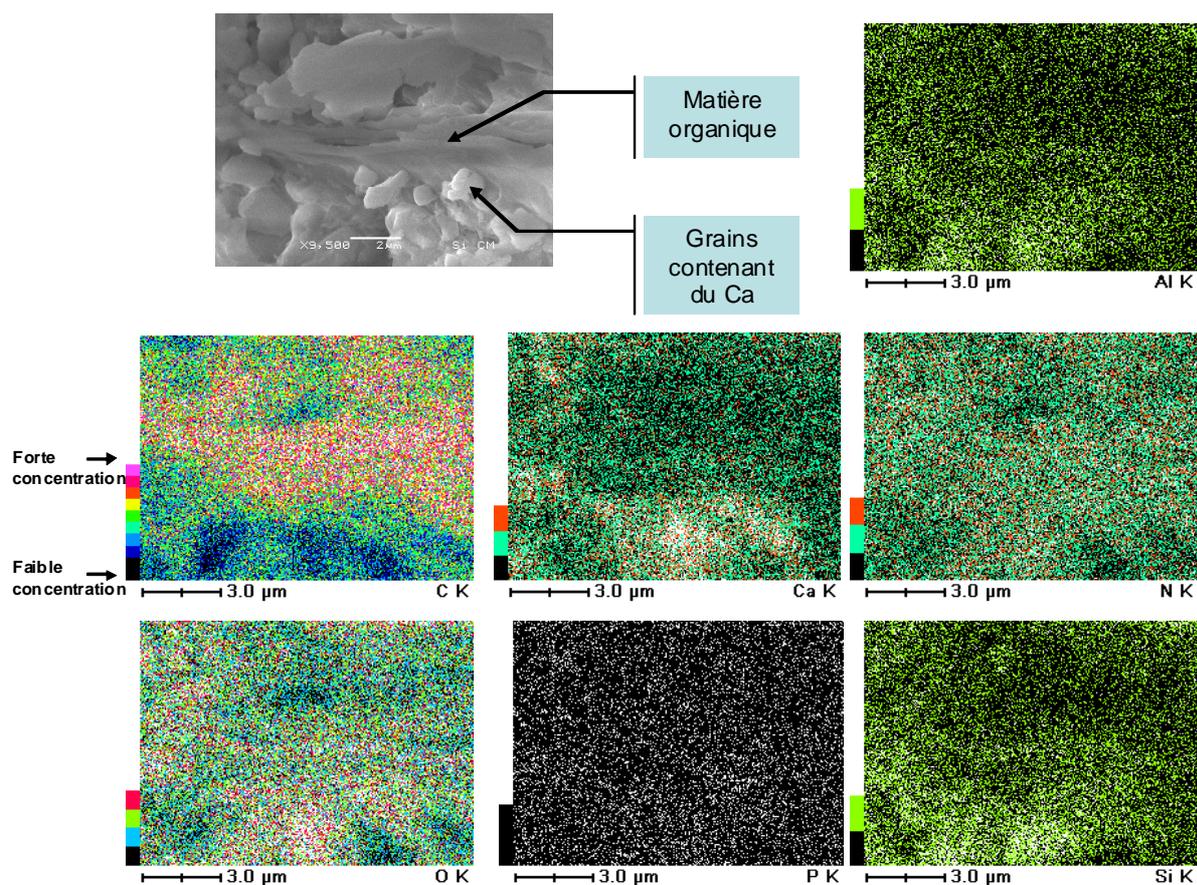


Figure 4-19. Images du sol Nogent non enherbé obtenues par Microscope Electronique à Balayage couplé à une sonde EDX

L'analyse de l'image prise de l'échantillon Nogent non enherbé montre la présence d'une surface « amorphe » ($\approx 10 \mu\text{m}$ de taille) autour de laquelle on observe un amas de petites particules. L'analyse chimique de ces deux régions révèle une importante concentration de carbone au niveau de la surface amorphe, attribuée à de la matière organique. En revanche, l'amas de particules correspond à de fortes concentrations en calcium, liées vraisemblablement à la présence de grains de calcite. Ces observations microscopiques montrent du calcaire à proximité de la MO, mais ne permettent malheureusement pas de mettre en évidence un « coating » de la MO par du calcaire.

5.3. Influence du ratio calcaire/MO

Les taux de MO et de calcaire ont été identifiés comme paramètres majeurs influant sur la rétention du terbuméton et de l'isoproturon. En considérant individuellement chacun

de ces constituants, nous avons vu que la MO constitue la phase adsorbante majoritaire mais qu'à elle seule n'est pas suffisante pour prédire l'adsorption des pesticides dans les sols riches en calcaire. Quant au calcaire, sa présence en fortes proportions est indirectement responsable de la diminution des quantités de pesticides retenues, très probablement en « enveloppant » la MO. C'est pourquoi il nous a semblé pertinent de considérer ces deux constituants simultanément en définissant un nouveau paramètre qui est le ratio du taux de calcaire sur celui de la MO. L'influence de ce ratio (noté Rt) sur les coefficients de partage K_d du terbuméton et de l'isoproturon est visualisée sur la figure 4-20.

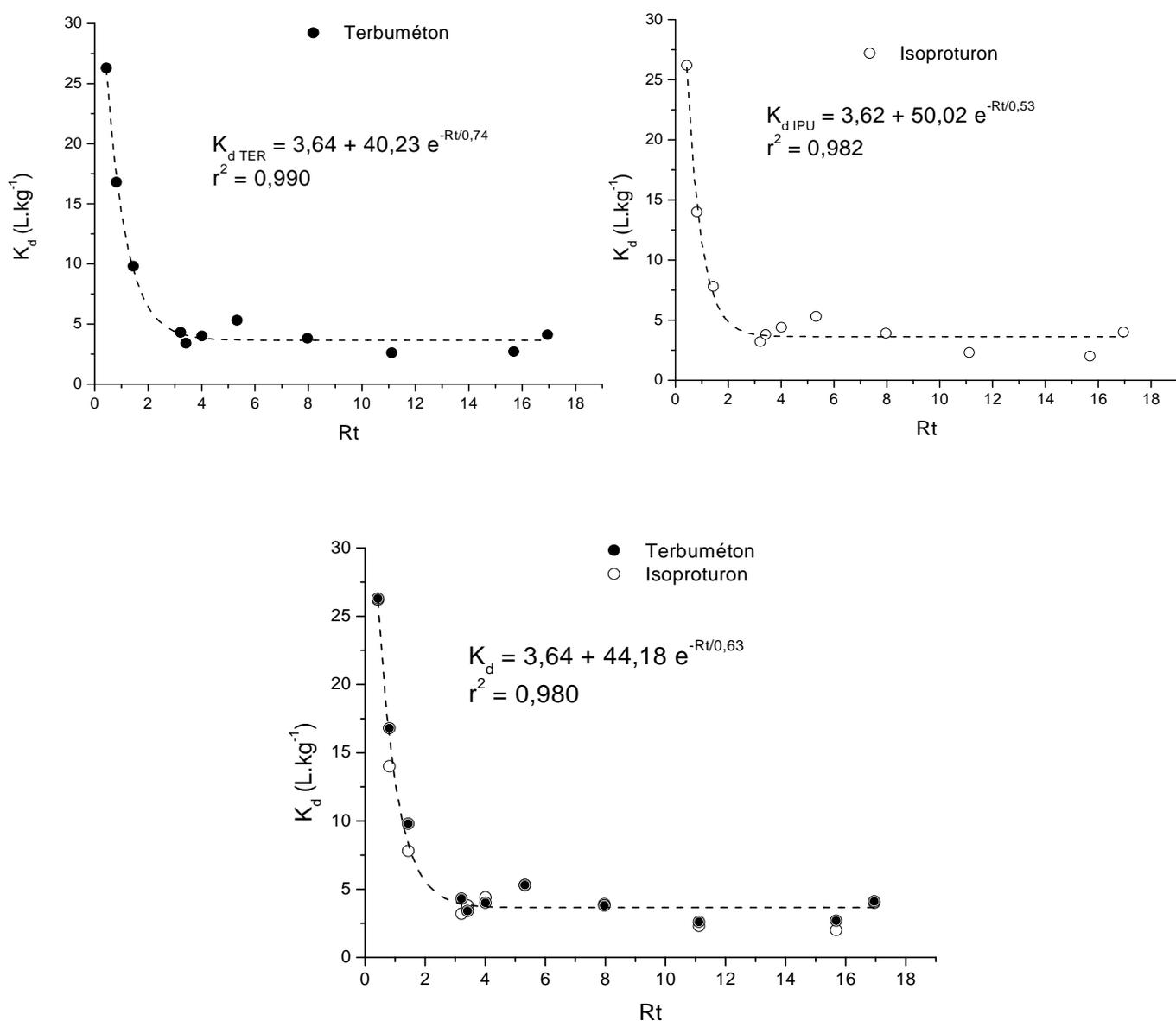


Figure 4-20. Evolution des coefficients de distribution K_d du terbuméton et de l'isoproturon en fonction du ratio Rt ($Rt = \% \text{calcaire} / \% \text{MO}$). Les courbes en pointillés représentent les modèles

Il en ressort que les K_d du terbuméton et de l'isoproturon diminuent au fur et à mesure que le rapport calcaire/MO augmente jusqu'à un ratio égal à 3 au-delà duquel les capacités de rétention n'évoluent plus. Cette évolution du K_d en fonction du ratio calcaire/MO a pu être décrite pour chacun des pesticides par un modèle en exponentielle décroissante (Equations 7 et 8), avec de bons coefficients de détermination ($r^2 > 0,980$).

$$K_{d \text{ TER}} = 3,64 + 40,23 e^{-Rt/0,74} \quad (r^2 = 0,990) \quad \text{Equation 7}$$

$$K_{d \text{ IPU}} = 3,62 + 50,02 e^{-Rt/0,53} \quad (r^2 = 0,982) \quad \text{Equation 8}$$

Nous avons également intégré les K_d du terbuméton et de l'isoproturon dans un même modèle, dont l'expression est donnée par l'équation 9.

$$K_d = 3,64 + 44,18 e^{-Rt/0,63} \quad (r^2 = 0,980) \quad \text{Equation 9}$$

Ces résultats indiquent que le ratio calcaire/MO est un paramètre pertinent pour décrire la rétention du terbuméton et de l'isoproturon dans les sols calcaires. En effet, l'utilisation de ce ratio conduit à une meilleure description de l'évolution du K_d ($r^2 \geq 0,980$), que la MO seule ($r^2 = 0,851$ et $0,960$ respectivement pour le TER et l'IPU).

Néanmoins, il est important de souligner que ces modèles en exponentielle décroissante proposés pour décrire la rétention du TER et de l'IPU sont purement empiriques, c'est-à-dire qu'ils représentent de bons ajustements numériques des données expérimentales, sans toutefois prendre en compte des hypothèses sur les mécanismes d'adsorption de ces molécules.

Enfin, simple à déterminer, ce ratio calcaire/MO peut donc constituer un outil utile pour la prédiction du comportement des pesticides non ioniques dans les sols calcaires. Toutefois, il doit être validé avec d'autres molécules pour généraliser son application avant de proposer son intégration dans des modèles prédictifs de transfert des produits phytosanitaires.

6. Isothermes de désorption

Si l'adsorption diminue la mobilité des pesticides, les molécules adsorbées n'en restent pas moins potentiellement disponibles et peuvent être remobilisées vers la solution du sol par désorption. L'étude de la désorption est donc importante car elle permet d'obtenir des informations sur la réversibilité de l'adsorption.

6.1. Isothermes de désorption du terbuméton

Dans ce travail, la désorption a été réalisée à partir des sols initialement traités avec une concentration en terbuméton de 10^{-4} mol.L⁻¹ (22,50 mg.L⁻¹), concentration la plus élevée utilisée pour le tracé des isothermes d'adsorption. Immédiatement après adsorption, les suspensions de sols sont centrifugées, le surnageant est remplacé par de l'eau distillée et la suspension obtenue est agitée pendant 24 heures (temps nécessaire pour atteindre l'équilibre). Cette dernière opération est renouvelée trois fois. Ainsi, quatre désorptions successives ont ainsi été réalisées pour l'ensemble des échantillons de sols.

L'évolution des quantités cumulées de terbuméton désorbé au cours des quatre désorptions successives peut être visualisée sur la figure 4-21. Les quantités désorbées diminuent progressivement au cours des désorptions successives, car les quantités restant adsorbées diminuent également progressivement.

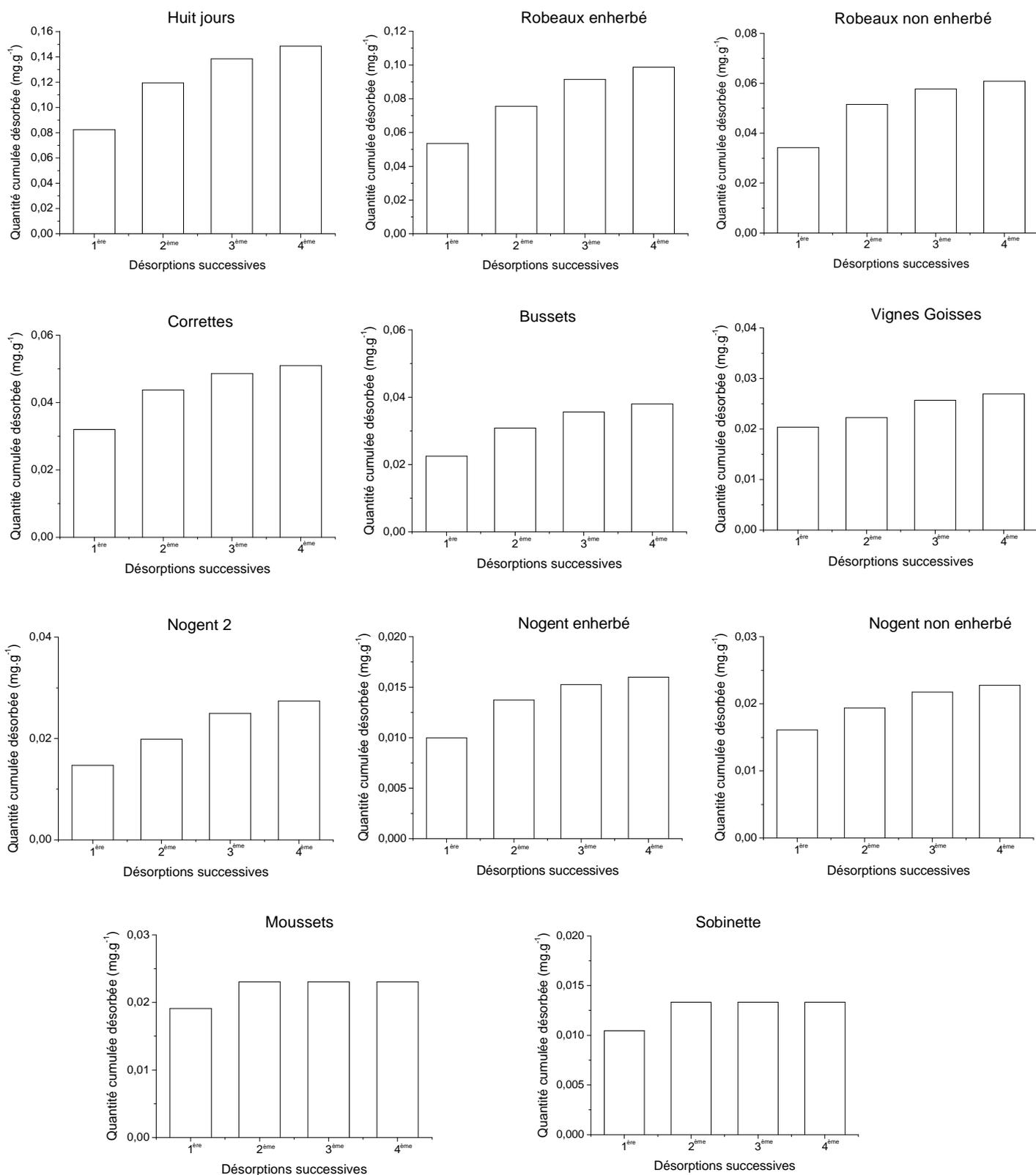


Figure 4-21. Evolution des quantités cumulées de terbuméton désorbé au cours des quatre désorptions successives

Afin de pouvoir comparer les différents sols, les quantités de terbuméton totales désorbées après quatre désorptions successives sont exprimées en pourcentage des quantités initialement adsorbées (Tableau 4-7).

Tableau 4-7. Quantités cumulées totales et relatives de terbuméton désorbé exprimées en mg.g^{-1} et en pourcentage des quantités initialement retenues

Sols	Quantité adsorbée (mg.g^{-1})	Quantité totale désorbée (mg.g^{-1})	Quantité relative désorbée (en % de la quantité adsorbée)
Huit jours	0,203	0,148	73,1
Robeaux enherbé	0,145	0,098	68,1
Robeaux non enherbé	0,100	0,060	60,8
Correttes	0,095	0,051	53,7
Bussets	0,085	0,038	44,7
Vignes Goisses	0,070	0,027	38,5
Nogent 2	0,068	0,027	40,3
Nogent enherbé	0,039	0,016	41,0
Nogent non enherbé	0,042	0,022	54,2
Moussets	0,050	0,023	46,1
Sobinette	0,033	0,013	40,4

Les quantités totales désorbées après quatre désorptions sont comprises entre 38,5% et 73,1% des quantités de terbuméton initialement adsorbées. On remarque que les sols Huit jours, Robeaux enherbé qui retiennent les plus grandes quantités de terbuméton, sont en même temps ceux qui en relarguent les plus grandes proportions en solution. L'utilisation d'une concentration élevée de terbuméton ($22,50 \text{ mg.L}^{-1}$) peut expliquer la forte désorption observée. En effet, un nombre limité de sites hautement énergétiques sont présents au niveau du sol. Quand de faibles concentrations de pesticide sont introduites, la plupart de ces sites se trouvent occupés. Si au contraire, la concentration de pesticide est importante, une plus grande proportion de molécules va être retenue sur des sites faiblement

énergétiques et est par conséquent facilement désorbable (Gao *et al.*, 1998b ; Gunasekara et Xing, 2003). Toutefois, afin de vérifier cette hypothèse, des expériences de spectroscopie infrarouge seraient nécessaires pour mettre en évidence la nature des interactions mises en jeu.

Les isothermes de désorption obtenues sont représentées sur la figure 4-22, où sont reportées également les isothermes d'adsorption du terbuméton (*cf.* § 4.1). Le décalage observé entre les isothermes d'adsorption et de désorption traduit un phénomène d'hystérésis mettant en évidence le caractère non totalement réversible de l'adsorption du terbuméton. Dans de nombreuses études, ce phénomène d'hystérésis a été observé pour des herbicides de la famille des triazines (l'atrazine notamment) (Pignatello et Huang, 1991 ; Gao *et al.*, 1998b ; Loiseau, 2001 ; Lesan et Bhandari, 2003 ; Drori *et al.*, 2005). L'hystérésis observée peut avoir plusieurs origines : la formation de liaisons chimiques irréversibles, le piégeage des molécules de pesticide dans la microporosité des constituants de sol, ou encore les pertes de pesticide dues à la dégradation (Koskinen et Harper, 1990 ; Weber *et al.*, 1998 ; Lesan et Bhandari, 2003). Dans notre étude, les liaisons chimiques pouvant retenir irréversiblement le terbuméton telles que les liaisons covalentes ou de coordination ne font probablement pas partie des mécanismes mis en jeu dans la rétention de ce pesticide. La dégradation peut également être écartée comme cause possible de l'hystérésis, car le terbuméton est très lentement dégradé dans les sols (Abiven *et al.*, 2006).

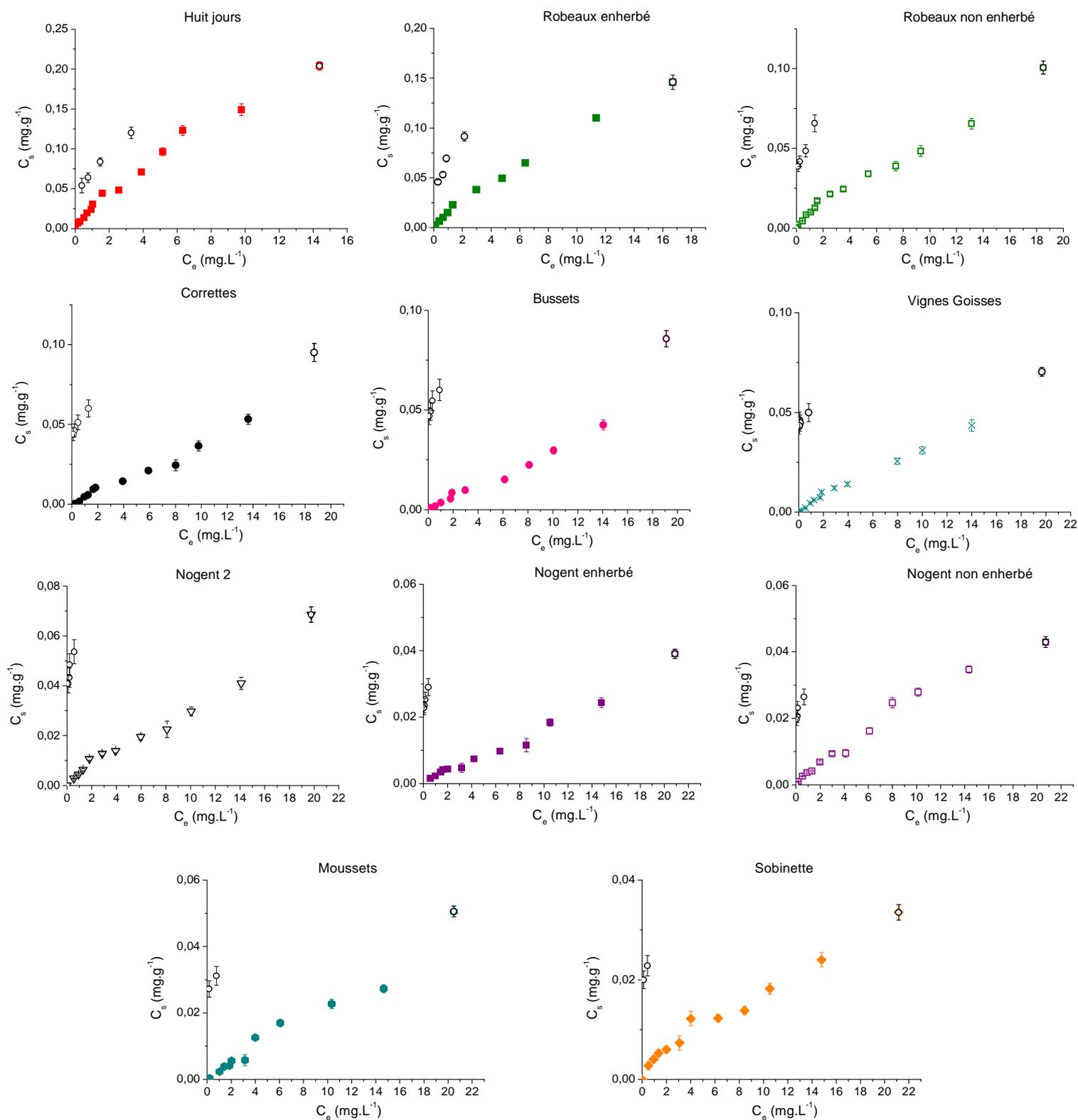


Figure 4-22. Isothermes d'adsorption et de désorption à 20°C du terbuméton. Les symboles colorés représentent l'adsorption et les ronds vides la désorption (charge solide = 40 g.L⁻¹, pH naturel du sol)

Par ailleurs, comme dans le cas de l'adsorption, le formalisme de Freundlich a été utilisé pour modéliser les isothermes de désorption du terbuméton. La figure 4-23 qui présente les isothermes de désorption linéarisées montre qu'elles sont correctement décrites par le modèle de Freundlich ($r^2 \geq 0,945$). Le paramètre K_{fd} rend compte des capacités de désorption des sols et le paramètre n_d traduit le degré de non-linéarité de l'isotherme de désorption (Tableau 4-8).

Suite à la modélisation des isothermes de désorption du terbuméton, l'indice d'hystérésis HI a pu être calculé pour l'ensemble des sols (Tableau 4-8). Cet indice permet d'évaluer le caractère plus ou moins réversible des phénomènes d'adsorption (O'Connor *et al.*, 1980). L'indice d'hystérésis HI est défini comme suit : $HI = n_d/n_a$, avec n_d et n_a les paramètres de Freundlich n déterminés respectivement pour les isothermes de désorption et d'adsorption ($0 < HI < 1$). Lorsque HI diminue, l'hystérésis augmente et la réversibilité de l'adsorption diminue.

