



# THÈSE

présentée

à l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

par

**Michel SCHIAVON**

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ÈS SCIENCES NATURELLES

## **CONTRIBUTION A L'ETUDE DU MOUVEMENT ET DE LA DEGRADATION DE L'ATRAZINE DANS DEUX SOLS AGRICOLES DRAINÉS INTERACTION MATIÈRE ORGANIQUE-HERBICIDE**

soutenue publiquement le 5 novembre 1980, devant la Commission d'examen

---

### Membres du jury

- |                 |   |   |
|-----------------|---|---|
| MM. R. CALVET   | : | Maitre de recherches à l'I.N.R.A. de Versailles           |
| C. COSTE        | : | Professeur à l'Université de Perpignan                    |
| A. GUCKERT      | : | Professeur à l'I.N.P.L.                                   |
| F. JACQUIN      | : | Professeur à l'I.N.P.L.                                   |
| M. METCHE       | : | Professeur à l'I.N.P.L.                                   |
| J.-C. TOURNAYRE | : | Responsable du service Analyse de résidus chez Ciba-Geigy |

## SOMMAIRE

\*\_\*\_\*

|   |     |
|---|-----|
| INTRODUCTION  | 1   |
| PERSISTANCE ET MOUVEMENT DE L'ATRAZINE DANS DES CONDITIONS NATURELLES                                       | 4   |
| INFLUENCE DE LA STRUCTURE DES SOLS SUR LA MIGRATION DE L'ATRAZINE. ETUDE SUR LES COLONNES ET CUBES VERGIERE | 42  |
| ADSORPTION ET DESORPTION DE L'ATRAZINE ET DE SES DERIVES CHLORES  | 62  |
| ETUDE COMPARATIVE DE LA DEGRADATION DE L'ATRAZINE DANS LE PELOSOL ET LE SOL BRUN LESSIVE                    | 98  |
| MATIERE ORGANIQUE ET FIXATION "IRREVERSIBLE" DES RESIDUS S-TRIAZINIQUES                                     | 157 |
| SYNTHESE ET CONCLUSION  | 164 |
| ANNEXES   | 177 |
| BIBLIOGRAPHIE   | 182 |

## INTRODUCTION

\*\_\*\_\*

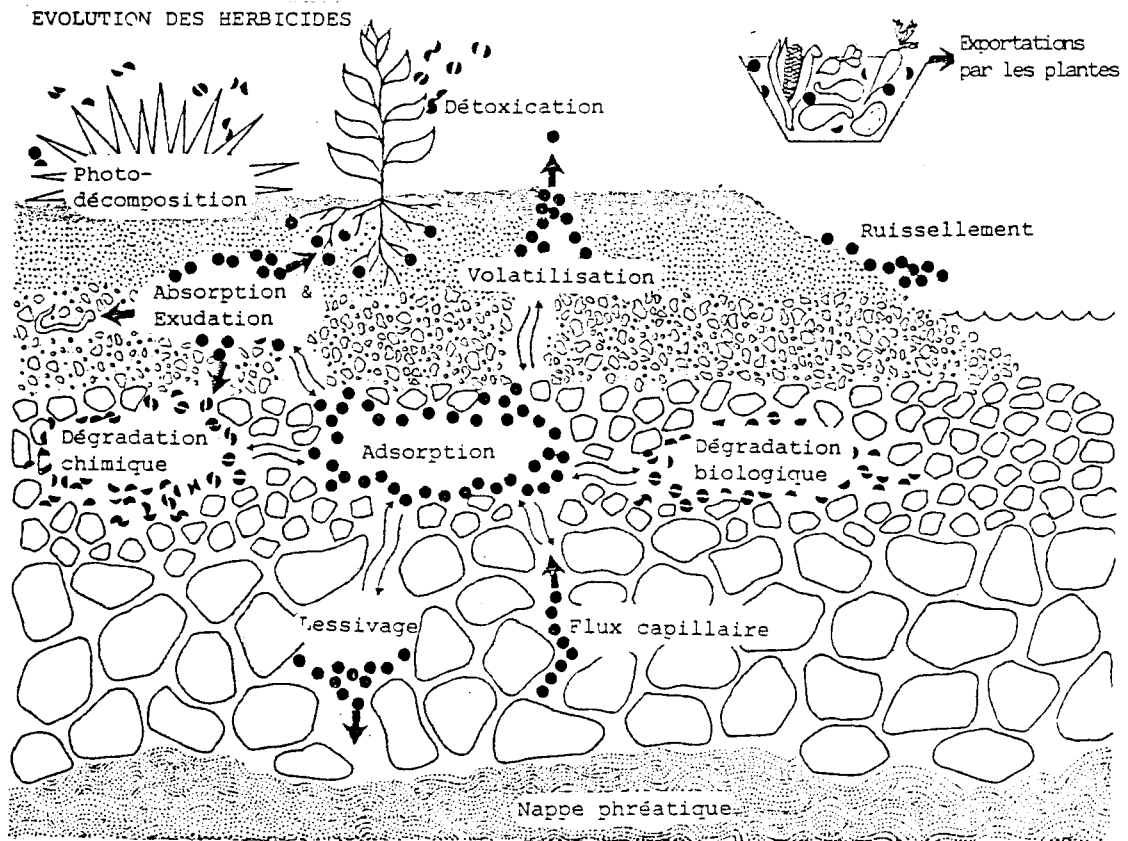
Grâce aux produits fournis par la phytopharmacie depuis près de 50 ans, le monde rural a trouvé une source de contentement. Par l'utilisation des herbicides en particulier, il a pu contribuer à l'expansion économique en parvenant à améliorer sa productivité tout en fournissant aux villes un excédent de main-d'oeuvre. L'agriculteur d'aujourd'hui est installé dans l'emploi de ces substances, et en espère en permanence des plus performantes, de mieux adaptées.

