

**INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

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

---

**THESE**

*Présentée à*

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

*en vue de l'obtention du titre de*

**DOCTEUR DE L'INPL**

Spécialité : Sciences Agronomiques

**Par**

**Sylvie DOUSSET**



12065

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

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

---

Membres du Jury :

**M. E. BARRIUSO**  
**C. COSTE**  
H. EGLI  
**C. MOUËT**  
M. SCHIAVON

Charge de Recherches à l'**I.N.A.** Paris-Grignon  
Professeur à l'**Université** de Perpignan  
Responsable du groupe "safety evaluation" environnement  
chez Ciba-Geigy  
**Ingénieur** de Recherches au B.R.G.M. **Orléans**  
Professeur à l'**E.N.S.A.I.A.** Nancy

## RESUME

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

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

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

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

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

# TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION .....	2
<b>Chapitre 1 : ETUDE DE L'ADSORPTION ET DE LA DESORPTION DE LA TERBUTHYLAZINE ET DE L'ATRAZINE DANS TROIS SOLS..</b> .....	<b>4</b>
1 INTRODUCTION .....	4
2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.. .....	5
2.1. L'adsorption .....	5
2.1.1. Facteurs influençant l'adsorption.. .....	5
2.1.1.1. Adsorption et propriétés physico-chimiques de la molécule .....	6
2.1.1.2. Adsorption et propriétés de l'adsorbant .....	6
2.1.2. Les mécanismes de l'adsorption .....	11
2.2. La désorption .....	12
3 ETUDE EXPERIMENTALE .....	13
3.1. Matériels et méthodes.. .....	13
3.1.1. Les molécules étudiées.. .....	13
3.1.2. Les sols utilisés.. .....	15
3.1.3. Adsorption.. .....	15
3.1.3.1. Cinétiques et isothermes d'adsorption.. .....	15
3.1.3.2. Composition minéralogique des argiles.. .....	17
3.1.3.3. Nature de la matière organique des trois sols.. .....	17
3.1.4. Isothermes de désorption .....	20
3.2. Résultats et discussion .....	21
3.2.1. Cinétiques d'adsorption de la terbuthylazine et de l'atrazine.. .....	21
3.2.2. Isothermes d'adsorption de la terbuthylazine et de l'atrazine.. .....	27
3.2.3. Influence de la nature des argiles sur l'adsorption .....	29
3.2.4. Influence de la nature de la matière organique sur l'adsorption.. .....	30
3.2.5. Isothermes de désorption .....	32
4 CONCLUSION .....	37
<b>Chapitre 2 : DEGRADATION ET IMMOBILISATION DE LA TERBUTHYLAZINE ET DE L'ATRAZINE DANS LES SOLS</b> .....	<b>40</b>
1 INTRODUCTION.. .....	40
2 SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.. .....	41
2.1. La dégradation abiotique.. .....	41
2.2. La dégradation biologique.. .....	44
2.3. Immobilisation de l'atrazine dans les sols.. .....	50
3 ETUDE EXPERIMENTALE .....	52
3.1. Matériel et méthodes.. .....	52
3.1.1. Mise en place des incubations.. .....	52

3.1.2. Dosage du CO <sub>2</sub> total.....	53
3.1.3. Dosage du <sup>14</sup> C <sub>CO<sub>2</sub>.....</sub>	53
3.1.4. Extraction des deux s-triazines et de leurs métabolites, dosage de la radioactivité.....	54
3.1.5. Dosage des s-triazines et de leurs métabolites.....	54
3.2. Résultats et discussion .....	56
3.2.1. Incubation des échantillons de sol traités avec l'atrazine .....	56
3.2.1.1. Minéralisation de la matière organique du sol.....	56
3.2.1.2. Cinétiques de dégradation de l'atrazine .....	58
3.2.1.3. Cinétique de formation des métabolites .....	59
3.2.1.4. Immobilisation de l'atrazine .....	62
3.2.2. Incubation des échantillons de sol traités avec la terbuthylazine .....	63
3.2.2.1. Minéralisation de la matière organique des sols.....	63
3.2.2.2. Minéralisation de la terbuthylazine et de l'atrazine .....	65
3.2.2.3. Persistance et dégradation de la terbuthylazine et de l'atrazine.. ..	67
3.2.2.4. Formation des métabolites de la terbuthylazine et de l'atrazine.. ..	70
3.2.2.5. Extraction de la radioactivité s-triazinique dans les trois sols .....	71
4 CONCLUSION .....	73

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

1 INTRODUCTION .....	76
2 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	77

2.1. Etudes à l'échelle de la parcelle. ....	77
2.1.1. Mouvement vertical dans les différents horizons du sol.....	77
2.1.2. Résidus s-triaziniques détectés dans les eaux de drainage.. ..	80
2.2. Etude en lysimètres sous conditions naturelles.. ..	82
2.2.1. Mouvement vertical dans les différentes couches de sol.....	83
2.2.2. Dosage des résidus s-triaziniques dans les percolats .....	83
2.3. Etude en colonnes de sol sous conditions contrôlées.....	85
2.3.1. Profil de distribution de l'herbicide dans le sol .....	85
2.3.2. Résidus s-triaziniques détectés dans les percolats.....	86