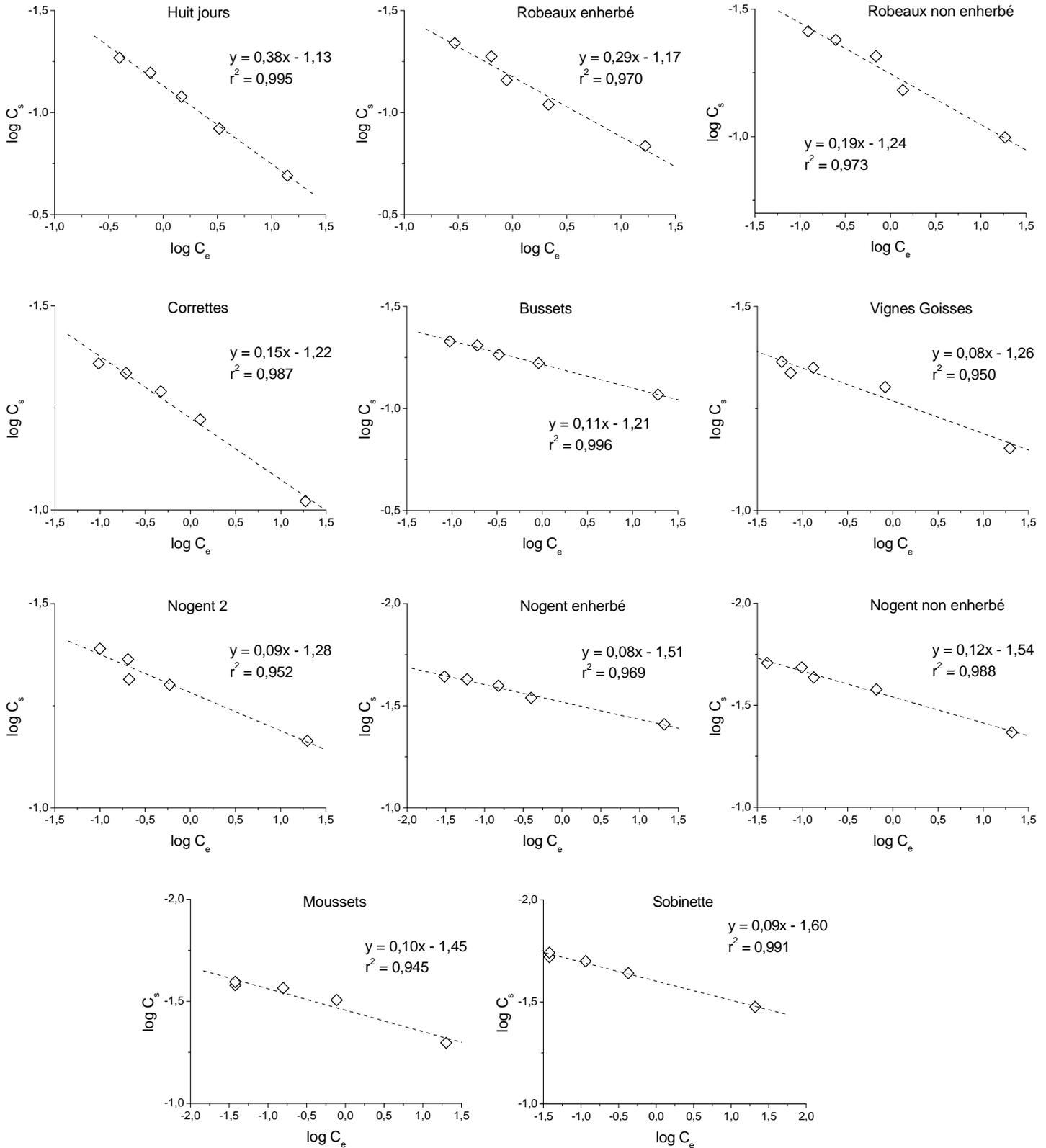


Figure 4-23. Linéarisation des isothermes de désorption du terbuméton par le modèle de Freundlich

Tableau 4-8. Paramètres de Freundlich déterminés pour les isothermes de désorption du terbuméton et indices d'hystérésis (HI)

Sols	$K_{fd} (10^{-3} L^n \cdot mg^{1-n} \cdot g^{-1})$	n_d	r^2	$*n_a$	HI
Huit jours	74,1	0,38	0,995	0,77	0,49
Robeaux enherbé	67,6	0,29	0,970	0,80	0,36
Robeaux non enherbé	57,5	0,19	0,973	0,74	0,25
Correttes	60,2	0,15	0,987	0,97	0,15
Bussets	61,6	0,11	0,996	0,94	0,11
Vignes Goisses	54,9	0,08	0,950	0,89	0,09
Nogent 2	52,4	0,09	0,952	0,81	0,11
Nogent enherbé	30,9	0,08	0,989	0,83	0,09
Nogent non enherbé	28,8	0,12	0,988	0,80	0,15
Moussets	35,4	0,10	0,945	1,02	0,09
Sobinette	25,1	0,09	0,991	0,64	0,14

Modèle de Freundlich : $\log C_s = \log K_{fd} + n_d \cdot \log C_e$

HI : indice d'hystérésis = n_d/n_a , avec n_d et n_a les paramètres n de Freundlich correspondant respectivement aux isothermes de désorption et d'adsorption

* déterminés au § 4.1.1.1.

Les valeurs de l'indice d'hystérésis obtenues pour le terbuméton sont très variables selon les sols (de 0,09 à 0,49). L'examen plus détaillé de la variation de l'indice HI montre que les sols Huit jours, Robeaux enherbé et Robeaux non enherbé présentent les plus faibles degrés d'hystérésis (HI les plus élevés), ce qui se traduit par une adsorption plus réversible. Rappelons que ces sols sont caractérisés par les capacités d'adsorption les plus importantes ($9,8 \leq K_d \leq 26,3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$). En revanche, l'adsorption du terbuméton sur les huit autres sols présente un comportement nettement plus hystérétique ($0,09 \leq HI \leq 0,15$) et donc une adsorption moins réversible. Les capacités de rétention de ces sols sont relativement faibles ($2,6 \leq K_d \leq 5,3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$). Ces résultats semblent indiquer que l'adsorption est d'autant plus réversible que la capacité d'adsorption du sol est élevée.

Afin de mieux visualiser ce comportement, l'évolution de l'indice d'hystérésis HI du terbuméton (après 4 désorptions) est reportée sur la figure 4-24 en fonction du K_d , des taux de MO et de calcaire et du ratio Rt.

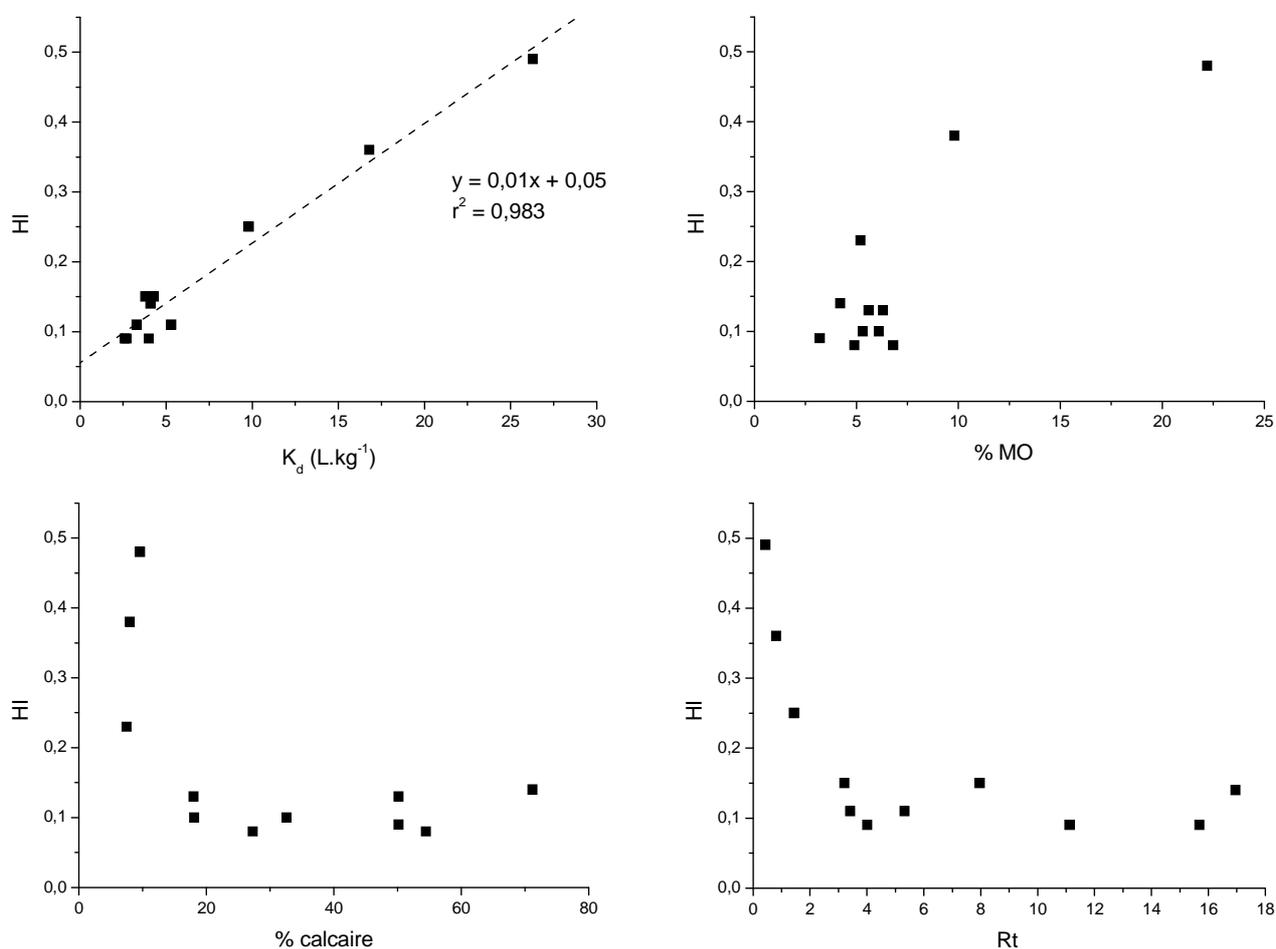


Figure 4-24. Evolution de l'indice d'hystérésis HI du terbuméton en fonction du K_d , des taux de MO et de calcaire, et du ratio Rt. (HI représente le ratio des paramètres de Freundlich n_d et n_a correspondant respectivement aux isothermes de désorption et d'adsorption ; $Rt = \% \text{ calcaire} / \% \text{ MO}$)

Il en ressort très clairement que l'hystérésis observée est corrélée aux capacités d'adsorption. L'indice HI augmente de manière linéaire avec le coefficient de distribution K_d ($r^2 = 0,983$). L'hystérésis la moins forte et par conséquent la sorption la plus réversible correspondent donc au sol ayant la capacité d'adsorption la plus importante. Ainsi, les sols Huit jours et Robeaux enherbé qui retiennent les plus grandes quantités de terbuméton, sont en même temps ceux qui montrent les quantités désorbées les plus importantes (0,148 et

0,098 mg.g⁻¹ respectivement). D'autre part, les sols retenant faiblement le TER présentent une hystérésis plus marquée (HI plus faibles) et des quantités désorbées ne dépassant pas 0,060 mg.g⁻¹. Pour ces sols, la forte hystérésis observée peut être due à une importante diffusion du pesticide dans la microporosité, rendant ainsi sa désorption plus difficile (Mamy, 2004).

De manière similaire, les sols les plus riches en matière organique présentent les indices HI les plus élevés, ce qui traduit une plus faible hystérésis et une adsorption plus réversible. Ceci est corroboré par la désorption de plus de 68% du terbuméton initialement adsorbé sur les sols Huit jours et Robeaux enherbé qui présentent des teneurs respectives en MO de 22,2% et 9,8%. Pour les autres sols présentant des teneurs en MO comprises entre 3,2% et 6,8%, les proportions désorbées, plus faibles, varient entre 38,5% et 54,2%, le sol Robeaux non enherbé présentant un comportement intermédiaire (%MO = 5,2%).

Certains travaux ont montré que l'hystérésis n'est pas uniquement influencée par la quantité de MO des sols, mais également par sa composition chimique (caractère hydrophobe, ratios H/O et O/C) et sa structure (présence des structures « glassy » et « rubbery ») (Gao *et al.*, 1998a ; Huang *et al.*, 2003 ; Mitra *et al.*, 2003). Nous avons montré que le carbone organique présente une distribution similaire pour tous les sols étudiés, et par conséquent une affinité similaire pour le terbuméton. *A priori*, la désorption importante dans les sols riches en MO n'est pas liée à une différence de la distribution du carbone organique. Il est possible donc que la MO présente une structure différente selon les sols ou que d'autres fractions du sol soient impliquées dans le phénomène de l'hystérésis.

Comme l'illustre la figure 4-24, il semble que le calcaire contribue à l'hystérésis de l'adsorption du terbuméton. En effet, on constate globalement une diminution de l'indice HI (augmentation de l'hystérésis) et une réduction des quantités de terbuméton désorbé avec l'augmentation du taux de calcaire. Un comportement similaire est observé en fonction du ratio Rt. Ces observations laissent penser que la présence de calcaire en fortes proportions dans le sol limite la désorption du terbuméton. Le calcaire affecte donc négativement l'adsorption du terbuméton, probablement en bloquant l'accès aux sites d'adsorption de la MO. De plus, il rend difficile la diffusion du pesticide adsorbé depuis les particules du sol vers la phase aqueuse. Ceci peut être une explication possible de l'hystérésis importante des sols présentant de faibles capacités de rétention.

6.2. Isothermes de désorption de l'isoproturon

La désorption de l'isoproturon a été réalisée à partir des sols initialement traités avec une concentration en isoproturon de $8.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ($16,50 \text{ mg.L}^{-1}$), concentration la plus élevée utilisée par le tracé des isothermes d'adsorption.

Les quantités cumulées d'isoproturon désorbé au cours des quatre désorptions successives sont reportées sur la figure 4-25. Comme dans le cas du terbuméton, on note une diminution progressive des quantités d'isoproturon libérées en solution au cours des désorptions successives.

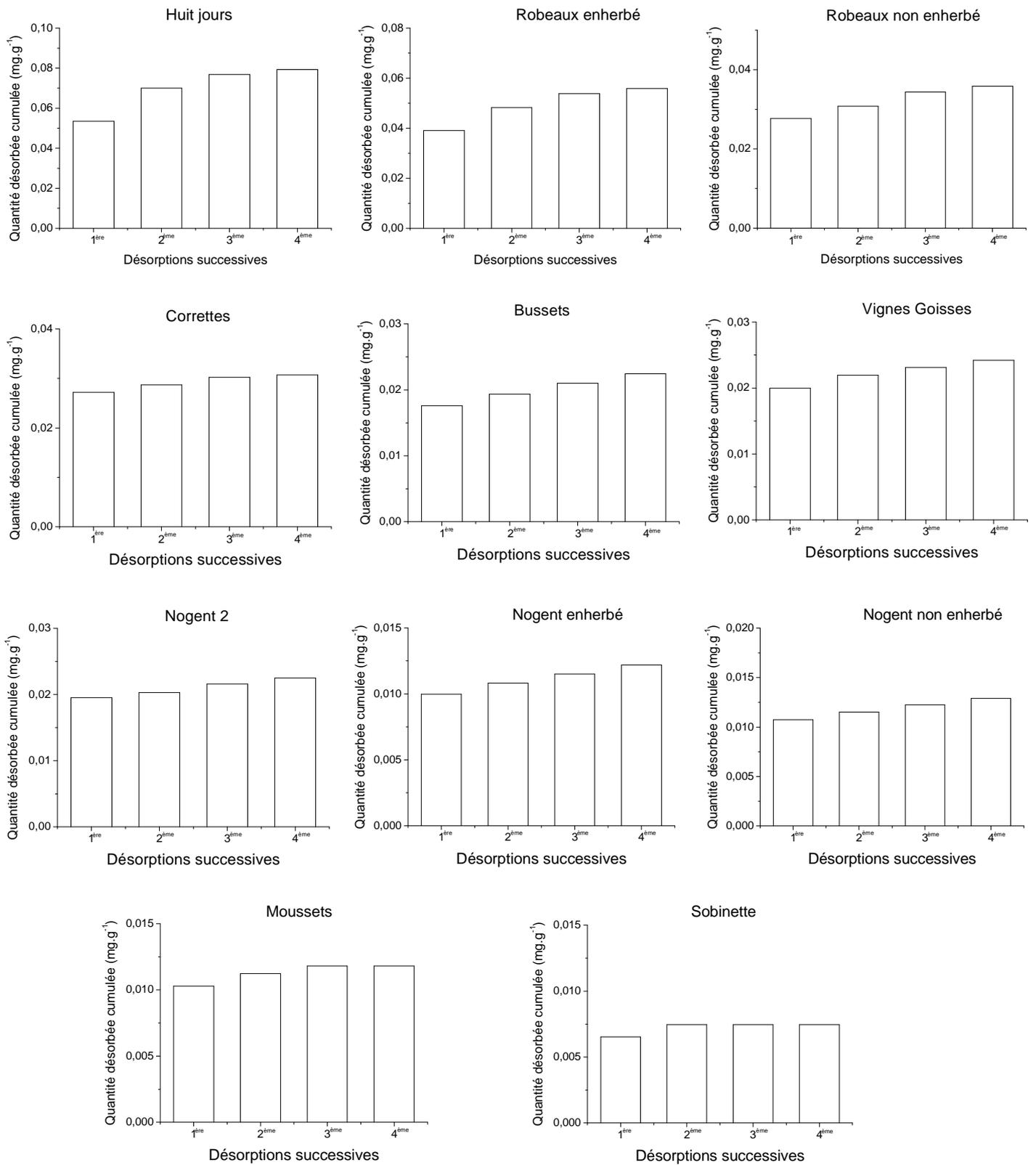


Figure 4-25. Evolution des quantités cumulées d'isoproturon désorbé au cours des quatre désorptions successives

Les quantités totales désorbées d'isoproturon exprimées en pourcentage des quantités initialement adsorbées sont reportées dans le tableau 4-9.

Tableau 4-9. Quantités cumulées totales et relatives d'isoproturon désorbé exprimées en mg.g^{-1} et en pourcentage des quantités initialement retenues

Sols	Quantité adsorbée (mg.g^{-1})	Quantité totale désorbée (mg.g^{-1})	Quantité relative désorbée (en % de la quantité adsorbée)
Huit jours	0,132	0,079	60,1
Robeaux enherbé	0,088	0,055	62,7
Robeaux non enherbé	0,064	0,035	56,0
Correttes	0,058	0,030	53,0
Bussets	0,055	0,022	40,8
Vignes Goisses	0,056	0,024	43,2
Nogent 2	0,062	0,022	36,3
Nogent enherbé	0,031	0,012	39,3
Nogent non enherbé	0,043	0,012	30,0
Moussets	0,036	0,011	32,8
Sobinette	0,022	0,007	33,9

Les quantités totales désorbées d'isoproturon après 4 désorptions successives varient de 30,0% à 62,7% des quantités d'isoproturon initialement adsorbé. Ces pourcentages sont comparables à ceux obtenus pour la désorption du terbuméton (38,5% -73,1%). Une telle similarité tend à indiquer que les interactions mises en jeu dans l'adsorption des deux pesticides sont similaires. De plus, des taux de désorption aussi élevés confirment que l'adsorption de l'isoproturon, tout comme celle du terbuméton met principalement en jeu des interactions de faibles énergies (interactions hydrophobes, liaison hydrogène).

Par ailleurs, l'examen des isothermes de désorption de l'isoproturon représentées sur la figure 4-26 met en évidence une hystérésis de sorption pour l'ensemble des sols étudiés.

De nombreux travaux ont en effet rapporté le caractère non réversible de la rétention de l'isoproturon par les sols (Singh *et al.*, 2001 ; El Khattabi *et al.*, 2004 ; Madrigal-Monarez, 2004 ; Boivin *et al.*, 2005a).

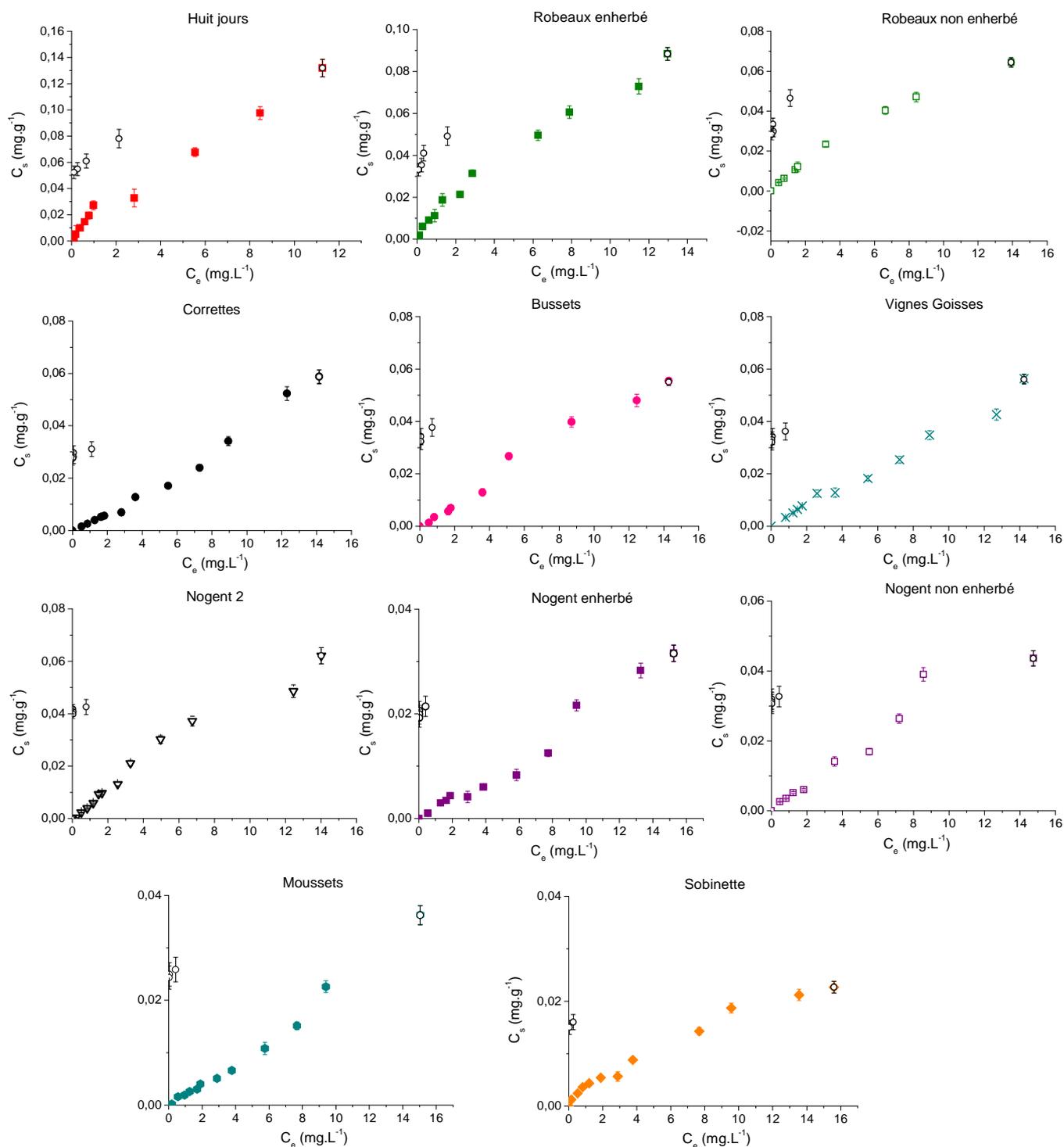


Figure 4-26. Isothermes d'adsorption et de désorption à 20°C de l'isoproturon. Les symboles colorés représentent l'adsorption et les ronds vides la désorption (charge solide = 40 g.L⁻¹, pH naturel du sol)

Afin de caractériser les degrés d'hystérésis observés avec plus de précision, les isothermes de désorption de l'isoproturon ont été modélisées en utilisant le formalisme de Freundlich (Figure 4-27).