Même si la sagesse avait su préserver les avantages liés à l'utilisation des herbicides, il ne saurait être question de justifier leur usage par ces simples objectifs : nourrir le maximum de personnes avec le moindre mal, pour aussi louable que soit le combat contre ces fléaux que sont la faim et l'asthénie, parmi tant d'autres.

Sans être alarmiste ou pessimiste, avant tout maniement généralisé et continu de "ces molécules de synthèse", il nous appartient de nous donner les moyens et le temps de connaître leur influence sur l'équilibre des écosystèmes et sur l'homme qui, de toute manière, est dépendant du milieu qu'il a créé. Il convient donc pour chaque molécule utilisée, de définir au mieux son innocuité tant du point de vue toxicologique qu'écologique et, pour l'agronome, d'en comprendre ses processus d'évolution dans les sols.

Il est certain que tout pesticide fait l'objet de maintes recherches avant et après son homologation. Les travaux visant à la connaissance de leur devenir vont de la simple observation jusqu'à l'expérimentation analytique.

Ainsi, pour les herbicides, le schéma général de leur évolution a pu être établi.



Parmi la centaine de molécules phytotoxiques couramment utilisées, l'atrazine (2-chloro-4-éthylamino-6-isopropylamino-s-triazine) (1) constitue un exemple de matière active ayant fait l'objet de multiples études. Malgré cela, la synthèse théorique des résultats de recherche laisse apparaître des lacunes dans la connaissance des processus de dissipation qui affectent cette molécule.

Si notre travail prend son origine dans la volonté de répondre à des questions purement pratiques, posées par les agronomes et les écologistes :

- Persistance de l'atrazine dans les sols lorrains et conséquences vis-à-vis de la culture suivante,
- Importance de la contamination du milieu,

le système expérimental mis en place, faisant appel à 2 sols agricoles

(1) En annexe : Caractéristiques physico-chimiques de quelques herbicides s-triaziniques.

drainés, différents par leur granulométrie et leur structure, a permis d'accéder à des résultats qui ne reflétaient pas l'influence attribuée théoriquement à certaines caractéristiques physico-chimiques des sols (teneur en matière organique et en argile, capacité totale d'échange, pH). Nous avons donc développé notre recherche vers l'examen du rôle joué par 3 processus essentiels contribuant à la disparition de l'herbicide dans les 2 sols. Il a été étudié :

- Le mouvement, en relation avec la structure du sol et l'adsorption de l'herbicide ainsi que ses dérivés,
- La dégradation, en tant que phénomène influencé par l'activité biologique et le pH,
- Le "blocage" des résidus s-triaziniques par la matière organique, en précisant le rôle de chacune des fractions humiques et les possibilités de réversibilité des liaisons établies avec l'herbicide et/ou ses dérivés.