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

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

3.1.5.2. Dans les fractions de sol..	90
3.1.6. Dosage des bromures dans les percolats..	91
3.2. Résultats et discussion ..	91
3.2.1. Courbes d'élution des deux s-triazines et des bromures ..	91
3.2.2. Profil de distribution de la radioactivité s-triazinique dans les différents niveaux de sol..	95
3.3. Conclusion ..	101
<b>4. ETUDE EXPERIMENTALE DU' LESSIVAGE DE L'ATRAZINE EN LYSIMETRES SOUS CONDITIONS NATURELLES..</b>	<b>102</b>
4.1. Matériel et méthodes..	102
4.1.1. Prélèvement des colonnes in situ ..	102
4.1.2. Mise en place du dispositif expérimental..	104
4.1.3. Apport de l'atrazine et des bromures sur le sol..	105
4.1.4. Prélèvement des percolats et découpage des colonnes de sol ..	106
4.1.5. Analyse des résidus s-triaziniques.....	106
4.1.5.1. Dans les percolats ..	106
4.1.5.2. Dans les différents horizons de sol..	106
4.1.6. Dosage des bromures dans les percolats..	108
4.2. Résultats et discussion..	108
4.2.1. Radioactivité s-triazinique dosée dans les percolats ..	108
4.2.2. Identification des composés s-triaziniques dans les percolats ..	113
4.2.3. Distribution de la radioactivité s-triazinique totale en fonction de la profondeur dans les trois sols..	114
4.2.4. Profil de distribution de la radioactivité extractible en fonction de la profondeur..	118
4.2.5. Identification des résidus s-triaziniques extraits dans les différents niveaux des trois sols..	120
4.3. Conclusion ..	124
<b>DISCUSSION GENERALE ET CONCLUSION ..</b>	<b>126</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES ..</b>	<b>133</b>

## INTRODUCTION

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

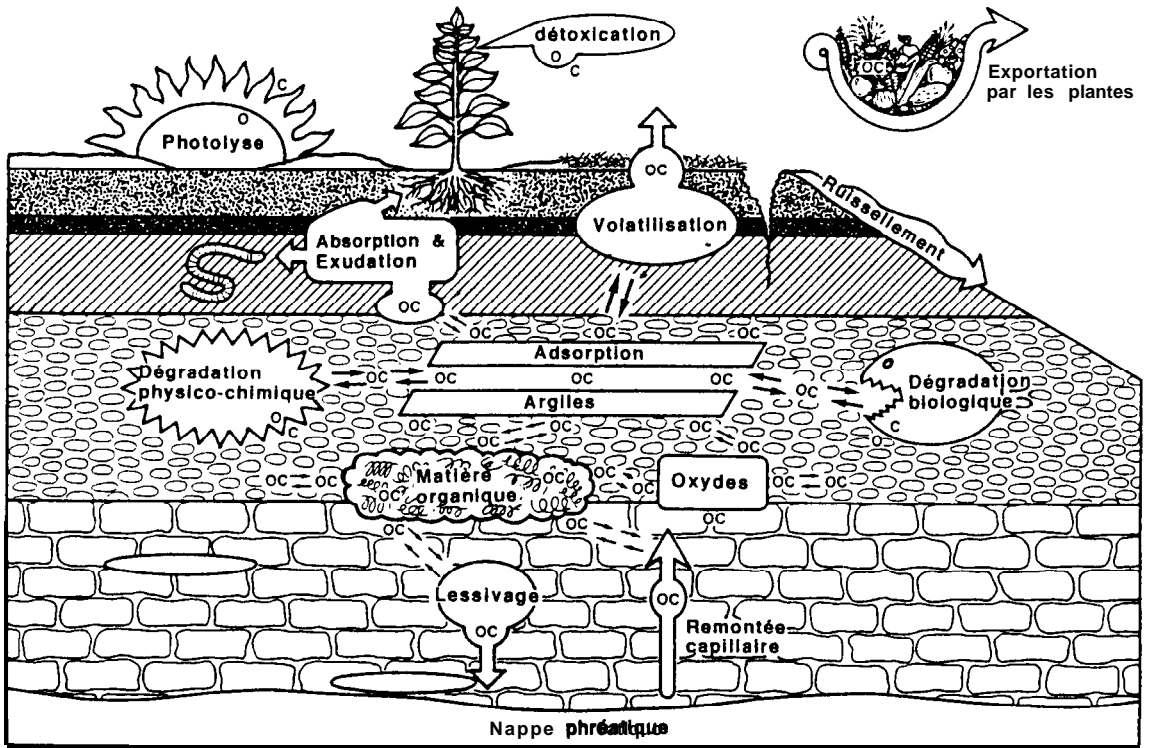
L'atrazine est souvent détectée dans les eaux à des doses supérieures à la norme CEE de **0,1 µg.l<sup>-1</sup> (1)**. Certains produits de dégradation des pesticides sont également présents dans les eaux, parfois à des concentrations supérieures à celle de la molécule mère (Pereira et Rostad, 1990;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

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

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

---

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



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

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

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

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