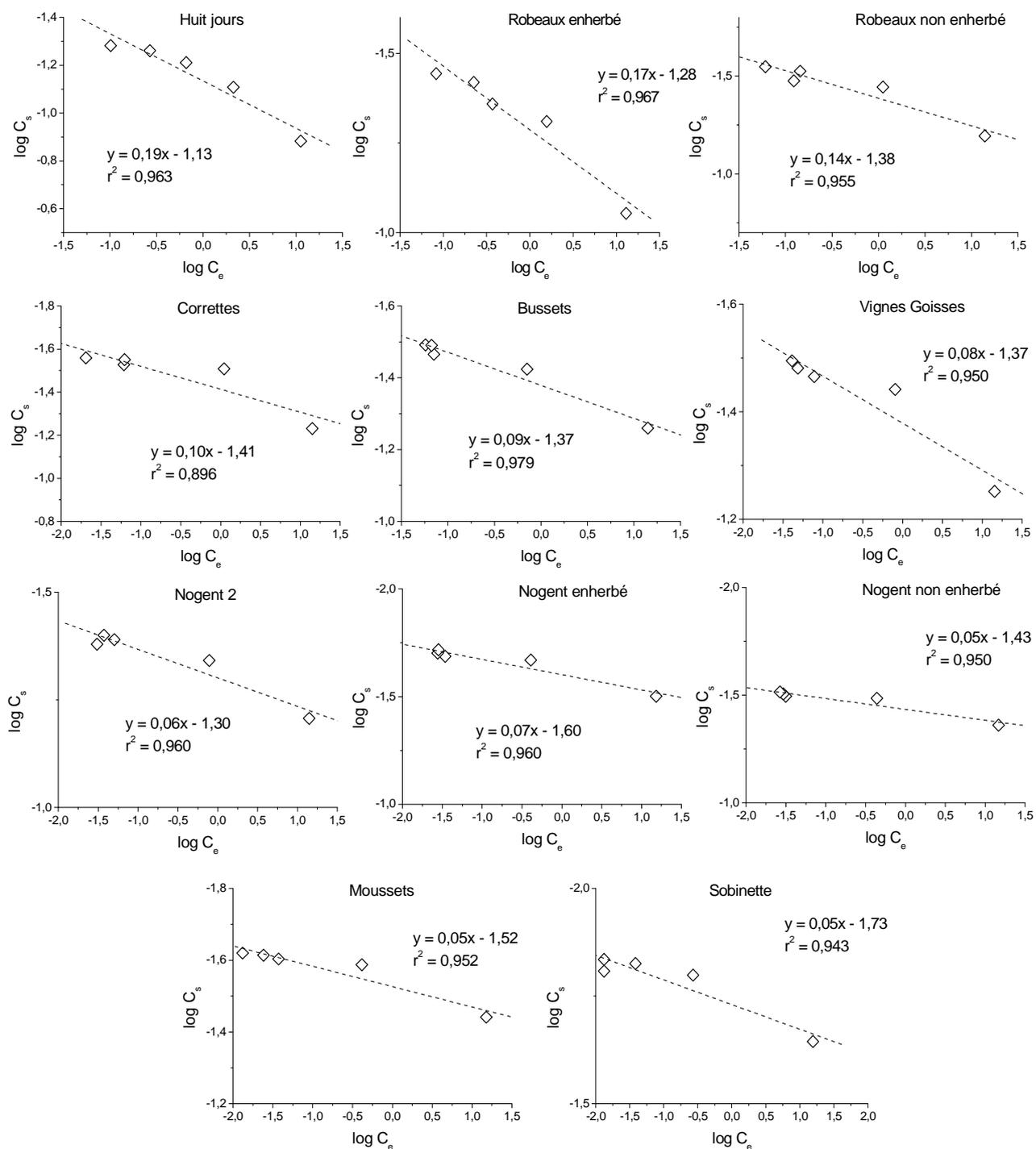


Figure 4-27. Linéarisation des isothermes de désorption de l'isoproturon par le modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich décrit de manière satisfaisante les isothermes de désorption de l'isoproturon ($r^2 \geq 0,896$). Les paramètres K_{fd} et n_d obtenus, ainsi que l'indice d'hystérésis HI sont donnés dans le tableau 4-10.

Tableau 4-10. Paramètres de Freundlich déterminés pour les isothermes de désorption de l'isoproturon et indices d'hystérésis (HI)

Sols	$K_{fd} (10^{-3} L^n \cdot mg^{1-n} \cdot g^{-1})$	n_d	r^2	$*n_a$	HI
Huit jours	74,1	0,19	0,963	0,80	0,24
Robeaux enherbé	52,4	0,17	0,967	0,76	0,22
Robeaux non enherbé	41,7	0,14	0,955	0,81	0,17
Correttes	38,9	0,10	0,896	1,11	0,09
Bussets	42,6	0,09	0,979	1,09	0,08
Vignes Goisses	42,6	0,08	0,950	0,92	0,09
Nogent 2	50,1	0,06	0,960	1,15	0,05
Nogent enherbé	25,1	0,07	0,960	0,99	0,07
Nogent non enherbé	37,1	0,05	0,950	0,89	0,06
Moussets	30,2	0,05	0,952	1,10	0,04
Sobinette	18,6	0,05	0,943	0,64	0,08

Modèle de Freundlich : $\log C_s = \log K_{fd} + n_d \cdot \log C_e$

HI : indice d'hystérésis = n_d/n_a , avec n_d et n_a les paramètres n de Freundlich correspondant respectivement aux isothermes de désorption et d'adsorption

* déterminés au § 4.2.1.1.

L'indice d'hystérésis varie entre 0,04 et 0,24, ce qui témoigne de différents degrés de réversibilité de l'adsorption de l'isoproturon. Le constat précédemment fait dans le cas du terbuméton se confirme avec l'isoproturon : les sols Huit jours, Robeaux enherbé et Robeaux non enherbé présentent une importante réversibilité de l'adsorption ($HI \geq 0,17$), tandis que les autres sols montrent une adsorption moins réversible ($0,04 \leq HI \leq 0,09$). En accord avec nos précédentes observations faites pour le terbuméton, il est clair que le caractère réversible de l'adsorption et les capacités d'adsorption sont liés. En effet, les trois premiers sols présentant la réversibilité la plus marquée ont les capacités d'adsorption les plus importantes ($7,8 \leq K_d \leq$

26,2 L.kg⁻¹). En revanche, le deuxième groupe de sols présentant une adsorption moins réversible montrent des capacités de rétention plus faibles ($2,0 \leq K_d \leq 5,3$ L.kg⁻¹). Ce comportement est bien illustré sur la figure 4-28, où on reporte l'évolution de l'indice d'hystérésis HI de l'isoproturon (après 4 désorptions) en fonction du K_d , des taux de MO et de calcaire et du ratio Rt.

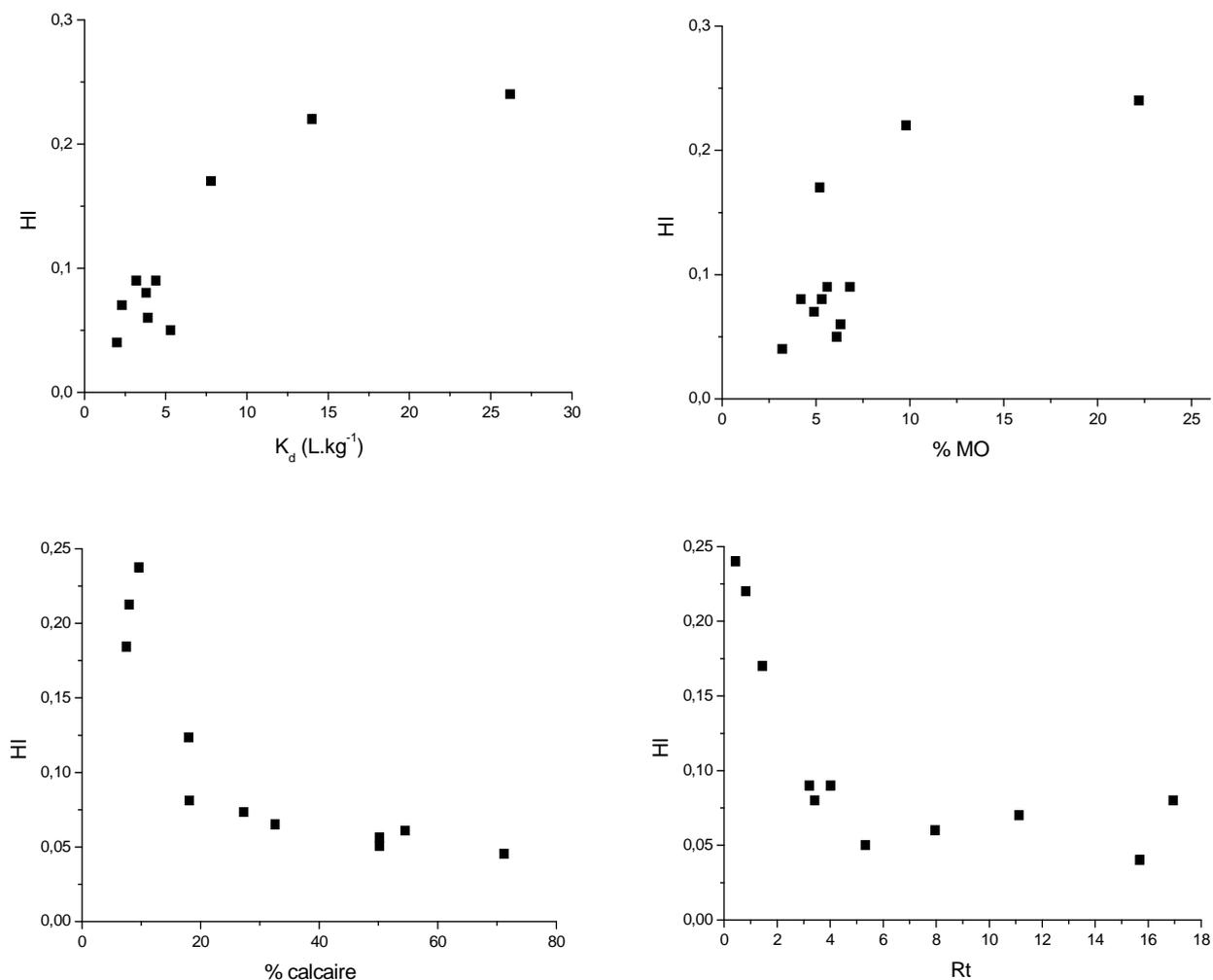


Figure 4-28. Evolution de l'indice d'hystérésis HI de l'isoproturon en fonction du K_d , des taux de MO et de calcaire, et du ratio Rt. (HI représente le ratio des paramètres de Freundlich n_d et n_a correspondant respectivement aux isothermes de désorption et d'adsorption ; $Rt = \% \text{ calcaire} / \% \text{ MO}$)

Les constats faits pour le terbuméton se confirment dans le cas de l'isoproturon. En effet, l'adsorption est d'autant plus réversible que les coefficients d'adsorption K_d de l'isoproturon et les taux de MO sont élevés dans les sols. Madrigal-Monarez (2004) a montré

que l'adsorption de l'isoproturon par la matière organique particulaire (MOP) sous forêt est plus importante que par la MOP sous culture ou sous prairie. Cependant, l'auteur a relevé une capacité de désorption significativement plus élevée de la MOP sous forêt, et ce malgré son hydrophobicité plus importante. Madrigal-Monarez suggère que le caractère hydrophobe favorise la rétention de l'isoproturon mais qu'il ne limite pas toutefois la désorption de cet herbicide. De la même manière, nos résultats montrent que les sols les plus riches en MO et qui retiennent le plus l'isoproturon présentent les capacités de désorption les plus élevées.

De nombreuses études des phénomènes d'adsorption et de désorption ont montré que la désorption de pesticides est généralement corrélée négativement à leur rétention dans les sols et à leur richesse en MO (Gajbhye et Gupta, 2001 ; Drori *et al.*, 2005 ; Kumar et Philip, 2006), ce qui n'est pas le cas dans notre étude.

Par ailleurs, on constate que les sols les plus calcaires, présentant un ratio R_t supérieur à trois, montrent l'hystérésis la plus importante (HI les plus faibles). A nouveau, le calcaire semble contribuer à l'hystérésis observée.

Les résultats obtenus dans cette étude suggèrent une plus grande disponibilité du terbuméton et de l'isoproturon en solution et par la suite un risque de lixiviation plus important dans les sols présentant des K_d élevés. Nos résultats laissent également penser que les sols riches en calcaire et présentant de faibles capacités d'adsorption peuvent présenter de moindres risques de lixiviation du terbuméton et de l'isoproturon. Ces hypothèses vont être vérifiées dans la partie suivante concernant le transfert des pesticides dans des colonnes de sol reconstituées au laboratoire.

7. Etude du transfert vertical du terbuméton et de l'isoproturon dans des colonnes de sol reconstituées au laboratoire

La prévision des risques de contamination des nappes par les produits phytosanitaires passe par la caractérisation de leur rétention (phénomènes d'adsorption-désorption), mais également par l'étude de leur transfert dans les sols. La rétention des pesticides et leur transfert dans le sol ne sont pas des phénomènes indépendants. En général, la rétention, responsable de la présence des pesticides dans la phase solide du sol, conditionne leur

disponibilité au transfert. Le terme de lessivage est généralement utilisé pour désigner l'entraînement en profondeur des pesticides par l'eau à travers le sol.

Très peu de données existent sur le lessivage du terbuméton et de l'isoproturon dans des sols calcaires de la région Champagne-Ardenne. A notre connaissance, il n'existe pas de travaux portant sur le transfert de l'isoproturon dans des sols calcaires du bassin versant de la Vesle. Quant au terbuméton, on ne dénombre qu'une seule étude conduite par Conrad *et al.* (2006). L'étude a porté sur le lessivage de cet herbicide sur cinq sols montrant une variabilité de leur composition plus faible que celle des sols utilisés dans cette thèse.

Dans ce travail, l'étude du lessivage du terbuméton et de l'isoproturon a été réalisée dans des colonnes de sol reconstituées au laboratoire. Une colonne peut être assimilée à un réacteur ouvert avec une solution de percolation en entrée et des éluats en sortie. Le principe est d'apporter en entrée de colonne une concentration connue de pesticide et d'analyser ensuite les concentrations du pesticide dans les éluats en sortie de colonne. Cette approche dynamique permet d'introduire un écoulement permanent d'eau, entraînant le pesticide à travers la colonne de sol. Ainsi, les expériences de percolation en colonne sont plus proches des conditions réelles que les expérimentations en batchs. Si dans ces dernières, l'adsorption est généralement étudiée à l'équilibre, lors de l'étude en mode dynamique en colonne, l'équilibre d'adsorption-désorption n'est que rarement atteint.

L'objectif de cette partie est donc de comparer dans les différentes colonnes de sol les quantités lessivées de terbuméton et d'isoproturon et de les corrélérer aux caractéristiques physico-chimiques et de rétention des sols, afin d'estimer le risque de contamination des aquifères par ces pesticides.

7.1. Lessivage du terbuméton

Le lessivage du terbuméton a été étudié dans de petites colonnes de sol, constituées en remplissant des seringues en polypropylène avec 10 g de sol sec ($\emptyset < 2\text{mm}$). Les colonnes de sol obtenues ont une hauteur de 3 cm et un diamètre de 2 cm. Chaque colonne a reçu une application en surface d'une solution contenant 103,6 μg de terbuméton (0,919 mL d'une solution aqueuse de TER à $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Ramenée à la surface de la colonne, la quantité de terbuméton apportée correspond à la dose agronomique recommandée (3,3 kg. ha⁻¹, Worthing et Hance, 1991). Afin de simuler un événement pluvieux ayant lieu suite à l'épandage de

produits phytosanitaires, le pesticide est laissé en contact du sol pendant 16 heures avant le début de l'élution. Un volume total de 100 mL d'eau distillée est ensuite percolé à travers chaque colonne et est récolté en sortie de colonne par fractions de 5 mL. La concentration de chaque fraction en TER a été dosée par HPLC. La figure 4-29 illustre les courbes d'élution obtenues pour le terbuméton. Les quantités de terbuméton lixiviées en fin d'élution sont consignées dans le tableau 4-11.

L'examen des courbes d'élution montre que les quantités éluées de terbuméton, sont très variables en fonction des sols. Trois groupes de sols peuvent être distingués selon l'importance des quantités de terbuméton lessivées en fin d'élution :

- Pour les sols Huit jours, Robeaux enherbé et Robeaux non enherbé, le lessivage du terbuméton est relativement faible, avec des quantités transférées comprises entre 25,3 et 29,5% de la dose de terbuméton initialement appliquée.
- En revanche, les quantités transférées de pesticide sont importantes pour les sols Correttes, Bussets, Nogent enherbé, Moussets et Sobinette, avec des taux de lessivage compris entre 76,3% et 85,8%.
- Les trois autres sols présentent des quantités lessivées intermédiaires (entre 52,1 et 55,7% de l'apport initial de terbuméton).

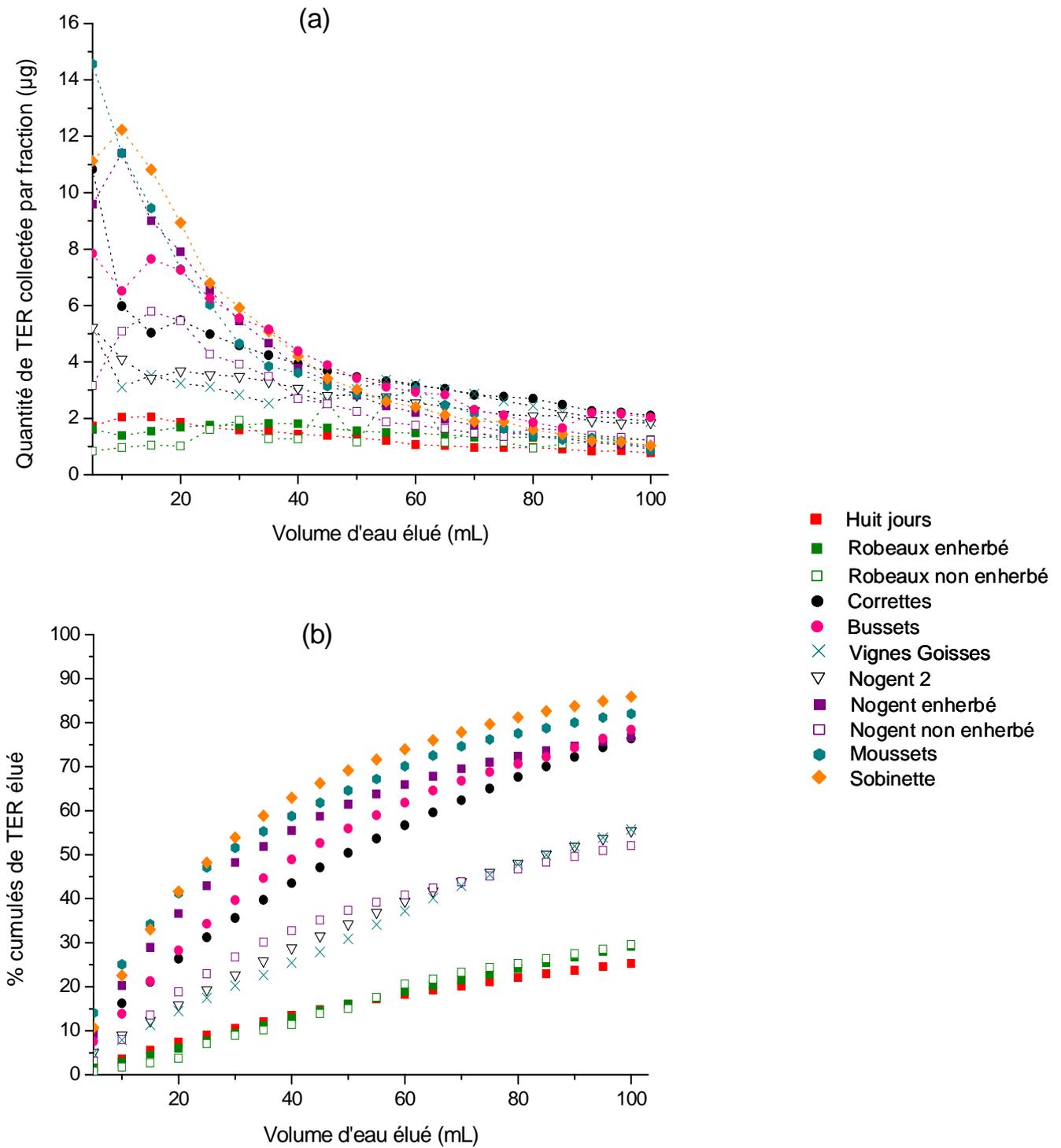


Figure 4-29. Courbes d'éluion du terbuméton (a) Quantités de terbuméton collectées dans les percolats (b) Quantités cumulées de terbuméton élué exprimées en pourcentage de la dose initiale appliquée au sol (Hauteur des colonnes = 3 cm, diamètre des colonnes = 2 cm, débit de la pompe = 0,3 mL.min⁻¹, quantité appliquée de terbuméton = 103,6 µg)

Tableau 4-11. Quantités totales lixiviées de terbuméton (exprimées en μg et en pourcentage de la quantité de terbuméton appliquée) pour une quantité appliquée de 103,6 μg

Quantités totales lixiviées de terbuméton		
Sols	μg	% de la quantité appliquée
Huit jours	26,2	25,3
Robeaux enherbé	30,1	29,1
Robeaux non enherbé	30,5	29,5
Correttes	79,0	76,3
Bussets	81,1	78,3
Vignes Goisses	57,7	55,7
Nogent 2	57,4	55,4
Nogent enherbé	79,3	76,6
Nogent non enherbé	53,9	52,1
Moussets	84,8	81,9
Sobinette	88,5	85,8

Afin d'expliquer cette variabilité des quantités lessivées de terbuméton, une analyse statistique des corrélations a été entreprise à l'aide du logiciel SigmaStat (version 3.5, Systat Software, California). Les corrélations éventuelles entre les quantités lessivées de terbuméton d'une part et les propriétés d'adsorption ($K_{d \text{ TER}}$) et physico-chimiques des sols d'autre part, ont été recherchées. Les corrélations trouvées sont données dans le tableau 4-12.

Tableau 4-12. Coefficients de corrélation de Spearman obtenus entre les quantités lessivées de terbuméton et les caractéristiques des sols (les valeurs en gras des coefficients de Spearman (r_s) indiquent que la corrélation est significative au seuil de risque de 5%, $p < 0,050$)

	% TER lessivé	
	r_s	p
K_d TER	- 0,745	0,006
MO	- 0,809	< 0,001
Calcaire	0,711	0,012
CEC	- 0,800	0,001
pH	0,928	< 0,001
Argiles* + goethite	- 0,536	0,082
Quartz	- 0,618	0,083

* Argiles minéralogiques (kaolinite + illite)

L'analyse de ces données montre que le lessivage du terbuméton est corrélé négativement à la teneur en matière organique des sols, et positivement au calcaire dans le sol. Il est donc logique que la capacité d'adsorption des sols décrite par le coefficient K_d et contrôlée par ces deux constituants (MO et calcaire), soit corrélée au transfert du terbuméton : les quantités lessivées de pesticide sont inversement corrélées à sa rétention dans les sols. Concernant le pH et la capacité d'échange cationique, présentant des corrélations significatives avec le transfert, nous considérons que ce sont des corrélations indirectes résultant des corrélations du pH avec le calcaire ($r_s = 0,837$, $p = 0,001$) et de la CEC avec le taux de MO ($r_s = 0,733$, $p = 0,003$).

Ainsi, nous retenons le K_d , les teneurs en matière organique et en calcaire comme les facteurs clefs influant sur le lessivage du terbuméton. D'une manière analogue à l'adsorption,

l'influence du ratio Rt ($Rt = \% \text{calcaire} / \% \text{MO}$) est prise en considération, puisque ces deux constituants sont aussi impliqués dans le lessivage du terbuméton. L'évolution des quantités transférées en fonction de ces différents paramètres est reportée sur la figure 4-30.