# CHAPITRE I

\*\_\*\_\*

## PERSISTANCE ET MOUVEMENT DE L'ATRAZINE DANS DES CONDITIONS NATURELLES

### I - INTRODUCTION

### II - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- 1 - Persistance
- 2 - Mouvement dans le sol
- 3 - Exportations par les eaux de surface
- 4 - Exportations par les eaux de drainage
- 5 - Volatilisation

### III-RECHERCHES COMPLEMENTAIRES

#### A - MATERIEL ET METHODES

- 1 - Les sols
- 2 - Le système expérimental
- 3 - Les traitements
- 4 - Les mesures
- 5 - Les analyses

#### B - RESULTATS ET DISCUSSION

- 1 - La persistance
- 2 - Mouvement de l'atrazine dans le sol
- 3 - Exportations par les eaux de drainage

### IV - CONCLUSION

## CHAPITRE II

\*\_\*\_\*

### INFLUENCE DE LA STRUCTURE DES SOLS SUR LA MIGRATION DE L'ATRAZINE. ETUDE SUR COLONNES ET CUBES VERGIERE

#### I - INTRODUCTION

#### II - BIBLIOGRAPHIE

#### III - RECHERCHES COMPLEMENTAIRES

##### A - MATERIEL ET METHODES

###### 1) Les colonnes

- Prélèvement et préparation des sols
- Constitution des colonnes
- Régime de percolation
- Analyse des résidus

###### 2) Les Cubes Vergière

- Prélèvement des sols
- Régime de percolation
- Analyse des résidus

##### B - RESULTATS ET DISCUSSION

- 1) Mouvement de l'atrazine dans les colonnes de sol
- 2) Mouvement de l'atrazine dans les Cubes Vergière

#### IV - CONCLUSION

# CHAPITRE III

\*\_\*\_\*

## ADSORPTION ET DESORPTION DE L'ATRAZINE ET DE SES DERIVES CHLORES

### I - INTRODUCTION

### II - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

#### A - L'ADSORPTION

- 1) Adsorption et propriétés physico-chimiques de la molécule herbicide
- 2) Adsorption de l'atrazine et caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbant
- 3) Effets sur l'adsorption de différents facteurs relatifs au milieu
  - Le pH
  - La salinité
  - La température
- 4) Les mécanismes d'adsorption

#### B - LA DESORPTION

### III-RECHERCHES COMPLEMENTAIRES

#### A - MATERIEL ET METHODES

- 1) L'adsorption
- 2) La désorption



# CHAPITRE IV

\*\_\*\_\*

## ETUDE COMPARATIVE DE LA DEGRADATION DE L'ATRAZINE DANS LE PELOSOL ET LE SOL BRUN LESSIVE

### I - INTRODUCTION

### II - BIBLIOGRAPHIE

#### A - LA DEGRADATION BIOLOGIQUE

- 1) Les milieux de culture
- 2) Le sol

#### B - LA DEGRADATION PAR VOIE PHYSICO-CHIMIQUE : L'HYDROXYLATION

### III - RECHERCHES COMPLEMENTAIRES

#### A - MATERIEL ET METHODES

- 1) Expérience d'incubation
- 2) Dégradation dans des conditions naturelles
- 3) Extraction des résidus s-triaziniques
- 4) Identification et dosage

#### B - RESULTATS ET DISCUSSION

- 1) Cinétique de dégradation de l'atrazine
- 2) Extraction de l'atrazine et de ses dérivés
- 3) Influence exercée par ses apports de matière organique sur la dégradation de l'atrazine
- 4) Etude qualitative et quantitative des résidus extractibles présents dans les deux sols après un an

### IV - CONCLUSION

## SYNTHESE ET CONCLUSION

\*\_\*\_\*

L'évolution de l'atrazine dans le sol dépend de l'interaction d'une multitude de facteurs se trouvant sous la dépendance de l'homme, du climat et des propriétés physico-chimiques du sol.