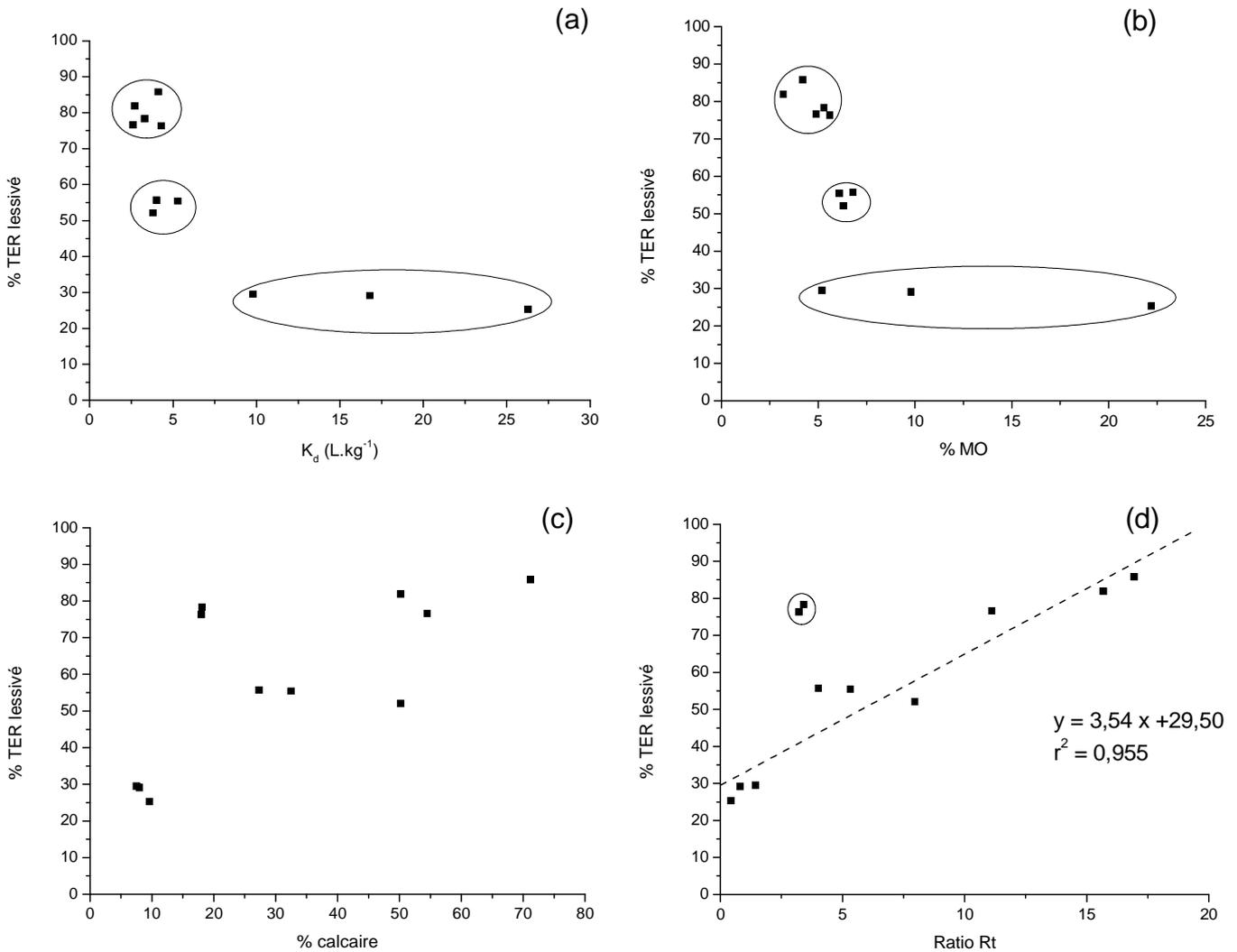


Figure 4-30. Evolution des quantités lessivées de terbuméton en fonction (a) du coefficient de distribution (K_d), (b) des teneurs en matière organique (%MO) et (c) en calcaire (% calcaire) et (d) du ratio Rt ($Rt = \% \text{calcaire} / \% \text{MO}$) dans les sols étudiés

L'examen de la figure 4-30a montre que de façon attendue, le transfert du terbuméton évolue globalement inversement à sa rétention par le sol. Trois groupes de sols peuvent être distingués selon l'importance du lessivage et du coefficient de distribution K_d :

- Les sols Huit jours, Robeaux enherbé et Robeaux non enherbé caractérisés par les capacités de rétention les plus élevées (respectivement 26,3 ; 16,8 et 9,8 L.kg⁻¹) présentent des quantités de terbuméton lessivées relativement faibles en comparaison avec les autres sols. Néanmoins, malgré leurs différentes capacités de rétention qui laissent présager des différences au niveau du transfert, les quantités éluées de TER sont similaires pour ces trois sols : entre 25 et 30% de la quantité de terbuméton appliquée sont récupérés en fin d'élution pour ces trois sols. Ce comportement peut trouver son explication dans le fait que les capacités de rétention du terbuméton (K_d) déterminées à l'équilibre sont différentes des capacités d'adsorption dans les conditions d'élution utilisées. En mode dynamique, il est fort probable que l'adsorption du terbuméton n'ait pas atteint l'équilibre. De ce fait, on peut penser qu'au niveau des colonnes, des quantités similaires de terbuméton aient été adsorbées par les sols Huit jours, Robeaux enherbé et Robeaux non enherbé, d'où un transfert comparable du pesticide dans ces sols. De nombreuses études ont en effet souligné les différences entre les capacités de rétention obtenues à l'équilibre et celles déterminées à partir d'expériences d'élution en colonnes (Elabd *et al.*, 1986 ; Lennartz, 1991 ; Altfelder *et al.*, 2001 ; Dousset *et al.*, 2007 ; Wang *et al.*, 2009).

- En revanche, le reste des sols présentant de faibles coefficients de distribution K_d du terbuméton ($2,6 \leq K_d \leq 5,3$ L.kg⁻¹) montre des taux de lessivage différents mais globalement élevés (% TER lessivé > 52%). Pour ce groupe de sols, les différences observées en terme de quantités transférées peuvent être expliquées par la teneur en MO des sols. En effet, comme le montre la figure 4-30b, pour les sols présentant un lessivage important, deux sous-groupes peuvent être distingués :

- le premier sous-groupe est représenté par les sols Correttes, Bussets, Nogent enherbé, Moussets et Sobinette qui présentent des taux de lessivage très élevés compris entre 76% et 86%. Ces sols sont les moins riches en matière organique, avec des teneurs comprises entre 3,2% et 5,6%. En particulier, les sols Moussets et Sobinette caractérisés par les quantités éluées les plus importantes parmi les onze sols étudiés

(respectivement 81,9% 85,8%) sont les plus pauvres en MO (respectivement 3,2% et 4,2%).

➤ les sols Vignes Goisses, Nogent 2 et Nogent non enherbé peuvent être classés dans un deuxième sous-groupe avec des quantités lessivées comprises entre 52 et 56% de la quantité de terbuméton initialement apportée. Ces sols ont des teneurs relativement élevées en MO ($6,1\% \leq \%MO \leq 6,8\%$). Notons que le sol Robeaux non enherbé, moins riche en MO que ces sols ($\%MO = 5,2\%$), présente pourtant un lessivage moins important du terbuméton ($\%TER \text{ lessivé} = 29,5\%$). La présence de calcaire en grandes quantités dans les sols Vignes Goisses, Nogent 2 et Nogent non enherbé aurait limité l'adsorption du TER et favorisé par conséquent son lessivage. L'examen de la figure 4-30c confirme en effet l'augmentation des quantités transférées avec l'augmentation du taux de calcaire dans les sols, vu l'effet négatif du calcaire sur la rétention. Ainsi, comme l'étude en batchs à l'équilibre, l'étude en colonne permet de mettre en évidence le rôle majeur de la MO et du calcaire dans la rétention du terbuméton.

L'influence du ratio R_t a également été examinée (Figure 4-30d). Il en ressort que le lessivage augmente de manière linéaire avec ce ratio (en excluant les deux points encerclés correspondant aux sols Correttes et Bussets). L'évolution des quantités lessivées de terbuméton en fonction du ratio R_t a été décrite en utilisant une régression linéaire ($r^2 = 0,955$), donnée par l'équation 10.

$$\% TER \text{ lessivé} = 3,54 \cdot R_t + 29,50 \quad \text{Equation 10}$$

Conrad *et al.* (2006) ont observé une corrélation négative entre la teneur en MO et le lessivage du terbuméton dans cinq sols de la région, mais n'ont toutefois pas mis en évidence une influence de la teneur en calcaire, même si les sols étudiés avaient des taux de calcaire variables, compris entre 24 et 74%. Nous avons utilisé les résultats expérimentaux de Conrad *et al.* (2006) pour tester la relation proposée entre les quantités de TER transférées et le ratio R_t (Equation 10). Dans le tableau 4-13, sont comparés les taux de lessivage obtenus expérimentalement par Conrad *et al.* (2006) et ceux calculés en utilisant l'équation 10.

Tableau 4-13. Comparaison des quantités transférées de terbuméton déterminées expérimentalement par Conrad *et al.* (2006) avec celles calculées avec l'équation 10 (% TER lessivé = 3, 54. Rt + 29,5)

	% calcaire*	% MO*	Rt	% TER lessivé mesuré*	% TER lessivé calculé**
Sol 1	73,6	3,6	20,44	90,0	101,8
Sol 2	64,8	4,2	15,42	80,0	84,0
Sol 3	57,6	5,9	9,76	68,0	64,0
Sol 4	30,4	2,8	10,85	87,0	67,9
Sol 5	24,0	3,5	6,85	92,0	53,7

*données extraites de Conrad *et al.* (2006) ; ** données calculées à partir de l'équation 10

La comparaison des quantités transférées de terbuméton déterminées expérimentalement par Conrad *et al.* (2006), avec celles calculées avec l'équation 10, montre que pour quatre des sols (sols 1, 2, 3 et 4), les taux de lessivage expérimentaux et calculés sont concordants. Cette concordance indique que le ratio calcaire/MO peut être utilisé, après validation, comme outil d'évaluation du risque de transfert des pesticides non ioniques dans les sols calcaires. Il pourrait par ailleurs servir d'outil d'aide à la décision pour les collectivités, les distributeurs, les gestionnaires et les agences de traitement de l'eau.

7.2. Lessivage de l'isoproturon

L'étude du lessivage de l'isoproturon a été effectuée dans les mêmes conditions expérimentales que le terbuméton, si ce n'est que la quantité d'isoproturon initialement appliquée est égale à 37,6 µg (0,913 mL d'une solution aqueuse d'IPU à 2.10^{-4} mol.L⁻¹). Ramenée à la surface des colonnes, cette quantité correspond à la dose d'isoproturon préconisée au champ (1,2 kg.ha⁻¹, Journal officiel de la République française, 2004). Les courbes d'élution obtenues et les quantités d'isoproturon lessivées sont reportées respectivement sur la figure 4-31 et dans le tableau 4-13.

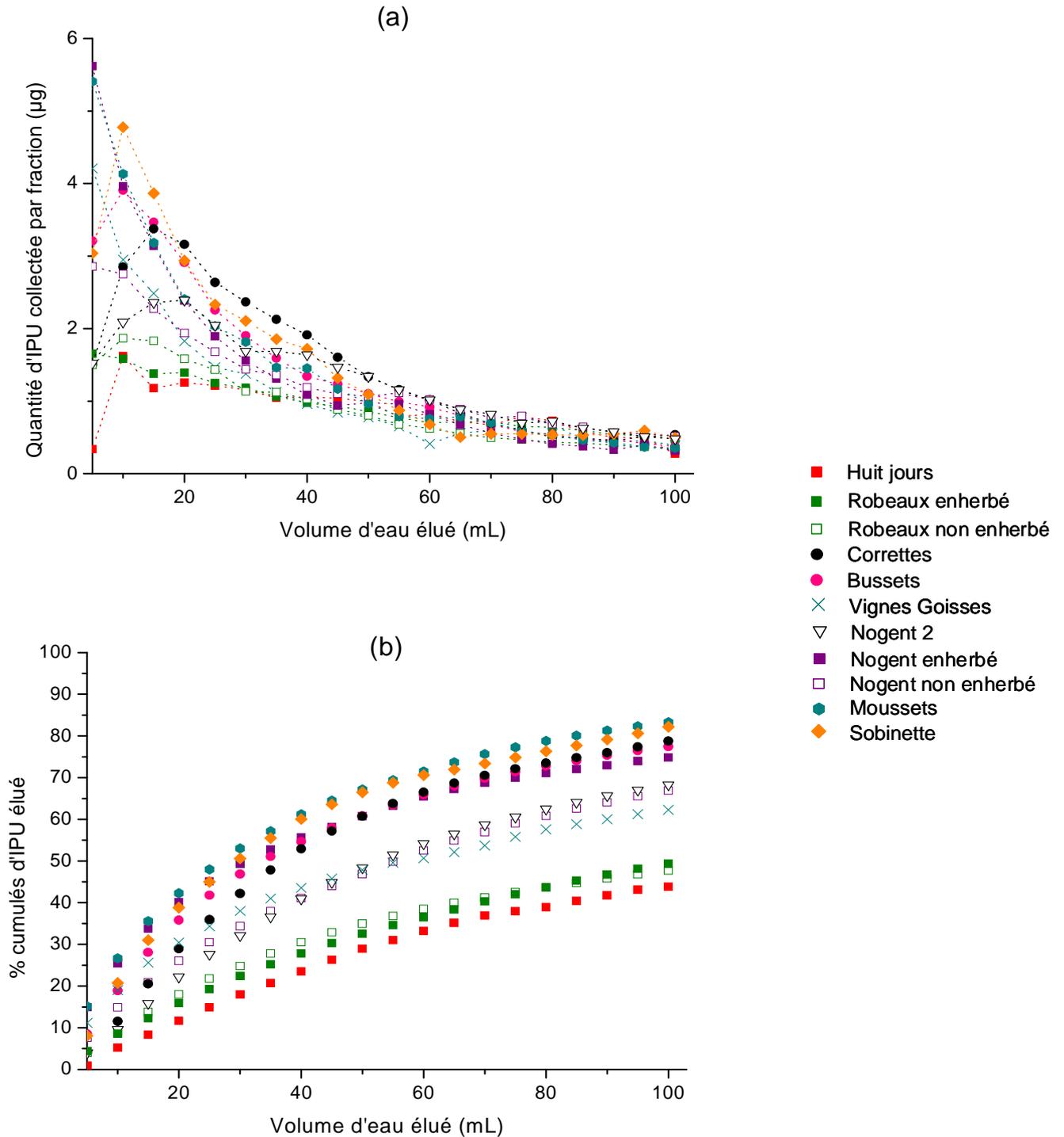


Figure 4-31. Courbes d'éluion de l'isoproturon (a) Quantités d'isoproturon collectées dans les percolats (b) Quantités cumulées d'isoproturon élué exprimées en pourcentage de la dose initiale appliquée au sol (Hauteur des colonnes = 3 cm, diamètre des colonnes = 2 cm, débit de la pompe = 0,3 mL.min⁻¹, quantité appliquée d'isoproturon = 37,6 µg)

Tableau 4-14. Quantités totales lixiviées d'isoproturon (exprimées en μg et en pourcentage de la quantité d'isoproturon appliquée) pour une quantité appliquée de 37,6 μg

Quantités totales lixiviées d'isoproturon		
Sols	μg	% de la quantité appliquée
Huit jours	16,4	43,8
Robeaux enherbé	18,5	49,3
Robeaux non enherbé	17,9	47,7
Correttes	29,6	78,7
Bussets	29,1	77,4
Vignes Goisses	23,3	62,2
Nogent 2	25,6	68,3
Nogent enherbé	28,1	74,8
Nogent non enherbé	25,1	66,8
Moussets	31,3	83,3
Sobinette	30,8	82,1

La comparaison des courbes d'élution de l'isoproturon permet de retrouver les mêmes groupes de sol, déjà identifiés dans le cas du terbuméton, selon l'importance du lessivage, à savoir :

- les sols Huit jours, Robeaux enherbé et Robeaux non enherbé, pour lesquels près de la moitié de la quantité d'isoproturon appliquée est lessivée.
- les sols Correttes, Bussets, Nogent enherbé, Moussets et Sobinette présentent des taux de lessivage compris entre 74,8% et 83,3%.
- Les trois autres sols présentent des quantités lessivées intermédiaires comprises entre 62,2 et 68,3% de l'apport initial d'isoproturon

La concordance entre les groupes de sols identifiés selon l'importance du lessivage dans le cas du terbuméton et de l'isoproturon, suggère que le transfert des deux pesticides est gouverné par les mêmes facteurs dans les sols. Cependant, il est difficile de comparer quantitativement le lessivage de ces pesticides, puisque les doses de terbuméton et d'isoproturon initialement apportées au niveau des colonnes sont différentes.

Comme dans le cas du terbuméton, une analyse statistique des corrélations a été réalisée. Elle a conduit aux corrélations énoncées dans le tableau 4-15.

Tableau 4-15. Coefficients de corrélation de Spearman obtenus entre les quantités lessivées de l'isoproturon et les caractéristiques des sols (les valeurs en gras des coefficients de Spearman (r_s) indiquent que la corrélation est significative au seuil de risque de 5%, $p < 0,050$)

	% IPU lessivé	
	r_s	p
K_d IPU	- 0,836	< 0,001
MO	- 0,755	0,005
Calcaire	0,665	0,023
CEC	- 0,845	< 0,001
pH	0,872	< 0,001
Argiles*+ goethite	- 0,509	0,102
Quartz	- 0,591	0,051

* Argiles minéralogiques (kaolinite + illite)

Ces résultats confirment les corrélations déjà obtenues dans le cas du terbuméton. La présence de matière organique dans le sol est un facteur qui limite le lessivage de

l'isoproturon ($r_s = -0,755$; $p = 0,005$) alors que le calcaire le favorise ($r_s = 0,665$; $p = 0,023$). Les quantités lessivées d'isoproturon sont corrélées négativement à la rétention (K_d).

D'une manière analogue au terbuméton, l'évolution des quantités lessivées d'isoproturon est tracée en fonction des paramètres K_d IPU, %MO, %calcaire et ratio Rt (Figure 4-32).

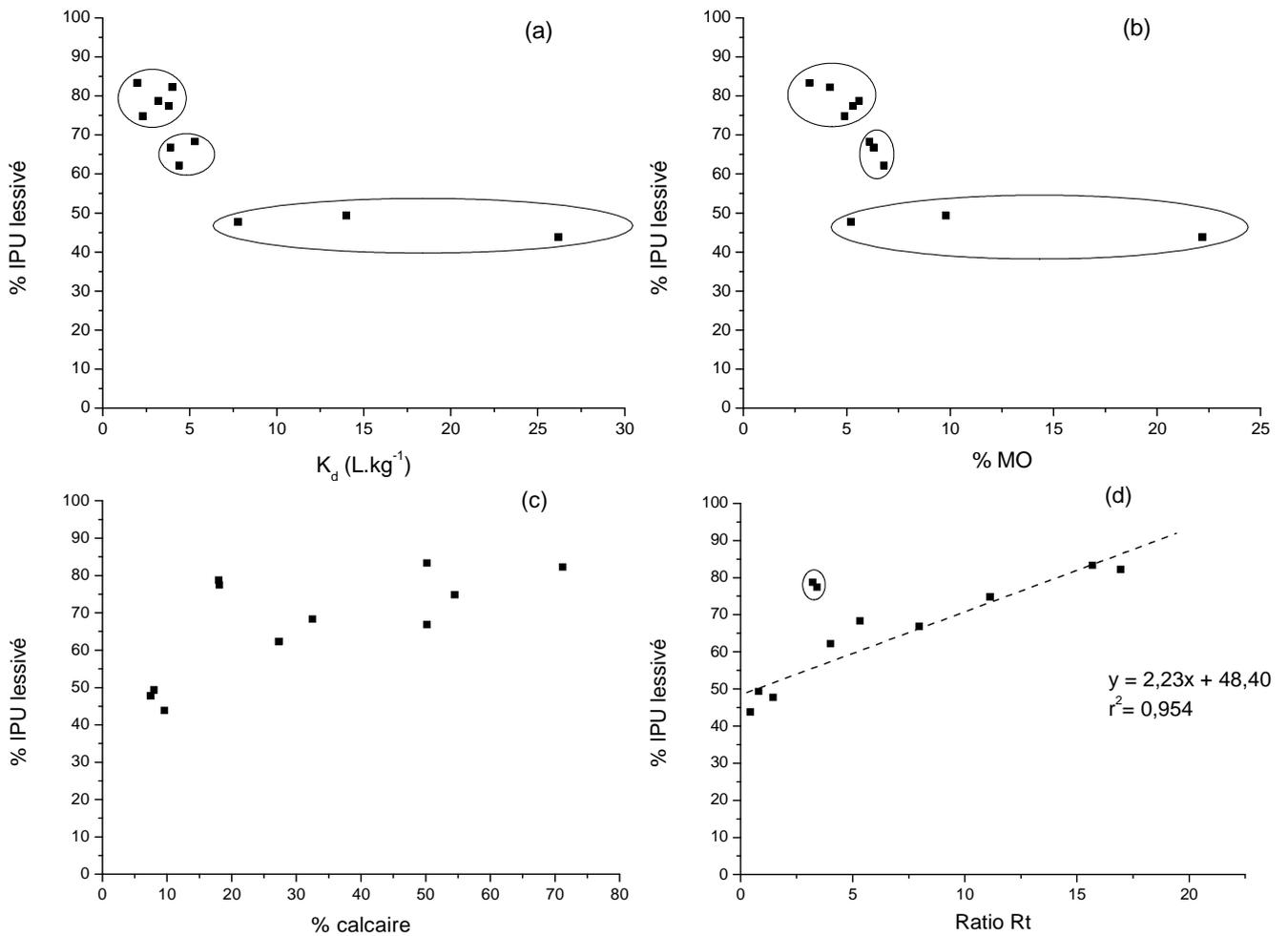


Figure 4-32. Evolution des quantités lessivées d'isoproturon en fonction (a) du coefficient de distribution (K_d), (b) des teneurs en matière organique (%MO) et (c) en calcaire (% calcaire) et (d) du ratio Rt ($Rt = \% \text{calcaire} / \% \text{MO}$) dans les sols étudiés

L'analyse de la figure 4-32a montre une diminution du lessivage de l'isoproturon quand sa rétention augmente. Trois groupes de sols peuvent être distingués en fonction des quantités d'isoproturon transférées et du K_d :

- Les sols Huit jours, Robeaux enherbé et Robeaux non enherbé caractérisés par les capacités de rétention les plus élevées ($7,8 \leq K_d \leq 26,2 \text{ L.kg}^{-1}$) présentent un transfert d'isoproturon relativement faible avec des taux de lessivage comparables de l'ordre de 50%.

- Les huit autres sols retenant faiblement l'isoproturon ($2,0 \leq K_d \leq 5,3 \text{ L.kg}^{-1}$), présentent des taux de lessivage plus importants ($62,2 \leq \% \text{ IPU lessivé} \leq 83,3\%$). Au sein de ce groupe, une subdivision des sols peut être faite en fonction des taux de lessivage et de la teneur des sols en MO (Figure 4-32b). On distingue deux sous-groupes :

- Les sols Vignes Goisses, Nogent 2 et Nogent non enherbé contenant des taux relativement élevés de MO ($6,1\% \leq \% \text{ MO} \leq 6,8\%$) présentent des taux de lessivage de l'ordre de 62-68%.

- En revanche, les sols Correttes, Bussets, Nogent enherbé, Moussets et Sobinette, moins riches en MO ($3,2\% \leq \% \text{ MO} \leq 5,6\%$), montrent un transfert plus important de l'isoproturon ($74,8 \leq \% \text{ IPU lessivé} \leq 83,3\%$).

Comme avec le terbuméton, la figure 4-32c montre que plus les sols sont riches en calcaire, plus le potentiel de lessivage de l'isoproturon est important. De même, les quantités élues d'IPU augmentent d'une façon linéaire avec le ratio R_t dans les sols étudiés (en excluant les deux points encadrés correspondant aux sols Correttes et Bussets). Comme dans le cas du terbuméton, l'évolution des quantités d'isoproturon transférées en fonction du ratio R_t a été ajustée par la régression linéaire suivante ($r^2 = 0,954$) :

$$\% \text{ IPU lessivé} = 2,23 \cdot R_t + 48,40 \qquad \text{Equation 11}$$

Ainsi, à nouveau, se confirme l'implication de la MO et du calcaire dans la détermination du lessivage de l'isoproturon.

7.3. Confrontation des données des études en batchs et en colonnes

La comparaison des résultats des expériences d'élution et de l'étude de l'adsorption du terbuméton et de l'isoproturon à l'équilibre fait ressortir plusieurs points de différence :

- Les coefficients de distribution K_d déterminés à l'équilibre pour les sols Huit jours, Robeaux enherbé et Robeaux non enherbé ont mis en évidence des capacités d'adsorption du terbuméton et de l'isoproturon relativement élevées mais différentes pour ces trois sols. Ce résultat laissait attendre des potentiels de transfert des pesticides tout aussi différents. Cependant, l'étude en colonne a montré des quantités lessivées certes faibles mais similaires dans ces sols.

- Dans le même sens, nous avons montré que le coefficient de distribution K_d diminue au fur et à mesure que le ratio calcaire/MO augmente dans les sols et qu'à partir d'une valeur de ce ratio d'environ 3, le K_d évolue très peu. Cette évolution suggère que le risque de transfert du terbuméton et de l'isoproturon devient important mais reste toutefois similaire pour tous les sols présentant un ratio R_t supérieur à 3. Cette hypothèse a été contredite par l'étude du lessivage en colonne. En effet, les quantités transférées de l'un et de l'autre des pesticides étudiés augmentent de manière presque linéaire avec le ratio R_t et continuent à augmenter même quand le ratio dépasse la valeur « critique » de 3.

- L'étude de la désorption a révélé que les sols présentant les capacités de rétention les plus élevées sont caractérisés par une importante réversibilité de l'adsorption (quantités désorbées importantes). Ce comportement suggère que dans ces sols (Huit jours, Robeaux enherbé et Robeaux non enherbé), le terbuméton et l'isoproturon, désorbés avec plus de facilité, seraient plus disponibles au lessivage. L'étude en colonne a montré qu'au contraire, les taux de lessivage des deux molécules sont les plus bas dans ces trois sols.

La confrontation des données d'adsorption-désorption en batchs et de l'étude du lessivage en colonne de sol souligne clairement que même si les capacités d'adsorption et de désorption des sols ont été estimées avec précision, et ont aidé à la compréhension du comportement du terbuméton et de l'isoproturon dans les sols, l'usage de ces données s'est avéré insuffisant pour la prédiction du lessivage des pesticides étudiés. Même si ces deux approches (batchs et colonnes) aboutissent à des conclusions parfois différentes quant à la

mobilité des pesticides, elles se complètent et contribuent à une meilleure estimation du risque de transfert des produits phytosanitaires dans les sols.

8. Influence des cations Ca^{2+} et K^+ en solution sur l'adsorption du terbuméton et de l'isoproturon

La matrice solide du sol n'est pas l'unique phase qui conditionne la rétention des produits phytosanitaires dans les sols. La composition de la solution du sol est également susceptible d'influencer les processus de rétention. Dans les sols cultivés, les pratiques culturales telles que l'irrigation, le chaulage, la fertilisation ou l'apport d'amendements organiques peuvent occasionner de considérables variations de la composition de la solution du sol, notamment la nature des cations échangeables et la force ionique.

Dans ce travail, nous nous sommes proposés d'étudier l'influence de deux cations présents en solution : le Ca^{2+} et le K^+ sur l'adsorption du terbuméton et de l'isoproturon. Le choix du cation Ca^{2+} se justifie par sa présence en solution du sol suite à la dissolution des carbonates de calcium. De plus, une forte proportion des cations échangeables au niveau de la capacité d'échange cationique des sols (CEC) est représentée par le calcium. Ce dernier est continuellement remobilisé vers la solution du sol quand il s'échange avec d'autres cations. L'étude de l'influence du cation K^+ a été entreprise afin de répondre aux interrogations concernant l'effet des fertilisants potassiques sur la rétention des produits phytosanitaires.

Quatre sols ont été choisis pour cette étude : Huit jours, Robeaux enherbé, Vignes Goisses et Nogent enherbé. Les deux premiers sols sont peu calcaires (respectivement 9,6 et 8%) mais riches en MO (22,2 et 9,8% respectivement). Le sol Vignes Goisses présente des teneurs moyennes en calcaire (27,3%) et en MO (6,8%). Le sol Nogent enherbé est fortement calcaire (54,4%) et est le moins riche en MO parmi ces sols (4,9%).

L'adsorption du terbuméton et de l'isoproturon a été réalisée en présence des cations Ca^{2+} ou K^+ à deux concentrations : 10^{-2} et 10^{-1} mol.L⁻¹. La concentration introduite de pesticide est dans les deux cas égale à 10^{-5} mol.L⁻¹. On parlera de systèmes ternaires sol-pesticide-cation. Deux modes d'apport du cation ont été étudiés. Dans une première série d'expériences, le cation (calcium ou potassium) est ajouté en même temps que le pesticide (apport simultané). En revanche, dans une deuxième série d'expériences, l'hydratation du sol

est réalisée en présence des cations Ca^{2+} ou K^+ en solution avant l'introduction du pesticide (apport successif). Les concentrations de pesticide et de cations résiduelles en solution sont dosées au bout de 72 heures de contact sol-pesticide, temps suffisamment long pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

8.1. Influence des cations Ca^{2+} en solution sur l'adsorption du terbuméton et de l'isoproturon

8.1.1. Influence des cations Ca^{2+} en solution sur l'adsorption du terbuméton

Les quantités de terbuméton adsorbées en présence des cations Ca^{2+} sont comparées à celles obtenues dans l'eau distillée (Figure 4-33).

L'analyse de cette figure montre clairement que la présence d'ions Ca^{2+} à la concentration $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ne modifie pas les quantités fixées de terbuméton sur les quatre sols étudiés. De même, l'augmentation de la concentration de Ca^{2+} à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ reste sans effet sur la rétention sauf pour le sol Huit jours. Ce dernier qui retient 60% du TER initialement introduit en milieu eau distillée voit sa rétention significativement chuter à 40% en présence de Ca^{2+} à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Notons également que le mode d'apport du Ca^{2+} (simultané ou successif) n'a pas d'effet sur l'adsorption du TER pour l'ensemble des sols.

Par ailleurs, l'analyse par ICP-AES des filtrats réalisée à l'issue de l'adsorption du terbuméton indique que la quantité de Ca^{2+} présente en solution n'est pas modifiée par rapport à la quantité initialement introduite (10^{-2} ou $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) dans les différents systèmes étudiés. Les cations Ca^{2+} ne sont donc pas retenus à la surface des sols étudiés.

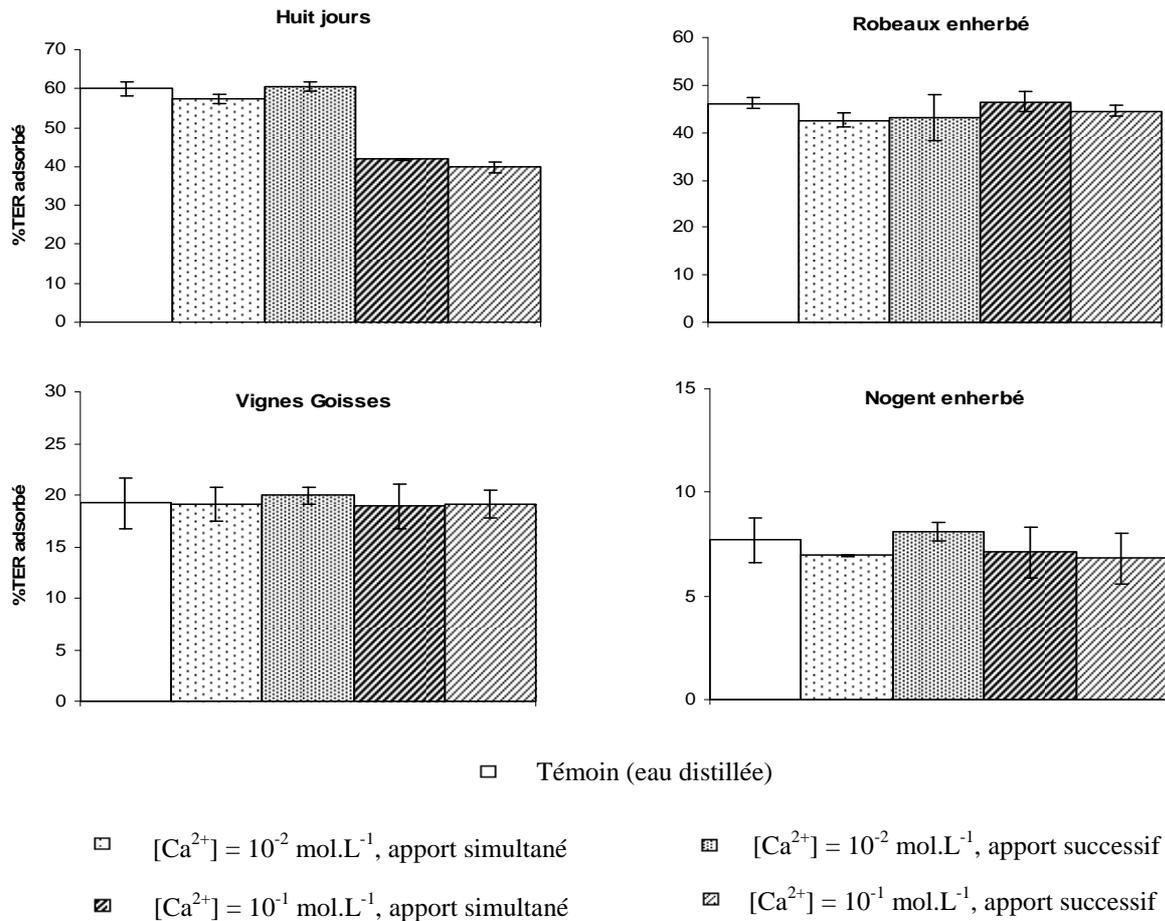


Figure 4-33. Adsorption du terbuthionin pour les systèmes binaires sol-TER, les systèmes ternaires simultanés sol-TER- Ca^{2+} et les systèmes ternaires successifs sol-TER- Ca^{2+} sur les sols Huit jours, Robeaux enherbé, Vignes Goisses et Nogent enherbé ($T = 20$ °C, $[TER] = 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$, charge solide = 40 g.L $^{-1}$, pH naturel du sol)

8.1.2. Influence des cations Ca^{2+} en solution sur l'adsorption de l'isoproturon

Les résultats reportés sur la figure 4-34 sont identiques à ceux obtenus pour le terbuthionin. En effet, le cation Ca^{2+} n'a d'influence que sur l'adsorption du sol Huit jours, lorsqu'il est apporté à la concentration 0,1 mol.L $^{-1}$. Les cations Ca^{2+} engendrent dans ce cas une réduction de 45% des quantités d'IPU adsorbées, en comparaison avec le témoin n'ayant pas reçu d'apport de calcium. Par ailleurs, que le cation soit ajouté avant l'IPU ou simultanément n'a pas d'influence sur la rétention de l'isoproturon. Enfin, aucune rétention de Ca^{2+} sur les sols n'a été mise en évidence.

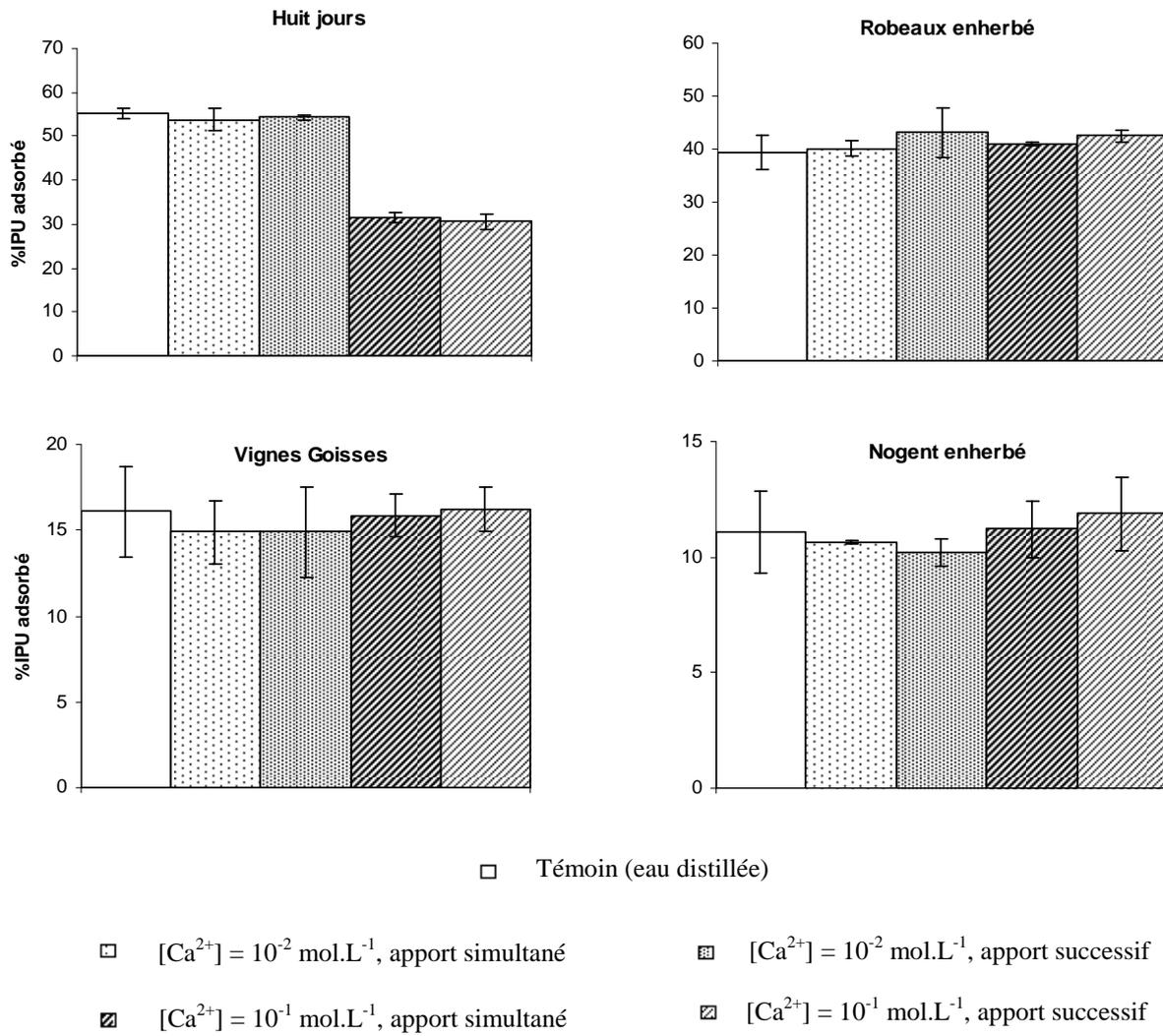


Figure 4-34. Adsorption de l'isoproturon pour les systèmes binaires sol-IPU, les systèmes ternaires simultanés sol-IPU-Ca²⁺ et les systèmes ternaires successifs sol-IPU-Ca²⁺ sur les sols Huit jours, Robeaux enherbé, Vignes Goisses et Nogent enherbé (T= 20 °C, [IPU] = 10⁻⁵ mol.L⁻¹, charge solide = 40 g.L⁻¹, pH naturel du sol)

8.2. Influence des cations K^+ en solution sur l'adsorption du terbuméton et de l'isoproturon

8.2.1. Influence des cations K^+ en solution sur l'adsorption du terbuméton

Les taux d'adsorption du terbuméton en présence des cations K^+ sont reportés sur la figure 4-35 où ils sont comparés aux résultats obtenus dans l'eau sans apport d'ions K^+ .

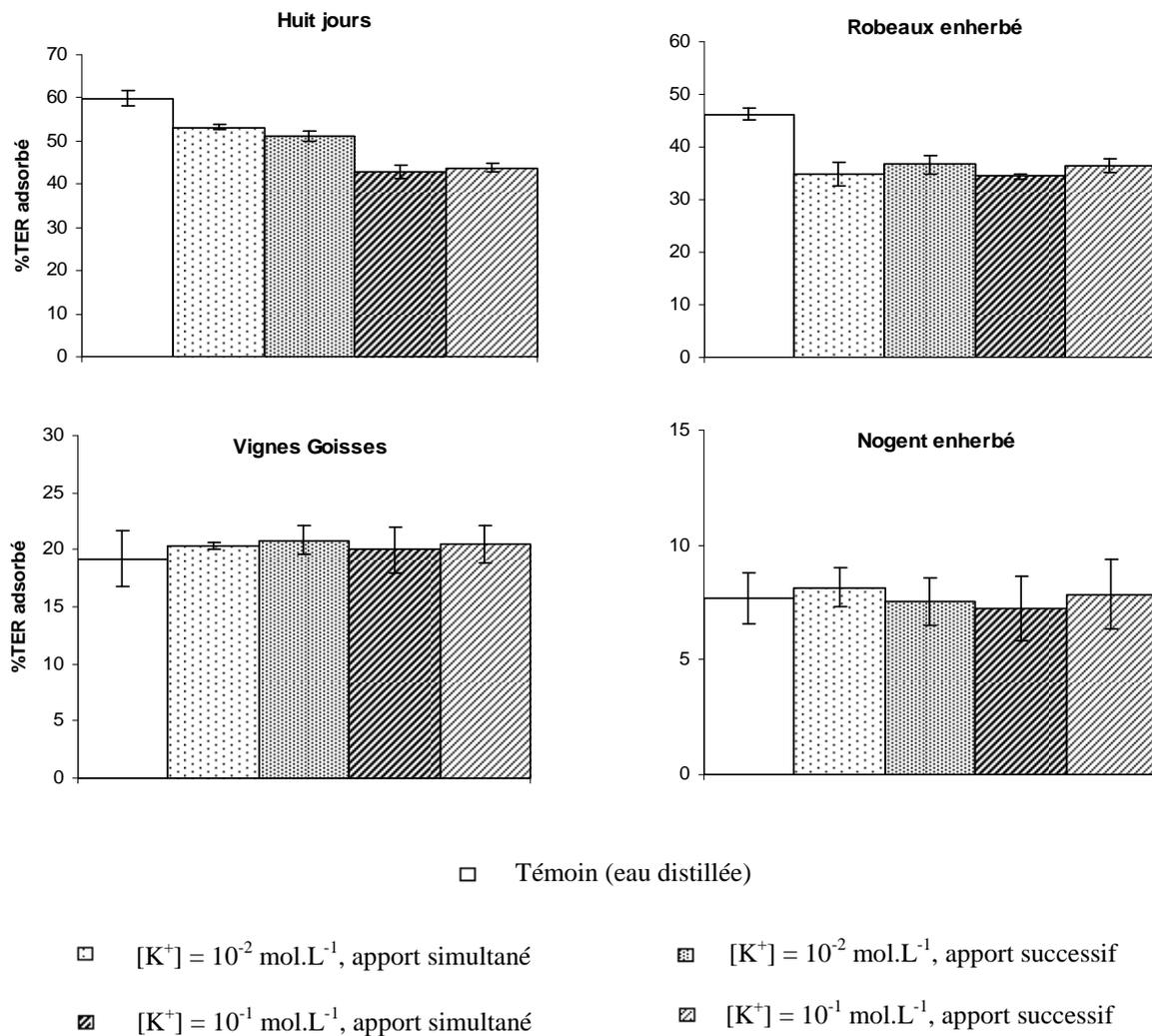


Figure 4-35. Adsorption du terbuméton pour les systèmes binaires sol-TER, les systèmes ternaires simultanés sol-TER- K^+ et les systèmes ternaires successifs sol-TER- K^+ sur les sols Huit jours, Robeaux enherbé, Vignes Goisses et Nogent enherbé ($T = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{TER}] = 10^{-5}\text{ mol.L}^{-1}$, charge solide = 40 g.L^{-1} , pH naturel du sol)

L'analyse de ces données fait ressortir différents comportements des sols étudiés.

- Les cations potassium n'influencent pas l'adsorption du terbuméton sur les sols Vignes Goisses et Nogent enherbé, les quantités adsorbées restant inchangées suite à l'ajout de K^+ et ce quelque soit la concentration introduite et le mode d'apport (simultané ou successif). Par ailleurs, aucune diminution de la concentration des ions K^+ en solution n'a été mesurée par ICP-AES au cours des expériences de sorption, indiquant leur non-rétention sur ces sols, aussi bien à la concentration 10^{-2} mol.L⁻¹ qu'à la concentration 10^{-1} mol.L⁻¹.

- En revanche, une influence des cations K^+ sur l'adsorption du terbuméton est observée pour le sol Robeaux enherbé : la présence des ions K^+ engendre une diminution des quantités de TER adsorbées sur ce sol par rapport au témoin (dans l'eau distillée). Le sol Robeaux enherbé qui retient 46% de la quantité de TER introduite en l'absence d'ions K^+ n'en fixe que 35% en moyenne en présence de potassium, indifféremment de la concentration introduite de ces cations et de leur mode d'apport.

- La présence des cations K^+ en solution diminue également la capacité d'adsorption du sol Huit jours vis-à-vis du terbuméton. En l'absence de ces ions, ce sol retient 60% du TER initialement introduit. Quand le potassium est présent dans le milieu à la concentration 10^{-2} mol.L⁻¹, le sol Huit jours retient près de 52% du TER apporté, soit une diminution de 13%. Cette diminution est nettement plus marquée à la concentration 10^{-1} mol.L⁻¹ puisque la quantité adsorbée de TER passe à 43%, soit une réduction de 28%. L'adsorption n'est pas influencée par le mode d'apport du potassium (simultané ou successif).

Parallèlement, les mesures par ICP-AES de la concentration résiduelle en ions K^+ a mis en évidence une rétention de ce cation sur les sols Huit jours et Robeaux enherbé de l'ordre de 12% de la concentration introduite de K^+ (10^{-2} mol.L⁻¹ et 10^{-1} mol.L⁻¹ à la fois en modes simultané et successif).

8.2.2. Influence des cations K^+ en solution sur l'adsorption de l'isoproturon

Les résultats obtenus pour l'étude de l'isoproturon sont reportés sur la figure 4-36.

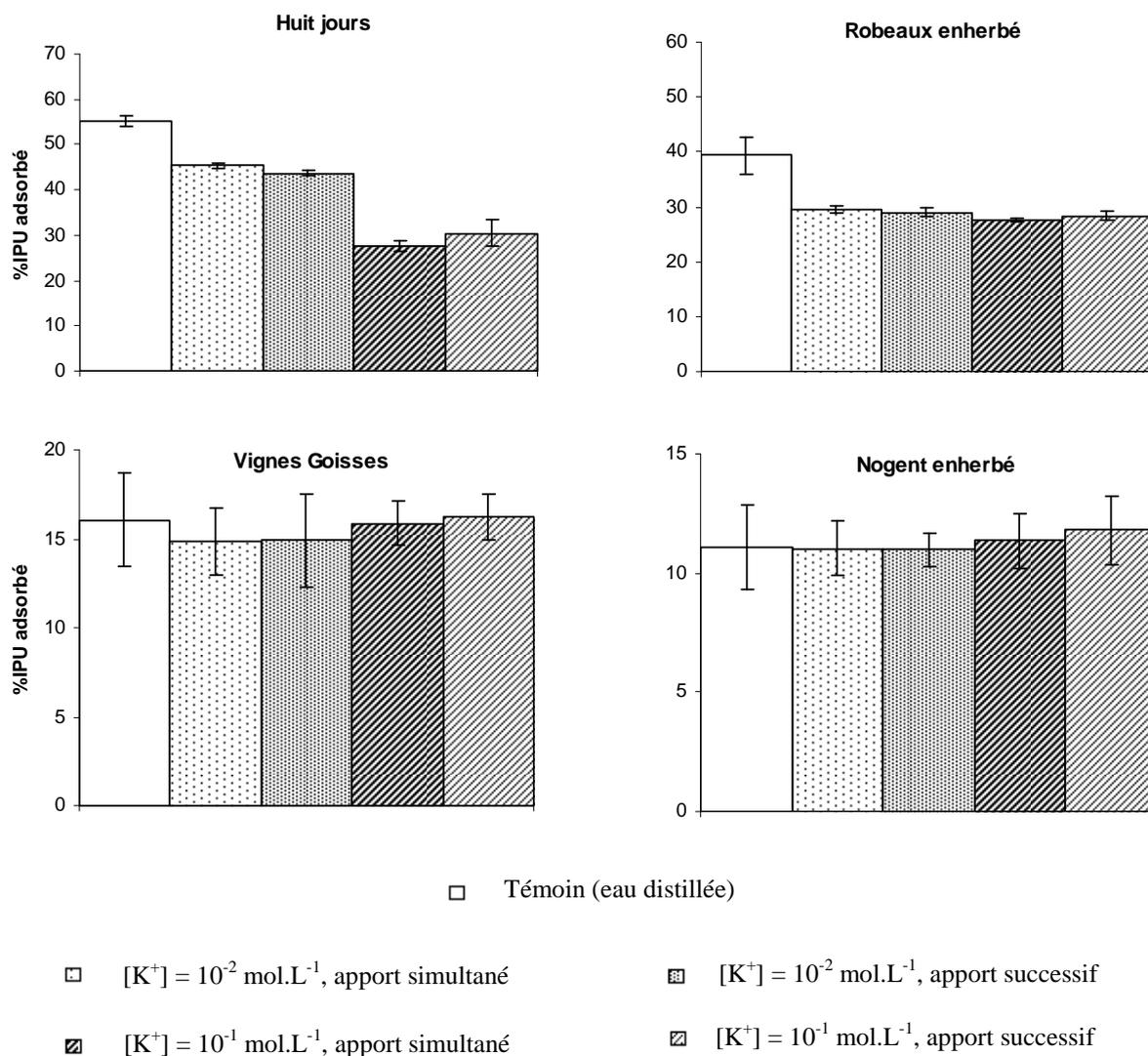


Figure 4-36. Adsorption de l'isoproturon pour les systèmes binaires sol-IPU, les systèmes ternaires simultanés sol-IPU- K^+ et les systèmes ternaires successifs sol-IPU- K^+ sur les sols Huit jours, Robeaux enherbé, Vignes Goisses et Nogent enherbé ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{IPU}] = 10^{-5}\text{ mol.L}^{-1}$, charge solide = 40 g.L^{-1} , pH naturel du sol)

Les tendances observées concernant l'effet du potassium sur l'adsorption du terbuméton se confirment avec l'isoproturon. En effet, aucune différence significative entre les quantités d'IPU retenues en présence et en absence de K^+ n'est constatée pour les sols Vignes Goisses et Nogent enherbé. Sur ces deux sols, aucune rétention des ions K^+ en solution n'a été déterminée par ICP-AES pour les deux concentrations étudiées.

En revanche, l'apport de potassium conduit à une diminution des quantités d'isoproturon adsorbées par les sols Huit jours et Robeaux enherbé. Les pourcentages d'herbicide fixés sur le sol Huit jours passent de 55% en absence de potassium à 44% et 30% respectivement aux concentrations 10^{-2} mol.L⁻¹ et 10^{-1} mol.L⁻¹. Par ailleurs, 12% de la quantité de potassium introduite a été fixée sur ce sol (pour les deux concentrations). Pour le sol Robeaux enherbé, les quantités adsorbées sont réduites de 25% en présence de K^+ : elles passent de 40% en l'absence de potassium à 30% suite à l'introduction de ces cations, et ce aussi bien pour la concentration 10^{-2} mol.L⁻¹ que pour la concentration 10^{-1} mol.L⁻¹ du potassium apporté. Ce sol a également fixé 12% du K^+ introduit (pour les deux concentrations).

On ne note toutefois pas de différence significative entre les quantités adsorbées en mode simultané et en mode successif pour les quatre sols étudiés et les deux concentrations de K^+ testées. Le mode d'apport de ce cation n'a donc pas d'influence sur la rétention de l'isoproturon.

8.3. Discussion des résultats

L'ensemble des résultats obtenus concernant l'effet des cations Ca^{2+} et K^+ sur la rétention du terbuméton et de l'isoproturon sont récapitulés dans le tableau 4-16.

Tableau 4-16. Influence des cations Ca^{2+} et K^+ sur la rétention du terbuméton et de l'isoproturon (les chiffres en gras indiquent la diminution des quantités de pesticide adsorbées par rapport au témoin dans l'eau distillée sans apport de cations Ca^{2+} ou K^+)

Sols	Concentration (mol.L ⁻¹)	Ca^{2+}		
		Rétention du TER	Rétention de l'IPU	Rétention du Ca^{2+}
Huit jours	10 ⁻²	pas d'effet	pas d'effet	Pas de rétention
	10 ⁻¹	-33%	-45%	
Robeaux enherbé	10 ⁻²	pas d'effet	pas d'effet	
	10 ⁻¹	pas d'effet	pas d'effet	
Vignes Goisses	10 ⁻²	pas d'effet	pas d'effet	
	10 ⁻¹	pas d'effet	pas d'effet	
Nogent enherbé	10 ⁻²	pas d'effet	pas d'effet	
	10 ⁻¹	pas d'effet	pas d'effet	
	Concentration (mol.L ⁻¹)	K^+		
		Rétention du TER	Rétention de l'IPU	Rétention du K^+ ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)
Huit jours	10 ⁻²	-13%	-18%	30
	10 ⁻¹	-28%	-45%	300
Robeaux enherbé	10 ⁻²	-24%	-25%	30
	10 ⁻¹	-24%	-25%	300
Vignes Goisses	10 ⁻²	pas d'effet	pas d'effet	Pas de rétention
	10 ⁻¹	pas d'effet	pas d'effet	
Nogent enherbé	10 ⁻²	pas d'effet	pas d'effet	
	10 ⁻¹	pas d'effet	pas d'effet	

Ces données indiquent que le cation Ca^{2+} à la concentration $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ n'a pas d'influence sur la rétention du terbuméton et de l'isoproturon. Ces résultats sont conformes aux recommandations de l'Organisation de Coopération et de Développement Economiques qui prescrit l'utilisation de CaCl_2 $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ comme sel de fond dans les expériences d'adsorption (OCDE, 2000). Par ailleurs, nos résultats sont en accord avec ceux de Spark et Swift (2002) qui ont montré que la présence de cations Ca^{2+} en solution, aux concentrations 5.10^{-3} et $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, n'affecte pas l'adsorption de l'atrazine et de l'isoproturon.

Par contre, les cations Ca^{2+} introduits à la concentration $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ conduisent à une baisse significative de l'adsorption des deux pesticides étudiés mais uniquement pour le sol Huit jours. Une explication possible de la diminution des quantités adsorbées est que la présence des cations Ca^{2+} à cette concentration est responsable de l'agrégation des particules colloïdales du sol, rendant une partie des sites d'adsorption moins accessibles aux pesticides. En effet, de nombreux travaux ont mis en évidence l'implication du calcium dans les phénomènes de floculation se produisant au sein du sol. Les cations Ca^{2+} peuvent provoquer l'agrégation de deux façons :

- Ils forment des ponts cationiques entre les colloïdes du sol (MO et argiles) généralement chargés négativement (Hong et Elimelech, 1997 ; Benincasa *et al.*, 2002 ; Liang *et al.*, 2008). Néanmoins, aucune rétention du calcium n'a été mise en évidence pour le sol Huit jours. La quantité de cations Ca^{2+} impliquée dans l'agrégation est probablement très faible par rapport à la concentration de calcium introduite ($10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) rendant la différence difficilement détectable par ICP-AES.

- Ils provoquent, à force ionique élevée, la compression de la couche diffuse à l'interface sol/eau, et par conséquent la réduction des répulsions électrostatiques entre les particules colloïdales du sol (Hong et Elimelech, 1997 ; Zhang *et al.*, 2009). Dans ce sens, des études ont montré qu'une force ionique élevée peut induire la condensation de la MO du sol (Ghosh et Schnitzer, 1980 ; Murphy *et al.*, 1994).

Notons également que la baisse des quantités adsorbées est plus marquée pour l'isoproturon (-45%) que pour le terbuméton (-33%) en présence des cations Ca^{2+} à la concentration $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. La rétention de ces deux molécules mettant probablement en jeu des interactions essentiellement électrostatiques avec le sol, il est nécessaire de préciser la

nature exacte de ces interactions. Des techniques spectroscopiques telles que l'infrarouge (IR) et la résonnance magnétique nucléaire (RMN) pourraient être utilisées en perspectives de ce travail.

Le cation K^+ a quant à lui un effet plus marqué puisqu'il affecte négativement l'adsorption des deux pesticides étudiés et ce dès la plus faible concentration. Ce comportement n'est toutefois observé que pour les sols Huit jours et Robeaux enherbé. Contrairement au cas du calcium, une baisse de la rétention est constatée même à la concentration de 10^{-2} mol.L⁻¹ du KCl (Tableau 4-16). A cette concentration, il y a une diminution du même ordre de grandeur de l'adsorption du TER (-13%) et de l'IPU (-18%) pour le sol Huit jours. Cette baisse est plus prononcée quand on augmente la concentration des cations K^+ à 10^{-1} mol.L⁻¹. De plus, on constate, comme dans le cas des cations Ca^{2+} , une baisse de la rétention plus importante pour l'isoproturon que pour le terbuméton. Parallèlement à cette baisse des quantités adsorbées de pesticides, on note un accroissement de la rétention des cations K^+ par le sol Huit jours avec l'augmentation de la concentration de potassium introduit en solution. Ces résultats suggèrent une modification des propriétés du sol (notamment la charge de surface) quand le potassium est fixé par le sol. Il s'en suit une modification des interactions sol-pesticides, qui se traduit dans ce cas par une baisse de la rétention des pesticides étudiés. L'hypothèse d'une agrégation des particules du sol provoquée par la présence de K^+ dans le milieu reste également valable.

Dans le cas du sol Robeaux enherbé, une diminution de la rétention de 25% est occasionnée par les cations K^+ aussi bien à la concentration 10^{-2} mol.L⁻¹ qu'à la concentration 10^{-1} mol.L⁻¹. Cependant, l'augmentation de la concentration du potassium n'engendre pas une diminution plus importante de l'adsorption des pesticides comme observée avec le sol Huit jours. Il est difficile d'interpréter les résultats obtenus pour le sol Robeaux enherbé pour lequel la quantité de potassium fixé augmente pourtant avec la concentration de K^+ initialement introduit.

Soulignons finalement que la rétention du potassium par les sols Huit jours et Robeaux enherbé peut être corrélée à leurs capacités d'échange cationique, les plus élevées parmi les quatre sols étudiés (49,4 méq/100g pour Huit jours et 33,0 méq/100g pour Robeaux enherbé).

Deux tendances principales se dégagent de la littérature concernant l'influence d'électrolytes sur la rétention des pesticides non ioniques (ou non chargés au pH de l'étude). L'utilisation d'électrolytes (i) n'affecte pas l'adsorption du pesticide (De Jonge et De Jonge, 1999 ; Spark et Swift, 2002), (ii) engendre une augmentation de l'adsorption (Alva et Singh, 1991 ; Urena-Amate *et al.*, 2005). L'augmentation de l'adsorption des molécules organiques est souvent expliquée par une diminution de la solubilité du pesticide en présence des solutions de CaCl_2 ou de KCl par exemple. La diminution de la solubilité est attribuée à l'effet de sel (« salting out effect »). Les ions apportés par les électrolytes attirent vers eux les molécules d'eau, réduisant ainsi la quantité d'eau disponible pour la solvataion des molécules de pesticide (Hurle et Freed, 1972). Turner et Rawling (2001) ont indiqué que l'effet de sel n'est pas l'unique mécanisme responsable de l'accroissement de la rétention des polluants organiques neutres. Ils suggèrent un renforcement du caractère hydrophobe de la matière organique en présence d'électrolytes, ce qui favorise la rétention des pesticides *via* des interactions hydrophobes (Turner et Rawling, 2001).

Nos résultats sont différents de ceux de la littérature. Seuls les sols à forte teneur en MO nous ont permis de mettre en évidence l'influence négative des cations K^+ et Ca^{2+} sur l'adsorption du terbuméton et de l'isoproturon, ce qui peut expliquer la divergence par rapport aux données de la littérature. Ce comportement indique que des pratiques culturales telles que le chaulage (dans les sols non calcaires) ou l'apport de fertilisants potassiques pourraient être à l'origine d'une baisse de la rétention et par conséquent d'un transfert plus important des pesticides étudiés vers les aquifères. L'influence des cations K^+ et Ca^{2+} est indépendante du moment où ils sont apportés au niveau du sol (avant ou en même temps que le pesticide). Nos résultats soulignent également l'importance de prendre en compte la composition de la solution du sol (force ionique, cations dominants) lors de l'étude du devenir des pesticides dans le sol.

Conclusion et perspectives

L'état actuel de la contamination des eaux souterraines et superficielles dans le bassin versant de la Vesle, en France et en Europe et l'objectif de la Directive Cadre sur l'Eau d'atteindre « un bon état écologique » des eaux à l'horizon 2015 imposent une réflexion sur les moyens de lutte à mettre en œuvre et des actions de recherche visant à comprendre le comportement des contaminants dans l'environnement afin de réduire leur potentiel polluant. En particulier, la connaissance du comportement des produits phytosanitaires dans le sol est indispensable pour l'évaluation du risque de leur transfert vers les eaux souterraines. Cette compréhension permettra de mettre en œuvre une utilisation raisonnable et durable de ces produits sans remettre en cause la pérennité économique de ces activités.

Ainsi, dans ce travail de recherche, notre objectif scientifique général a été de mieux comprendre les facteurs régissant la rétention et le transfert de deux herbicides, le terbuméton et l'isoproturon, dans des sols de vignoble et de grandes cultures du bassin versant de la Vesle (région Champagne-Ardenne).

Afin de répondre à cet objectif, nous avons adopté une démarche de travail reposant sur des expérimentations au laboratoire qui nous a permis d'identifier les principaux paramètres gouvernant la rétention et le transfert des molécules étudiées dans les sols. Onze sols ont été échantillonnés. Préalablement à toute étude de rétention, les sols ont été caractérisés en combinant différentes techniques physico-chimiques (granulométrie, teneurs en MO et en calcaire, pH, CEC, diffraction des rayons X, analyse élémentaire, RMN ¹³C CP-MAS). Les différentes analyses effectuées ont mis en évidence une grande variabilité en terme de composition des sols, notamment les taux de calcaire et de matière organique.

Une fois les sols caractérisés, leur affinité vis-à-vis du terbuméton et de l'isoproturon a ensuite été étudiée au laboratoire par l'intermédiaire du tracé d'isothermes d'adsorption à l'équilibre. Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence différentes capacités de rétention des sols. Les sols peu calcaires (teneur en calcaire < 10%) présentent une affinité élevée pour les pesticides et les quantités adsorbées augmentent avec le taux MO. En revanche, les sols riches en calcaire (teneurs en calcaire comprises entre 18,0% et 71,2%) sont caractérisés par de faibles capacités de rétention. L'adsorption est corrélée positivement à la teneur en matière organique du sol et négativement au taux de calcaire. Afin d'expliquer l'influence négative du calcaire sur la rétention, nous avons émis l'hypothèse qu'il (le calcaire) joue un rôle indirect dans l'adsorption en « enveloppant » la matière organique,

rendant ainsi les sites d'adsorption moins accessibles pour les polluants. La microscopie électronique n'a pas permis de confirmer complètement cette hypothèse, des études complémentaires devraient être conduites avec cette technique.

Par ailleurs, les capacités de rétention des deux molécules sont similaires sur chacun des sols étudiés. *A priori*, les différences en terme de solubilité et d'hydrophobicité du terbuméton et de l'isoproturon ne sont pas assez importantes pour induire des différences au niveau des quantités adsorbées.

Le calcaire et la matière organique ayant été identifiés comme les paramètres majeurs gouvernant la rétention du terbuméton et de l'isoproturon dans les sols, ces deux constituants ont été considérés simultanément en définissant un nouveau paramètre qui est le ratio R_t du taux de calcaire sur celui de MO. Les capacités de rétention des sols diminuent au fur et à mesure que ce ratio augmente dans le sol jusqu'à une valeur égale à trois au-delà de laquelle les capacités de rétention n'évoluent que très faiblement. Pour chacun des pesticides, cette évolution a été décrite de manière satisfaisante par un modèle en exponentielle décroissante. Simple à déterminer, ce ratio calcaire/MO pourrait donc constituer un outil pertinent pour la prédiction du comportement des pesticides non ioniques dans les sols calcaires. Ainsi, à partir de la simple connaissance de ce ratio, on pourrait estimer la capacité de rétention d'un sol donné.

La désorption du terbuméton et de l'isoproturon a également été étudiée. L'hystérésis observée révèle le caractère réversible de la rétention dans l'ensemble des sols étudiés. Pour les deux molécules, nos résultats indiquent que la réversibilité est d'autant plus importante que les capacités de rétention des sols et leur teneur en MO sont élevées. Il semble donc que la MO favorise la rétention des herbicides étudiés mais que toutefois elle ne limite pas leur désorption. En revanche, les quantités désorbées diminuent avec l'augmentation du taux de calcaire et du ratio R_t dans les sols. Le calcaire semble donc limiter la désorption des pesticides étudiés dans les sols riches en calcaire. De plus, les taux de désorption du terbuméton et de l'isoproturon sont voisins, ce qui tend à indiquer que les interactions mises en jeu dans l'adsorption des deux pesticides sont similaires.

Par ailleurs, nous avons cherché à évaluer le transfert vertical du terbuméton et de l'isoproturon par des expériences d'élution dans des colonnes de sol reconstituées au laboratoire. Cette étude a montré que le lessivage des deux herbicides est corrélé négativement à la teneur en matière organique et à la capacité de rétention des sols, et positivement au taux de calcaire. Ainsi, les risques les plus élevés de transfert des pesticides vers les eaux souterraines correspondent aux sols fortement calcaires et présentant de faibles teneurs en matière organique. Dans ces études, le ratio calcaire/MO semble encore être le facteur le plus pertinent pour la prédiction du transfert du terbuméton et de l'isoproturon. Ainsi, la connaissance de la valeur de ce ratio pourrait renseigner sur le risque de transfert des pesticides dans les sols calcaires.

Les ions Ca^{2+} et K^+ étant présents en grandes quantités dans les sols, leur influence sur la rétention du terbuméton et de l'isoproturon a été étudiée. Seuls les sols à forte teneur en MO présentent une réduction des quantités de pesticide adsorbées. Ce comportement met en évidence l'impact de pratiques culturales telles que le chaulage (dans les sols non calcaires) ou l'apport de fertilisants potassiques sur le transfert des pesticides vers les aquifères.

Ces travaux pourraient être poursuivis notamment par l'étude de l'influence du vieillissement sur les processus d'adsorption-désorption et de transfert. En effet, l'augmentation du temps de contact sol-pesticide avant désorption (étude en batchs à l'équilibre) ou du temps séparant l'application du pesticide du début de l'élution (étude en colonne) est susceptible de modifier le comportement des produits phytosanitaires dans le sol. Le facteur temps doit en effet être pris en compte lors de l'évaluation du risque du transfert des pesticides vers les eaux souterraines.

Par ailleurs, le modèle en exponentielle décroissante décrivant l'évolution des capacités de rétention des sols en fonction du ratio R_t a été adéquat pour deux pesticides non chargés. Etendre la validité de ce modèle à d'autres molécules non ioniques en vue d'une généralisation de son application serait une perspective intéressante. Ceci permettrait de l'intégrer de façon pertinente dans des modèles de transfert des pesticides à l'échelle du bassin versant.

Les deux pesticides étudiés dans ce travail sont neutres et présentent des caractéristiques de partage similaires (solubilité dans l'eau, hydrophobicité), ce qui explique

qu'ils ont un comportement similaire dans les sols. Le programme ZEROPHYTO dans lequel s'inscrit ce travail doit se poursuivre en élargissant la gamme de produits phytosanitaires à étudier, afin de couvrir un large éventail de propriétés physico-chimiques des molécules et de pouvoir à terme établir des relations de type structure-activité (QSAR).

Références Bibliographiques

- Abate, G. et Masini, J.C. 2005. Adsorption of atrazine, hydroxyatrazine, deethylatrazine and deisopropylatrazine onto Fe(III) polyhydroxy cations intercalated vermiculite and montmorillonite. *J. Agric. Food Chem.*, **53**, 1612-1619.
- Abbt-Braun, G., Lankes, U. et Frimmel, F.H. 2004. Structural characterisation of aquatic humic substances - The need for a multiple method approach. *Aquat. Sci.*, **66**, 151-170.
- Abelmann, K., Kleineidam, S., Knicker, H., Grathwohl, P. et Kogel-Knabner, I. 2005. Sorption of HOC in soils with carbonaceous contamination : influence of organic matter composition. *J.Plant Nutr. Soil Sci.*, **168**, 293-306.
- Abiven, D., Boudesocque, S., Guillon, E., Couderchet, M., Dumonceau, J. et Aplincourt, M. 2006. Sorption of the herbicide Terbumeton and its metabolites onto soils. Influence of Copper (II). *Environ. Chem.*, **3**, 53-60.
- Aderhold, D. et Nordmeyer, H. 1995. Leaching of herbicides in soil macropores as a possible reason for groundwater contamination. BCPC Monograph n°62 : Pesticide movement to water, Warwick. 3-5 April.
- AFNOR. 1995. Qualité du sol - Détermination de la teneur en carbonate – Méthode volumétrique, NF ISO 10693.
- AFNOR. 1998. Qualité du sol - Dosage du carbone organique par oxydation sulfochromique, NF ISO 14235.
- AFNOR. 1999. Qualité du sol – Méthodes chimiques – Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) et des cations extractibles, NF X31-130.
- AFNOR. 2003. Qualité du sol – Détermination de la distribution granulométrique des particules du sol – Méthode à la pipette, NF X31-107.
- AFNOR. 2005. Qualité du sol – Détermination du pH, NF ISO 10390.

- Afssa. 2008. Développement d'un indicateur d'exposition alimentaire chronique aux pesticides tenant compte des pratiques phytosanitaires en France et actualisation de la liste ORP de substances actives prioritaires. Agence française de sécurité sanitaire des aliments. 11 p.
- Agritox. 2007. Base de données de l'INRA sur les substances actives phytopharmaceutiques. [Online] <http://www.dive.afssa.fr/agritox/index.php>.
- Ahangar, A.G., Smernik, R.J., Kookana, R.S. et Chittleborough, D.J. 2008a. Separating the effects of organic matter-mineral interactions and organic matter chemistry on the sorption of diuron and phenanthrene. *Chemosphere*, **72**, 886-890.
- Ahangar, A.G., Smernik, R.J., Kookana, R.S. et Chittleborough, D.J. 2008b. Clear effects of soil organic matter chemistry, as determined by NMR spectroscopy, on the sorption of diuron. *Chemosphere*, **70**, 1153–1160.
- Ahmad, R., Kookana, R.S., Alston, A.M. et Skjemstad, J.O. 2001. The nature of soil organic matter affects sorption of pesticides. 1. Relationships with carbon chemistry as determined by ^{13}C CPMAS NMR spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 878-884.
- Alletto, L. 2007. Dynamique de l'eau et dissipation de l'isoxaflutole et du dicétonitrile en monoculture de maïs irrigué : Effets du mode de travail du sol et de gestion de l'interculture, Thèse de Doctorat Agronomie de l'Institut National Agronomique Paris-Grignon. 374 p.
- Altfelder, S., Streck, T., Maraqa, M.A. et Voice, T.C. 2001. Nonequilibrium Sorption of Dimethylphthalate-Compatibility of Batch and Column Techniques. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **65**, 102-111.
- Alva, A.K. et Singh, M. 1991. Sorption-desorption of herbicides in soil as influenced by electrolyte cations and ionic strength. *J. Environ. Sci. Health*, **2**, 147-163.

- Annabi, M. 2005. Stabilisation de la structure d'un sol limoneux par des apports de composts d'origine urbaine : relation avec les caractéristiques de leur matière organique, Thèse de Doctorat Agronomie de l'Institut National Agronomique Paris-Grignon. 237 p.
- Apera, C., Terezoni, B., De Angelis, V., Sciarra, G., Lunghini, L., G., B., Vasconi, D., Fani, D., Quercia, A., Salvan, A. et Settime, L. 2004. Evaluation of skin and respiratory doses and urinary excretion of alkylphosphates in workers exposed to dimethoate during treatment of olive trees. *Arch. Env. Contam. Toxicol.*, **48**, 127-134.
- AQUAL. 2006. Lutte contre les pollutions diffuses dans le bassin de la Vesle Rapport d'activité. Europol'Agro et Université de Reims Champagne-Ardenne.173 p.
- Ariaz-Estevez, M., Lopez-Periago, E., Martinez-Carballo, E., Simal-Gandara, J., Mejuto, J. et Garcia-Rio, L. 2008. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agric. Ecosyst. Environ.*, **123**, 247-260.
- Bailey, G.W. et White, J.L. 1964. Review of adsorption and desorption of organic pesticides by soil colloids, with implication concerning pesticide bioactivity. *J. Agric. Food Chem.*, **12**, 324-332.
- Bailey, G.W. et White, J.L. 1970. Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soil. *Residue Rev.*, **33**, 29-92.
- Baldock, J.A., Oades, J.M., Waters, A.G., Peng, X., Vassalo, A.M. et Wilson, M.A. 1992. Aspects of the chemical structure of soil organic matter materials as revealed by solid-state ¹³C NMR spectroscopy. *Biogeochemistry*, **16**, 1-42.
- Baldock, J.A., Oades, J.M., Nelson, P.N., Skene, T.M., Golchin, A. et Clarke, P. 1997. Assessing the extent of decomposition of natural organic materials using solid-state ¹³C NMR spectroscopy. *Aust. J. Soil Res.*, **35**, 1061-1084.
- Balesdent, J. 1996. Un point sur l'évolution des réserves organiques des sols en France. *Etude et gestion des sols*, **4**, 245-260.

- Barriuso, E. et Koskinen, W.C. 1996. Incorporating nonextractable atrazine residues into soil size fractions as a function of time. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **60**, 150-157.
- Barriuso, E., Calvet, R., Schiavon, M. et Soulas, G. 1996. Les pesticides et les polluants organiques des sols : transformation et dissipation. Forum «Le sol, un patrimoine menacé ?» Paris, 24 Octobre.
- Beauchamp, J. 2005. Les argiles. Cours de pédologie, Université de Picardie Jules Verne [Online] <http://www.u-picardie.fr/beauchamp/cours-sed/sed-3.htm>.
- Beck, A.J. et Jones, K.C. 1996. The effect of particle size, organic matter content, crop residues and dissolved organic matter on the sorption kinetics of atrazine and isoproturon by clay soil. *Chemosphere*, **32**, 2345-2358.
- Beck, A.J., Slotting, H., Harris, G.L., Howse, K.R. et Jones, K.C. 1996. Leaching of recently applied and aged residues of the herbicides atrazine and isoproturon through a large, structured clay soil core. *Chemosphere*, **3**, 1297-1305.
- Beigel, C. et Di Pietro, L. 1999. Transport of triticonazole in homogeneous soil columns: influence of non equilibrium sorption. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **1999**, 1077-1086.
- Benincasa, M., Cartoni, G. et Imperia, N. 2002. Effects of ionic strength and electrolyte composition on the aggregation of fractionated humic substances studied by field-flow fractionation. *J. Sep. Sci.*, **25**, 405-415.
- Benoit, P. et Preston, C.M. 2000. Transformation and binding of ^{13}C and ^{14}C -labelled atrazine in relation to straw decomposition to soil. *Eur. J. Soil Sci.*, **51**, 43-54.
- Benoit, P., Preston, C.M., Chenu, C. et Barriuso, E. 2007. Sorption and desorption of non ionic herbicides onto particulate organic matter from surface soils under different land uses. *Eur. J. Soil Sci.*, **59**, 178-189.

- Beulke, S., Brown, C.D., Fryer, C.J. et Van Beinum, W. 2004. Influence of kinetic sorption and diffusion on pesticide movement through aggregated soils. *Chemosphere*, **57**, 481-490.
- Bocquene, G. et Franco, A. 2005. Pesticide contamination of the coastline of Martinique. *Mar. Poll. Bull.*, **51**, 612-619.
- Boivin, A., Cherrier, R. et Schiavon, M. 2005a. A comparison of five pesticides adsorption and desorption processes in thirteen contrasting field soils. *Chemosphere*, **61**, 668-676.
- Boivin, A., Cherrier, R. et Schiavon, M. 2005b. Bentazone adsorption and desorption on agricultural soils. *Agron. Sustain. Dev.*, **25**, 309-315.
- Bonin, J.L. et Simpson, M.J. 2007. Variation in phenanthrene sorption coefficients with soil organic matter fractionation: the result of structure or conformation? *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 153-159.
- Bonny, S. 1996. Les biotechnologies en agriculture : perspectives et enjeux. *Futuribles*, **211**, 51-76.
- Boudesocque, S. 2006. Etude de la rétention du terbuméton et de son principal métabolite le terbuméton déséthyl dans les sols du bassin versant de la Vesle. Influence du cuivre(II). Application à l'amélioration de la qualité de l'eau, Thèse de Doctorat Chimie de l'Université de Reims Champagne Ardenne. 195 p.
- Boulaine, J. 1989. Histoire des pédologues et de la Science du Sol. Ed. INRA. 285 p.
- Briggs, G.G. 1981. Theoretical and experimental relationships between soil adsorption, octanol-water partition coefficients, water solubilities, bioconcentration factors and the parachlor. *J. Agric. Food Chem.*, **29**, 1050-1059.

- Brouyère, S., Dassargues, A. et Hallet, V. 2004. Migration of contaminants through the unsaturated zone overlying the Hesbaye chalky aquifer in Belgium : a field investigation. *J. Contam. Hydrol.*, **72**, 135-164.
- Brown, C.D., Hollis, J., Bettiston, R.J. et Walker, A. 2000. Leaching of pesticides and a bromide tracer through lysimeters from five contrasting soils. *Pest Manag. Sci.*, **56**, 83-93.
- Calvet, R. 2003. Le sol : Propriétés et fonctions. Tome 1 : constitution et structure, phénomènes aux interfaces. Ed. France agricole. 456 p.
- Calvet, R., Barriuso, E., Benoit, P., Charnay, M.P. et Coquet, Y. 2005. Les pesticides dans le sol : conséquences agronomiques et environnementales. Ed. France Agricole. 637 p.
- Celis, R., Cornejo, J. et Koskinen, W.C. 1997. Sorption-desorption of atrazine and simazine by model soil components. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **61**, 436-443.
- Chefetz, B., Tarchitzky, J., Deshmulkh, A.P., Hatcher, P.G. et Chen, Y. 2002. Structural characterization of soil organic matter and humic acids in particle-size fractions of an agricultural soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **66**, 129-141.
- Chefetz, B. et Xing, B. 2009. Relative role of aliphatic and aromatic moieties as sorption domains for organic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 1680-1688.
- Chen, Z., Xing, B. et Macgill, W.B. 1999. A unified sorption variable for environmental applications of the Freundlich equation. *J. Environ. Qual.*, **28**, 1442-1428.
- Chen, W., Hertl, P., Chen, S. et Tierney, D. 2002. A pesticide surface water mobility index and its relationship with concentrations in agricultural drainage watersheds. *Environ. Toxicol. Chem.*, **21**, 298-308.
- Chen, J.C. et Chiu, C. 2003. Characterization of soil organic matter in different particle-size fractions in humid subalpine soils by CP/MAS ¹³C NMR. *Geoderma*, **117**, 129-141.

- Chen, C.R., Xu, Z.H. et Mathers, N.J. 2004. Soil carbon pools in adjacent natural and plantation forests of subtropical Australia. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **68**, 282-291.
- Chenu, C., Plante, A.F. et Puget, P. 2002. Organo-mineral relationships, *In Encyclopedia of Soil Science*, Ed Marcel Dekker, New York, pp 1-6.
- Chiou, C.T., Porter, P.E. et Schmedding, D.W. 1983. Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water. *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 227-231.
- Chiou, C.T., Malcolm, R.L., Brinton, T.I. et Kile, D.E. 1986. Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids. *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 502-508.
- Chiou, C.T. et Kile, D.E. 1998. Deviations from sorption linearity on soils of polar and nonpolar organic compounds at low relative concentrations. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 338-343.
- Choi, H., Moon, J., Liu, K., Ihm, Y., Park, B. et Kim, J. 2006. Risk assessment of human exposure to cypermethrin during treatment of mandarin fields. *Arch. Env. Contam. Toxicol.*, **50**, 437-442.
- Clausen, L., Fabricius, I. et Madson, L. 2001. Adsorption of pesticides onto quartz, calcite, kaolinite and alpha-alumina. *J. Environ. Qual.*, **30**, 846-857.
- Clausen, L., Larsen, F. et Albrechtsen, H.J. 2004. Sorption of the herbicide dichlobenil and the matabolite 2,6 dichlorobenzamide on soils and aquifer sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 4510-4518.
- Coast, S., Bocquene, G. et Godard, E. 2006. Contamination of some aquatic species with the organochlorine pesticide chlordecone in Martinique. *Aquat. Living Resour.*, **19**, 181-187.

- Cobas, J.C. et Sardina, F.J. 2003. Nuclear magnetic resonance data processing. MestRe-C: A software package for desktop computers. *Concept. Magn. Reson.*, **18**, 80-96.
- Conrad, A., Dedourge, O., Cherrier, R., Couderchet, M. et Biagianti, S. 2006. Leaching of terbumeton and terbumeton-desethyl from mini-columns packed with soil aggregates in laboratory conditions. *Chemosphere*, **65**, 1600-1609.
- Cook, R.L. et Langford, C.H. 1998. Structural characterization of a fulvic acid and a humic acid using solid-state ramp-CP-MAS ^{13}C nuclear magnetic resonance. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 719-725.
- Cooke, C.M., Shaw, G. et Collins, C.D. 2004. Determination of solid-liquid partition coefficients (K_d) for the herbicides isoproturon and trifluralin in five UK agricultural soils. *Environ. Pollut.*, **132**, 541-552.
- Coquet, Y. 2002. Variation of pesticide sorption isotherm in soil at the catchment scale. *Pest Manag. Sci.*, **58**, 69-78.
- Cox, L., Hermosin, M.C. et Cornejo, J. 1996. Sorption of metamitron on soils with low organic matter content. *Chemosphere*, **32**, 1391-1400.
- Cox, L., Hermosin, M.C., Beker, A. et Cornejo, J. 1997. Porosity and herbicide leaching in soils amended with olive-mill wastewater. *Agric. Ecosyst. Environ.*, **65**, 151-161.
- Cox, L. et Walker, A. 1999. Studies of time-dependent sorption of linuron and isoproturon in soils. *Chemosphere*, **38**, 2707-2718.
- Cox, L., Cecchi, L., Celis, M., Hermosin, M.C., Koskinen, W.C. et Cornejo, J. 2001. Effect of exogenous carbon on movement of simazine and 2,4-D in soils. *Soil Sci. Am. J.*, **65**, 1688-1695.

- Cullum, R.F. 2009. Macropore flow estimations under no-till and till systems. *Catena*, **78**, 87-91.
- De Jonge, H. et De Jonge, L.W. 1999. Influence of pH and solution composition on the sorption of glyphosate and prochloraz to a sandy loam soil. *Chemosphere*, **39**, 753-763.
- De Jonge, H., De Jonge, L.W. et Jacobson, O.H. 2000. [¹⁴C]-Glyphosate transport in undisturbed topsoil columns. *Pest Manag. Sci.*, **56**, 909-915.
- Deguine, J. et Ferron, P. 2004. Protection des cultures et développement durable : bilan et perspectives. *Courrier de l'environnement de l'INRA n°52*, 57-65.
- Derenne, S., Largeau, C., Hetenyi, M., Brukner-Wein, A., Connan, J. et Lugardon, B. 1997. Chemical structure of the organic matter in a Pliocene maar-type shale: Implicated *Botryococcus* race strains and formation pathways. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **61**, 1879-1889.
- Directive 91/414/CEE du 15/07/91 concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques. Journal Officiel de la Communauté Européenne n° L 230 du 19 août 1991.
- Doucette, W.J. 2003. Quantitative structure-activity relationship for predicting soil-sediment sorption coefficients for organic chemicals. *Environ. Toxicol. Chem.*, **22**, 1771-1788.
- Dousset, S., Thevenot, M., Pot, V., Simunek, J. et Andrieux, F. 2007. Evaluating equilibrium and non-equilibrium transport of bromide and isoproturon in disturbed and undisturbed soil columns. *J. Contam. Hydrol.*, **94**, 261-276.
- Drori, Y., Aizenshat, Z. et Chefetz, B. 2005. Sorption-desorption behavior in soils irrigated with reclaimed wastewater. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **69**, 1703-1710.

- Dubus, I., Barriuso, E. et Calvet, R. 2001. Sorption of weak organic acids in soils: clofencet, 2,4-D and salicylic acid. *Chemosphere*, **45**, 767-774.
- Duchaufour, P. 1984. Abrégés de pédologie. Ed. Masson. Paris, 220 p.
- Dutartre, P., Bartoli, F., Andrieux, F. et Portal, J.M. 1993. Influence of content and nature of organic matter on the structure of some sandy soils from West Africa. *Geoderma*, **56**, 459-478.
- Edwards, A.P. et Bremner, J.M. 1967. Microaggregates in soils. *J. Soil Sci.*, **18**, 64-73.
- El Khattabi, K., Bouhaouss, A., Perrin-Ganier, C. et Schiavon, M. 2004. Fate of isoproturon in two moroccan soils. *Agronomie*, **24**, 177-183.
- Elabd, H., Jury, W.A. et Cliath, M.M. 1986. Spatial variability of pesticide adsorption parameters. *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 256-260.
- Elliott, J.A., Cessna, A.J., Nicholaichuk, W. et Tollefson, L.C. 2000. Leaching rates and preferential flow of selected herbicides through tilled and untilled Soils. *J. Environ. Qual.*, **29**, 1650-1656.
- Ertli, T., Marton, A. et Foldenyi, R. 2004. Effect of pH and the role of organic matter in the adsorption of isoproturon on soils. *Chemosphere*, **57**, 771-779.
- Flogeac, K., Guillon, E. et Aplin-court, M. 2005a. Effect of metallic cations on the sorption of pesticides on soil. *Environ. Chem. Lett.*, **3**, 86-90.
- Flogeac, K., Guillon, E. et Aplin-court, M. 2005b. Co-Adsorption of Copper(II) and 3-Amino-1,2,4-triazole at a Water-Natural Macromolecular Compound Interface: Molecular Structure from Adsorption Isotherms Combined with X-ray Absorption Measurements. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **8**, 1552 - 1558.

- Flores-Cespedes, F., Gonzalez-Pradas, E., Fernandez-Perez, M., Villafranca-Sanchez, M., Socias-Viciano, M. et Urena-Amate, M.D. 2002. Effects of dissolved organic carbon on sorption and mobility of imidacloprid in soil. *J. Environ. Qual.*, **31**, 880-888.
- Flury, M. 1996. Experimental evidence of transport of pesticides through field soils : A review. *J. Environ. Qual.*, **25**, 25-45.
- FOOTPRINT PPDD. 2009 Base de données sur les propriétés des pesticides [Online] <http://www.eu-footprint.org/fr/ppdb.html>.
- Fouque-Brouard, C.M. et Fournier, J.M. 1996. Adsorption-desorption and leaching of phenylurea herbicides on soils. *Talanta*, **43**, 1793-1802.
- Fournier, J. 1988. Chimie des pesticides. Ed. Les Editions des Trois Moutiers. Vienne, 351 p.
- Fushiwaki, Y. et Urano, K. 2001. Adsorption of pesticides and their biodegradation products on clay minerals and soils. *J. Health Sci.*, **47**, 429-432.
- Gaillardon, P. et Dur, J.C. 1995. Influence of soil moisture on short-term adsorption of diuron and isoproturon by soil. *Pest. Sci.*, **45**, 297-303.
- Gajbhiye, V. et Gupta, S. 2001. Adsorption-desorption behaviour of flufenacet in five different soils of India. *Pest. Manag. Sci.*, **57**, 633-639.
- Gao, J.P., Maghun, J., Spitzauer, P. et Kettrup, A. 1998a. Sorption of pesticides in the sediment of the Teufelsweiher pond (Southern Germany). I: Equilibrium assessments, effects of organic carbon content and pH. *Wat. Res.*, **32**, 1662-1672.
- Gao, J.P., Maghun, J., Spitzauer, P. et Kettrup, A. 1998b. Sorption of pesticides in the sediment of the Teufelweiher pond (Southern Germany). II : competitive adsorption, desorption of aged residues and effect of dissolved organic carbon. *Wat. Res.*, **32**, 2089-2094.

- Gauthier, A., Derenne, S., Dupont, L., Guillon, E., Largeau, C., Dumonceau, J. et Aplincourt, M. 2002. Characterization and comparison of two ligno-cellulosic substrates by ^{13}C CP/MAS NMR, XPS, conventional pyrolysis and thermochemolysis. *Anal. Bioanal. Chem.*, **373**, 830-838.
- Gautret, P., Chenu, C., Bourrat, X. et Elsass, F. 2006. Association organo-minérale dans les sédiments et les sols : Formation - Organisation - Propriétés. Les Matières Organiques en France : Etat de l'Art et Perspectives, Carquieranne, France. 22-24 Janvier.
- Gevao, B., Semple, K.T. et Jones, K.C. 2000. Bound residues in soils : a review. *Environ. Pollut.*, **108**, 3-14.
- Ghosh, K. et Schnitzer, M. 1980. Macromolecular structures of humic substances. *Soil Sci.*, **129**, 266-276.
- Gilchrist, G.F.R., Gamble, D.S., Kodama, H. et Khan, S.U. 1993. Atrazine interactions with clay minerals: kinetics and equilibria of sorption. *J. Agric. Food Chem.*, **41**, 1748-1755.
- Glossary of Soil Science Terms. 1965. Ed. Soil Science Society of America. *Am. J. Potato Res.* **42**, 346. [Online] <https://www.soils.org/publications/soils-glossary>.
- Golding, C.J., Smernik, R.J. et Birch, G.F. 2005. Investigation of the role of structural domains identified in sedimentary organic matter in the sorption of hydrophobic organic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 3925-3932.
- Goring, C.A.I. et Hamaker, J.W. 1972. Organic chemicals in the soil environment. Ed. Goring C.A.I. and Hamaker J.W., New York, 950 p.
- Green, R.E. et Karickhoff, S.W. 1990. Sorption estimates for modeling, *In Pesticides in the soil environment*, Ed Cheng HH, Madison, pp 79-101.

- Griffith, S.M. et Schnitzer, M. 1975. Analytical characteristics of humic and fulvic acids extracted from tropical volcanic soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **39**, 861-867.
- Guimont, S. 2005. Devenir des pesticides dans les sols en fonction de l'état d'humidité et du mode de circulation de l'eau dans le sol, Thèse de Doctorat Sciences Agronomiques de l'Institut National Polytechnique de Lorraine. 222 p.
- Gulut, K.Y. et Sayin, M. 1998. Sorption of aldicarb by samples of some calcareous soils from Turkey. *Tr. J. Agric. Forest.*, **22**, 419-423.
- Gunasekara, A.S. et Xing, B. 2003. Sorption and desorption of naphtalene by soil organic matter: importance of aromatic and aliphatic components by model soil organic matter. *J. Environ. Qual.*, **32**, 240-246.
- Gustafson, D.I. 1989. Groundwater Ubiquity Score: a simple method for assessing pesticide leachability. *Environ. Toxicol. Chem.*, **8**, 339-357.
- Haberhauer, G., Temmel, B. et Gerzabek, M.H. 2002. Influence of dissolved humic substances on the leaching of MCPA in a soil column experiment. *Chemosphere*, **4**, 495-499.
- Hamaker, J.W. et Thomson, J.M. 1972. Adsorption, *In Organic chemicals in the soil environment* Vol. 1, Ed Goring C.A.I. and Hamaker J.W., New York, pp 49-144.
- Hang, S., Barriuso, E. et Houot, S. 2003. Behaviour of ¹⁴C atrazine in argentinean topsoils under different cropping managements. *J. Environ. Qual.*, **32**, 2216-2222.
- Herwig, U., Klumpp, E., Narres, H. et Schwuger, M.J. 2001. Physicochemical interactions between atrazine and clay minerals. *Appl. Clay Sci.*, **18**, 211-222.
- Hesterberg, D. 1998. Biogeochemical cycles and processes leading to changes in mobility of chemicals in soils. *Agric. Ecosyst. Environ.*, **67**, 121-133.

- Hillel, D. 1982. Introduction to Soil Physics. Ed. Academic Press. New York, USA, 364 p.
- Hong, S. et Elimelech, M. 1997. Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes. *J. Memb. Sci.*, **132**, 159-181.
- Huang, W. et Weber, W.J. 1997. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. Relationships between desorption, hysteresis, and the chemical characteristics of organic domains. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2562-2569.
- Huang, W., Peng, P., Yu, Z. et Fu, J. 2003. Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. *Appl. Geochem.*, **18**, 955-972.
- Hurle, K. et Freed, V.H. 1972. Effect of electrolytes on the solubility of some 1,3,5-triazines and substituted ureas and their adsorption on soil. *Weed Sci.*, **12**, 1-10.
- Ifen. 2007. Les pesticides dans les eaux, données 2005, numéro D9. 43 p.
- INRA et Cemagref. 2005. Pesticides, Agriculture et Environnement. Réduire l'utilisation des pesticides et en limiter les impacts environnementaux. Synthèse du rapport d'expertise collective INRA-Cemagref. 714 p.
- Isensee, A.R. et Sadeghi, A.M. 1996. Effect of tillage reversal on herbicide leaching to groundwater. *Soil Sci.*, **161**, 382-389.
- Jacobsen, O.H., Moldrup, P., Larsen, C., Konnerup, L. et Petersena, L.W. 1997. Particle transport in macropores of undisturbed soil columns. *J. Hydrol.*, **196**, 185-203.
- Journal officiel de la République française. 18 février 2004. Avis aux distributeurs et utilisateurs de produits antiparasitaires visés par l'article L 253-1 du code rural. Ministère de l'Agriculture, de l'Alimentation, de la Pêche et des Affaires Rurales. JORF n°41, texte n°140, p. 3333.

- Kah, M. et Brown, C.D. 2007. Prediction of the adsorption of ionizable pesticides in soils. *J. Agric. Food Chem.*, **55**, 2312-2322.
- Kanazawa, J. 1989. Relationship between the soil sorption constants for pesticides and their physico-chemical properties. *Environ. Toxicol. Chem.*, **8**, 477-484.
- Karickhoff, S.W., Brown, C.D. et Scott, T.A. 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Wat. Res.*, **13**, 241-248.
- Kaune, A., Bruggemann, R. et Kettrup, A. 1998. High performance liquid chromatographic measurement of the 1-octanol-water partition of s-triazine herbicides and some of their degradation products. *J. Chrom. A.*, **805**, 119-126.
- Kile, D.E., Chiou, C.T., Zhou, H., Li, H. et Xu, O. 1995. Partition of nonpolar organic pollutants from water to soil and sediment organic matters. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1401-1406.
- Kile, D.E., Wershaw, R.L. et Chiou, C.T. 1999. Correlation of soil and sediment organic matter polarity to aqueous sorption of nonionic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 2053-2056.
- Kjaer, J., Olsen, P., Ullum, M. et Grant, R. 2005. Leaching of glyphosate and aminomethylphosphonic acid from Danish agricultural field sites. *J. Environ. Qual.*, **34**, 608-620.
- Koskinen, W.C. et Harper, S.S. 1990. The retention processes: mechanisms, *In Pesticides in the soil environment*, Ed Chen HH, pp 51-77.
- Koskinen, W.C., Rice, P.J., Sakaliene, O., Moorman, T.B. et Arthur, E.L. 2002. Sorption-desorption of aged sulfonylaminocarbonyltriazolinone herbicides in soil. *J. Agric. Food Chem.*, **50**, 5368-5372.

- Kovaios, I.D., Paraskeva, C.A., Koutsoukos, P.G. et Payatakes, A.C. 2006. Adsorption of atrazine on soils: model study. *J. Colloid. Interface Sci.*, **299**, 88-94.
- Krosshavn, M., Southon, T.E. et Steinnes, E. 1992. The influence of vegetational origin and degree of humification of organic soils on their chemical composition, determined by solid-state ^{13}C NMR. *Eur. J. Soil Sci.*, **43**, 485-493.
- Kumar, M. et Philip, L. 2006. Adsorption and desorption characteristics of hydrophobic pesticide endosulfan in four Indian soils. *Chemosphere*, **62**, 1064-1077.
- Kumar, M. et Singh, N. 2009. Effect of organic manure on sorption and degradation of azoxystrobin in Soil. *J. Agric. Food Chem.*, **57**, 632-636.
- Lagaly, G. 2001. Pesticide-clay interactions and formulations. *Appl. Clay Sci.*, **18**, 205-209.
- Laird, D.A., Barriuso, E., Dowdy, R.H. et Koskinen, W.C. 1992. Adsorption of atrazine on smectites. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **56**, 62-67.
- Laird, D.A., Yen, P.Y., Koskinen, W.C., Steinhelmer, T.R. et Dowdy, R.H. 1994. Sorption of atrazine on soil clay components. *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 1054-1061.
- Le Bissonnais, Y., Cros-Cayot, S. et Gascuel-Odous, C. 2002. Topographic dependence of aggregate stability, overland flow and sediment transport. *Agronomie*, **22**, 489-501.
- Legros, J.P. 2007. Les grands sols du monde. Ed. Presses polytechniques et universitaires romandes. Lausanne, 574 p.
- Lennartz, B. 1991. Variation of herbicide transport parameters within a single field and its relation to water flux and soil properties. *Geoderma*, **91**, 327-345.
- Lepoivre, P. 2003. Phytopathologie. Ed. De Boeck Université. 430 p.

- Lesan, H.M. et Bhandari, A. 2000. Evaluation of atrazine binding to surface soils. Proceedings of the 2000 Conference on Hazardous Waste Research, Denver, CO. 23-25 May.
- Lesan, H.M. et Bhandari, A. 2003. Atrazine sorption on surface soils: time-dependent phase distribution and apparent desorption hysteresis. *Wat. Res.*, **37**, 1644-1654.
- Lesan, H.M. et Bhandari, A. 2004. Contact-time-dependent atrazine residue formation in surface soils. *Wat. Res.*, **38**, 4435-4445.
- Li, H., Sheng, G., Teppen, B.J., Johnston, C.T. et Boyd, S.A. 2003. Sorption and desorption of pesticides by clay minerals and humic acid-clay complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **67**, 122-131.
- Li, H., Teppen, B.J., Laird, D.A., Johnston, C.T. et Boyd, S.A. 2004. Geochemical modulation of pesticide sorption on smectite clay. *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 5393-5399.
- Li, K., Xing, B. et Torello, W.A. 2005. Effect of organic fertilizers derived dissolved organic matter on pesticide sorption and leaching. *Environ. Pollut.*, **134**, 178-194.
- Liang, S., Zhao, Y., Liu, C. et Song, L. 2008. Effect of solution chemistry on the fouling potential of dissolved organic matter in membrane bioreactor systems. *J. Memb. Sci.*, **310**, 503-511.
- Limousin, G., Gaudet, J.-P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V. et Krimissa, M. 2007. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Appl. Geochem.*, **22**, 249-275.
- Liu, Z., He, Y., Huang, P. et Jilani, G. 2008. The ratio of clay content to total organic carbon content is a useful parameter to predict adsorption of the herbicide butachlor in soils. *Environ. Pollut.*, **152**, 163-171.

- Loiseau, L. 2001. Processus de stabilisation des pesticides dans les sols: mécanismes impliqués, caractérisation et bio-disponibilité des résidus liés (ou non-extractibles) de l'atrazine, Thèse de Doctorat de l'Université Paris 6. 170 p.
- Luthy, R.G., Aiken, G.R., Brusseau, M.L., Cunningham, S.D., Gschwend, P.M., Pignatello, J.J., Reinhardt, M., Traina, S.J., Weber, W.J. et Westall, J.C. 1997. Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbants. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 3341-3347.
- Lutterotti, L., Matthies, S. et Wenk, H.R. 1999. MAUD : a friendly Java program for material analysis using diffraction. *IUCr: Newsletter of the Commission on Powder Diffraction*, **21**, 15.
- MacCarthy, P. 2001. The principles of humic substances. *Soil Sci.*, **166**, 738-751.
- MacGehan, M.B. et Lewis, D.R. 2002. Transport of particulate ou colloid-sorbed contaminants through soil. Part 1: General principles. *Biosyst. Eng.*, **83**, 255-273.
- Madrigal-Monarez, I. 2004. Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon enherbés et boisés : Rôle des matières organiques, Thèse de Doctorat Agronomie de l'Institut National Agronomique Paris-Grignon. 218 p.
- Mahieu, N., Powlson, D.S. et Randall, E.W. 1999. Statistical analysis of published carbon ¹³CPMAS NMR spectra of soil organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **63**, 307-319.
- Majumdar, K. et Singh, N. 2007. Effect of soil amendments on sorption and mobility of metribuzin in soils. *Chemosphere*, **66**, 630-637.
- Malone, R.W., Shipital, O.M.J., Wauchope, R.D. et Sumner, H. 2004. Residual and contact herbicide transport through field lysimeters via preferential flow. *J. Environ. Qual.*, **33**, 2141-2148.

- Mamy, L. 2004. Comparaison des impacts environnementaux des herbicides à large spectre et des herbicides sélectifs : caractérisation de leur rétention dans le sol et modélisation, Thèse de Doctorat Agronomie de l'Institut National Agronomique Paris-Grignon. 333 p.
- Maqueda, C., Morillo, E., Undabeytia, T. et Martin, F. 1998. Sorption of glyphosate and Cu (II) on a natural fulvic acid complex: mutual influence. *Chemosphere*, **37**, 1036-1072.
- Mingelgrin, U. et Gerstl, Z. 1983. Reevaluation of partitioning as a mechanism of nonionic chemicals adsorption in soils. *J. Env. Qual.*, **12**, 1-11.
- Ministère de l'Alimentation, de l'Agriculture et de la Pêche. 2009. [Online] <http://agriculture.gouv.fr/sections/thematiques/environnement/prevention-des-pollutions/produits-phytosanitaires6167>.
- Ministère De L'Ecologie, de l'Energie, du Développement Durable et de l'Aménagement du Territoire. 2007. Circulaire du 7 mai 2007 définissant les "normes de qualité environnementale provisoires (NQE_p)" des 41 substances impliquées dans l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau ainsi que des substances pertinentes du programme national de réduction des substances dangereuses dans l'eau.
- Mitra, S., Bhowmik, P.C. et Xing, B. 2003. Effect of soil physical and chemical properties on the sorption-desorption hysteresis of the diketonitrile metabolite of isoxaflutole. *Weed Biol. Manag.*, **3**, 128-136.
- Montoya, J.C., Costa, J.L., Liedl, R., Bedmar, F. et Daniel, P. 2006. Effects of soil type and tillage practice on atrazine transport through intact soil cores. *Geoderma*, **137**, 161-173.
- Mora, M., Hermosin, M.C. et Cornejo, J. 1997. Mobility of terbacil as influenced by soil characteristics. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **66**, 149 -161.

- Moreau, C. et Mouvet, C. 1997. Sorption and desorption of Atrazine, deethylatrazine et hydroxyatrazine by soil and aquifer solids. *J. Environ. Qual.*, **24**, 416-424.
- Moreau-Kervevan, C. et Mouvet, C. 1998. Adsorption and desorption of atrazine, deethylatrazine and hydroxyatrazine by soil components. *J. Environ. Qual.*, **27**, 46-53.
- Morel, R. 1996. Les sols cultivés. Ed. Lavoisier. Paris, 389 p.
- Morillo, E., Undabeytia, T., Maqueda, C. et Ramos, A. 2002. The effect of dissolved glyphosate upon the sorption of copper by three selected soils. *Chemosphere*, **47**, 742-752.
- Muller, K., Magesan, G.N. et Bolan, N.S. 2007. A critical review of the influence of effluent irrigation on the fate of pesticides in soil. *Agric. Ecosyst. Environ.*, **120**, 93-116.
- Murphy, E.M., Zachara, J.M., Smith, S.C., Philips, J.L. et Wlettsma, T.W. 1994. Interaction of hydrophobic organic compounds with mineral-bound humic substances. *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 1291-1299.
- Ndira, V. 2006. Substances humiques du sol et du compost : Analyse élémentaire et groupements atomiques fictifs, vers une approche thermodynamique, Thèse de Doctorat Sciences des Agroressources de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse. 268 p.
- Nkedi-Kizza, P., Shinde, D., Savabi, M.R., Ouyang, Y. et Nieves, L. 2006. Sorption kinetics and equilibria of organic pesticides in carbonatic soils from south Florida. *J. Environ. Qual.*, **35**, 268-276.
- Nolan, B.T., Dubus, I., Surdyk, N., Fowler, H.J., Burton, A., Hollis, J.M., Reichenberg, S. et Jarvis, N.J. 2008. Identification of key climatic factors regulating the transport of pesticides in leaching and to tile drains. *Pest Manag. Sci.*, **64**, 933-944.

- Oades, J.M. 1989. An introduction to organic matter in mineral soils, *In Minerals in soil acknowledgments environments*, Ed J.B. Dixon and S.B. Weed, Madison, pp 89-159.
- OECD. 2000. OECD Guidelines for the testing of chemicals. Test N°. 106: Adsorption-Desorption using a Batch equilibrium Method.45 p.
- O'Connor, G.A., Wierenga, P.J., Cheng, H.H. et Doxtader, K.G. 1980. Movement of 2,4,5-T through large soil columns. *Soil Sci.*, **130**, 157-162.
- Okonkwo, J.O., Kampira, L. et Chingakule, D.D.K. 1999. Organochlorine Insecticides Residues in Human Milk: A Study of Lactating Mothers in Siphofaneni, Swaziland. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **63**, 243-247.
- Oerke, E.C. et Dehne, H.W. 1997. Global crop production and the efficacy of crop protection: Current situation and future trends. *Eur. J. Plant Pathol.*, **103**, 203-215.
- ORP. 2009. [Online] <http://www.observatoire-pesticides.gouv.fr>.
- Papa, E., Castiglioni, S., Gramatica, P., Nicolayenko, V., Kayumov, O. et Calamari, D. 2004. Screening the leaching tendency of pesticides applied in the Amu Daria Basin (Uzbekistan). *Wat. Res.*, **38**, 3485-3494.
- Park, J., Feng, Y., Cho, S.Y., Voice, T.C. et Boyd, S.A. 2004. Sorbed atrazine shifts into non-desorbable sites of soils organic matter during ageing. *Wat. Res.*, **38**, 3881-3892.
- Pateiro-Moure, M., Perez-Novo, C., Arias-Estevez, M., Lopez-Periago, E., Martinez-Carballo, E. et Simal-Gandara, J. 2007. Influence of copper on the adsorption and desorption of paraquat, diquat and difenzoquat in vineyard acid soils. *J. Agric. Food Chem.*, **55**, 6219-6226.
- Pedro, G. 1985. Les grandes tendances des sols mondiaux. *Cultivar*, **185**, 1-4.

- Pignatello, J.J. et Huang, L.Q. 1991. Sorptive reversibility of atrazine and metolachlor residues in filed soil samples. *J. Environ. Qual.*, **20**, 222-228.
- Pignatello, J.J. et Xing, B. 1996. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 1-11.
- Pignatello, J.J. 1998. Soil organic matter as a nonporous sorbent of organic pollutants. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **76-77**, 445-467.
- Pimentel, D. 1995. Amounts of pesticides reaching the target pests: environmental impacts and ethics. *J. Agric. Environ. Ethics*, **8**, 17-29.
- Pinna, M.V., Braschi, I., Blasiloli, S., Gessa, C. et Pusino, A. 2008. Hydrolysis and adsorption of cyhalofop-butyl and cyhalofop-acid on soil colloids. *J. Agric. Food Chem.*, **56**, 5273-5277.
- Pot, V., Simunek, J., Benoit, P., Coquet, Y., Yra, A. et Martinez-Cordon, M.J. 2005. Impact of rainfall intensity on the transport of two herbicides in undisturbed grassed filter strip soil cores. *J. Contam. Hydrol.*, **81**, 63-88.
- Preston, C.M. 1996. Applications of NMR to soil organic matter analysis: history and prospects. *Soil Sci.*, **161**, 144-166.
- Pusino, A., Liu, W., Petretto, S. et Gessa, C. 1994. Adsorption and desorption of dimepiperate by soils. *Water Air Soil Pollut.*, **73**, 325-331.
- Ramstedt, M., Norgen, C., Schukarev, L., Sjoberg, S. et Pearson, P. 2005. Co-adsorption of cadmium(II) and glyphosate at the water–manganite (MnOOH) interface. *J. Colloid Interface Sci.*, **285**, 493-501.
- Razzaque, M.M. et Grathwohl, P. 2008. Predicting organic carbon-water partitioning of hydrophobic organic chemicals in soils and sediments based on water solubility. *Wat. Res.*, **42**, 3775-3780.

- Renaud, F.G., Brown, C.D., Fryer, C.J. et Walker, A. 2004. A lysimeter experiment to investigate temporal changes in the availability of pesticide residues for leaching. *Environ. Pollut.*, **131**, 81-91.
- Riba, G. et Silvy, C. 1989. Combattre les ravageurs des cultures : enjeux et perspectives. Ed. INRA. Paris, 230 p.
- Robert, M. 1996. Le sol : interface dans l'environnement, ressource pour le développement. Ed. Masson. 244 p.
- Roulier, S., Baran, N., Mouvet, C., Morvan, X., Stenemo, F., Albertchsen, H., Clausen, L. et Javis, N. 2006. Controls on atrazine leaching through a soil-unsaturated fractured limestone sequence at Brévilles, France. *J. Contam. Hydrol.*, **84**, 81-105.
- Russel, J.D., Cruz M, I. et White, J.L. 1968. The adsorption of 3-aminotriazole by montmorillonite. *J. Agric. Food Chem.*, **16**, 21-24.
- Sakaliene, O., Papiernik, S.K., Koskinen, W.C. et Spokas, K.A. 2007. Sorption and predicted mobility of herbicides in Baltic soils. *J. Environ. Sci. Health*, **42**, 641 - 647.
- Salloum, M.J., Chefetz, B. et Hatcher, P.G. 2002. Phenanthrene sorption by aliphatic-rich natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1953-1958.
- Saltzman, S., Kliger, L. et Yaron, B. 1972. Adsorption-desorption of parathion as affected by soil organic matter. *J. Agric. Food Chem.*, **20**, 1224-1226.
- Schwartz, C., Walter, C., Claudot, B. et Arousseau, P. 1997. Synthèse nationale des analyses de terre. I. Constitution d'une banque de données cantonale. *Etude et gestion des Sols*, **4**, 191-204.
- Senesi, N. 1992. Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. *Sci. Tot. Environ.*, **123-124**, 36-76.

- Senesi, N., D' Orazio, V. et Miano, T.M. 1995. Adsorption mechanisms of s-triazines and bipyridylum herbicides on humic acids from hop field soils. *Geoderma*, **66**, 273-283.
- Sharer, M., Park, J., Voice, T.C. et Boyd, S.A. 2003. Ageing effects on the sorption-desorption characteristics of anthropogenic organic compounds in soil. *J. Env. Qual.*, **32**, 1385-1392.
- Sheals, J., Persson, P. et Hedman, B. 2000. Surface complexes: copper (II) and glyphosate on boehmite and goethite surfaces. *J. Conf. Abs.*, **52**, 921.
- Sheng, G., Jhonston, C.T., Teppen, B.J. et Boyds, A. 2001. Potential contributions of smectites clays and organic matter to pesticide retention in soils. *J. Agric. Food Chem.*, **49**, 2899-2970.
- Shirzadi, A., Simpson, M.J., Kumar, R., Baer, A.J., Yunping, X. et Simpson, A.J. 2008. Molecular interactions of pesticides at the soil-water interface. *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 5514-5520.
- Si, Y., Zhang, J., Wang, S., Zhang, L. et Zhou, D. 2006. Influence of organic amendment on the adsorption and leaching of ethametsulfuron-methyl in acidic soils in China. *Geoderma*, **130**, 66-76.
- Siczec, A., Kotowska, U., Liepec, J. et Nosalewicz, A. 2008. Macro-porosity and leaching of atrazine in tilled and orchard loamy soils. *Chemosphere*, **70**, 1973-1978.
- SigmaStat. Version 3.5. 2006. *Systat Software, Inc.* Point Richmond, California.
- Simpson, M.J. 2006. Nuclear magnetic resonance based investigations of contaminant interactions with soil organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **70**, 995-1004.
- Singh, N., Kloeppel, H. et Klein, W. 2001. Sorption behavior of metolachlor, isoproturon, and terbuthylazine in soils. *J. Environ. Sci. Health*, **36**, 397-407.

- Skjemstad, J.O., Clarke, P., Taylor, J.A., Oades, J.M. et Newman, R.H. 1994. The removal of magnetic materials from surface soils. A solid state ^{13}C CP/MAS NMR study. *Aust. J. Soil Res.*, **32**, 1215-1229.
- Smernik, R.J. 2005. A new way to use solid-state carbon 13 nuclear magnetic spectroscopy to study the sorption of organic compounds to soil organic matter. *J. Environ. Qual.*, **34**, 1194-1204.
- Song, N.H., Chen, L. et Yang, H. 2008. Effect of dissolved organic matter on mobility and activation of chlorotoluron in soil and wheat. *Geoderma*, **146**, 344-352.
- Spadotto, C.A. et Hornsby, A.G. 2003. Soil Sorption of Acidic Pesticides: Modeling pH effects. *J. Environ. Qual.*, **32**, 949-956.
- Spark, K.M. et Swift, R.S. 2002. Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. *Sci. Total Environ.*, **298**, 147-161.
- Sposito, G. 1989. The surface chemistry of soils. Ed. Oxford University Press. New York, 234 p.
- Spurlock, F.C. et Biggar, J.W. 1994. Thermodynamics of organic chemical partition in soils. 2. Nonlinear partition of substituted phenylureas from aqueous solution. *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 996-1002.
- Stevenson, F.J. 1994. Humus chemistry: genesis, composition, reactions. Ed. John Wiley and Sons. New York, 489 p.
- Swoboda, A.R. et Thomas, G.W. 1968. Movement of parathion in soil columns. *J. Agric. Food Chem.*, **16**, 923-927.
- Thornton, S.F., Bright, M.I., Lerner, D.N. et Tellman, J.H. 2000. Attenuation of landfill leachate by UK Triassic sandstone aquifer materials. 2. Sorption and degradation of organic pollutants in laboratory columns. *J. Contam. Hydrol.*, **43**, 355-383.

- Thorstensen, C.W., Lode, O., Eklo, M. et Christiansen, A. 2001. Sorption of Bentazone, Dichlorprop, MCPA, and Propiconazole in reference soils from Norway. *J. Environ. Qual.*, **30**, 2046-2052.
- Tomlin, C.D.S. 2000. The Pesticide Manual. Ed. British Crop Protection Council. Farnham, United Kingdom, 1344 p.
- Tron, I., Piquet, O. et Cohuet, S. 2001. Effets chroniques des pesticides sur la santé : Etat actuel des connaissances. la Direction Régionale des Affaires Sanitaires et Sociales de Bretagne, la Direction Régionale de l'Environnement, la Direction Régionale de l'Agriculture et de la Forêt, l'Agence de l'eau Loire Bretagne. 87 p.
- Turner, A. et Rawling, M.C. 2001. The influence of salting out on the sorption of neutral organic compounds in estuaries. *Wat. Res.*, **35**, 4379-4389.
- UIPP. 2009. Rapport d'activité 2008-2009. 32 p.
- Undabeytia, T., Morillo, E. et Maqueda, C. 2002. FTIR study of glyphosate-copper complexes. *J. Agric. Food Chem.*, **50**, 1918-1921.
- Urena-Amate, M.D., Socias-Viciano, M., Gonzalez-Pradas, E. et Saifi, M. 2005. Effects of ionic strength and temperature on adsorption of atrazine by a heat treated kerolite. *Chemosphere*, **59**, 69-74.
- Van Beinum, W., Beulke, S., Fryer, C.J. et Brown, C. 2006. Lysimeter experiment to investigate the potential influence of diffusion-limited sorption on pesticide availability for leaching. *J. Agric. Food Chem.*, **54**, 9152-9159.
- Veillerette, F. 2002. Pesticides, le piège se referme. Ed. Terre Vivante. 159 p.
- Walker, A., Rodriguez-Cruz, M.S. et Mitchell, M.J. 2005. Influence of ageing of residues on the availability of herbicides for leaching. *Environ. Pollut.*, **133**, 43-51.

- Wang, T.H., Li, M.H. et Teng, S.P. 2009. Bridging the gap between batch and column experiments: a case study of Cs adsorption on granite. *J. Hazardous Materials*, **161**, 409-415.
- Wauchope, R., Yeh, S., Linders, J., Kloskowski, R., Tanaka, L., Rubin, B., Katayama, A., Kordel, W., Gerstl, Z., Lane, M. et Unsworth, J. 2002. Review: pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. *Pest Manag. Sci.*, **58**, 419-445.
- Webmineral. 2009. Base de données de minéralogie. [Online] <http://www.webmineral.com>.
- Weber, W.J., Huang, W. et Yu, H. 1998. Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments. 2. Effects of soil organic matter heterogeneity. *J. Contam. Hydrol.*, **31**, 149-165.
- Weber, W.J., Leboeuf, E.J., Young, T.M. et Huang, W. 2001. Contaminant interactions with geosorbent organic matter: insights drawn from polymer sciences. *Wat. Res.*, **35**, 853-868.
- Weber, W.J., Wilkerson, G.G. et Reinhardt, C.F. 2004. Calculating pesticide sorption coefficients (K_d) using selected soil properties. *Chemosphere*, **55**, 157-166.
- Weber, W.J., Warren, R.L., Swain, L.R. et Yelverton, F.H. 2007. Physicochemical property effects of three herbicides and three soils on herbicides mobility in field lysimeters. *Crop Prot.*, **26**, 299-311.
- Webster, E.A., Hopkins, D.W., Chudek, J.A., Haslam, S.F.I., Simek, M. et Picek, T. 2001. The relationship between microbial carbon and the resource quality of soil carbon. *J. Env. Qual.*, **30**, 147-150.
- Wershaw, R.L., Burcar, P.J. et Goldberg, M.C. 1969. Interaction of pesticides with natural organic material. *Environ. Sci. Technol.*, **3**, 271-273.

- Wietersen, R.C., Daniel, T.C., Fermanich, K.J., Girard, B.D., Mcsweeney, K. et Lowery, B. 1993. Atrazine, alachlor, and metolachlor mobility through two sandy Wisconsin soils. *J. Environ. Qual.*, **22**, 811-818.
- Worrall, F., Parker, A., Rae, J.E. et Johnson, A.C. 1996. Equilibrium adsorption of isoproturon on soil and pure clays. *Eur. J. Soil Sci.*, **47**, 265-272.
- Worthing, C.R. et Hance, R.J. 1991. The Pesticide Manual: A World Compendium. Ed. British Crop Protection Council. Farnham, United Kingdom, p 950.
- Xia, G. et Pignatello, J.J. 2001. Detailed sorption isotherms of polar and apolar compounds in a high-organic soil. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 84-94
- Xing, B. et Pignatello, J.J. 1997. Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly(vinyl chloride) and soil organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 792-799.
- Yaron, B., Calvet, R. et Prost, R. 1996. Soil Pollution: processes and dynamics. Ed. Springer-Verlag. New York, 315 p.
- Yeung, P., Cantrell, P., Murdoch, C., Rogers, A., Apthorpe, L., Vickers, C. et Contay, G. 1998. Exposure of of air blast applicators to ethyl parathion and methyl parathion in orchards: a comprison of australian conditions to overseas predictive exposure models. *Applic. Occup. Environ. Hyg.*, **4**, 242-225.
- Zhang, Y., Chen, Y., Westerhoff, P. et Crittenden, J. 2009. Impact of natural organic matter and divalent cations on the stability of aqueous nanoparticles. *Eur. J. Soil Sci.*, **59**, 423-429.

Résumé : Ce travail s'inscrit dans le cadre du programme de recherche pluridisciplinaire AQUAL qui vise à améliorer la qualité de l'eau sur le bassin versant de la Vesle. Cette amélioration passe par la lutte contre les pollutions diffuses en milieu rural dans ce bassin versant qui est une zone de grandes cultures et de vignobles autour de l'agglomération de Reims. L'objectif de ce travail est de déterminer les paramètres gouvernant la rétention et le transfert de deux herbicides, le terbuméton et l'isoproturon, dans les sols du bassin versant de la Vesle en région Champagne-Ardenne. Le terbuméton a été choisi en raison de sa présence chronique dans les eaux de captage alimentant la ville de Reims, malgré l'interdiction de son usage dans le traitement du vignoble champenois depuis 1998. Quant à l'isoproturon, son choix se justifie par son emploi massif en grandes cultures essentiellement dans la partie amont de la vallée de la Vesle. Onze sols ont été échantillonnés et leurs caractéristiques physico-chimiques (matière organique, calcaire, pH, CEC, détermination des phases cristallines) déterminées en combinant différentes techniques. Les différentes analyses effectuées ont mis en évidence une grande variabilité en terme de composition des sols, notamment les taux de calcaire et de matière organique. La rétention a été étudiée au laboratoire par l'intermédiaire du tracé d'isothermes d'adsorption à l'équilibre. Le calcaire et la matière organique ont été identifiés comme les paramètres majeurs gouvernant la rétention des deux pesticides étudiés : la rétention est corrélée positivement à la teneur en matière organique et négativement au taux de calcaire. Le transfert des pesticides a été étudié à travers des expériences d'éluion dans des colonnes de sol reconstituées au laboratoire. Nos résultats indiquent que le lessivage du terbuméton et de l'isoproturon est favorisé dans les sols riches en calcaire et présentant de faibles teneurs en matière organique. Des modèles simples ont été proposés pour estimer les capacités de rétention et le transfert des pesticides dans les sols.

Mots-clés : eau, pollution, sol, pesticide, terbuméton, isoproturon, rétention, transfert, calcaire, matière organique, modèles

Abstract : This work is a part of the multidisciplinary AQUAL research program, which aims at improving the water quality in the Vesle watershed (Champagne-Ardenne area, France). This better quality of the water will be reached by controlling the diffuse pollution in the rural areas of this basin, namely the arable crops and vineyard zones around the city of Reims. Our contribution to this program consists in determining the parameters governing the retention and transfer in soils of two herbicides: (i) terbumeton used in Champagne vineyards and banned in France in 1998 but still detected in groundwaters and (ii) isoproturon currently used for the treatment of arable crops in the same area. Eleven soils were sampled and their physico-chemical properties (organic matter, lime, pH, CEC, mineralogical composition) determined using different techniques. The different techniques used showed an important variability in soils composition, notably organic matter and lime contents. Pesticide retention was studied at equilibrium through sorption isotherms. Lime and organic matter were identified as the main parameters controlling the retention of the studied pesticides in soils: retention is positively correlated with organic matter content and negatively correlated with lime content. Pesticide transfer was assessed in laboratory through elution experiments in hand-packed soil columns. Our results showed terbumeton and isoproturon leaching was favoured in highly calcareous soils presenting low organic matter contents. Simple models were proposed to assess pesticides retention and transfer in soils.

Keywords : water, pollution, soil, pesticide, terbumeton, isoproturon, retention, transfer, lime, organic matter, models