Les résultats fournis par l'expérimentation de plein champ, sous conditions naturelles, expriment la résultante de l'interaction de ces facteurs. Cependant, dans une étude comparative, incluant un comportement identique du climat et de l'homme, les résultats relatifs au mouvement et à la dégradation de l'herbicide traduisent l'action de l'ensemble des propriétés physico-chimiques spécifiques à chaque sol.

Dans cette situation expérimentale, les informations obtenues ne sont pas seulement d'ordre pratique (agronomique ou écologique), elles permettent de vérifier les résultats analytiques existant et de dégager des perspectives de recherche.

Ainsi, pour expliquer les origines de la différence de persistance de l'herbicide dans 2 sols agricoles, et confirmer les hypothèses formulées à partir des résultats fournis par l'expérimentation dans des conditions naturelles, nous avons été conduits à étudier:

- Le mouvement de l'herbicide en fonction de la structure du sol,
- L'étendue de l'adsorption et les possibilités de désorption, en liaison avec la teneur en matière organique et en argile des sols,
- Les voies de dégradation en relation avec le métabolisme du carbone et le pH des sols,
- Le processus de séquestration des résidus s-triaziniques par la matière organique et sa réversibilité.

## A - PERSISTANCE, MOUVEMENT ET DEGRADATION EN MILIEU NATUREL

L'étude comparative de la persistance de l'atrazine a été réalisée sous conditions climatiques lorraines. Pour la réalisation de ce travail, nous avons fait appel à deux sols agricoles drainés, se différenciant essentiellement du point de vue agronomique, par leur granulométrie et leur teneur en carbone.

La mesure de la persistance de l'atrazine, définie comme le temps pendant lequel l'herbicide est présent dans un niveau donné du sol (0-6 ou 0-24cm), montre à la fois une nette différence entre les 2 sols, et pour un même sol, d'une année à l'autre. Nos résultats, résumés dans le tableau ci-après, rejoignent parfaitement les observations faites pour la simazine par CLAY et DAVISON (1970). Ils traduisent à la fois l'action du climat et du travail du sol.

| Année et dose en kg/ha | Niveaux cm | PELOSOL |                    | SOL BRUN LESSIVE |                    |
|------------------------|------------|---------|--------------------|------------------|--------------------|
|                        |            | Durée   | Reliquats g/ha - % | Durée            | Reliquats g/ha - % |
| *1972-1973<br>1,250    | 0-6        | 1 an    | 27 2,16            | 1 an             | 18 1,44            |
|                        | 0-24       |         | 110 8,8            |                  | 36 2,88            |
| 1973-1974<br>1,250     | 0-6        | 1 an    | 45 3,6             | 9 mois           | 0                  |
|                        | 0-24       |         | 45 -               |                  | 0                  |
| (•)1977-78<br>2,267    | 0-6        | 1 an    | 98,6 4,35          | >1 an            | (0) 14,3 0,63      |
|                        | 0-24       |         | 130,8 5,77         |                  | 30,2 1,33          |

(\*) Valeurs obtenues par chromatographie en phase gazeuse

(•) Valeurs obtenues par mesure de la radioactivité de l'atrazine marquée au <sup>14</sup>C

(0) Valeurs inférieures à la limite de détection par chromatographie en phase gazeuse.

La durée de vie de l'atrazine est toujours plus courte dans le sol brun lessivé que dans le pélosol, mais la valeur qui lui est attribuée est conditionnée par la limite de détection de la méthode de dosage.

Ainsi, l'utilisation de l'atrazine marquée au  $^{14}\text{C}$ , méthode plus sensible, permet de donner à la persistance des valeurs bien plus importantes.

Quoi qu'il en soit, la persistance est la résultante de 2 processus conduisant à la disparition de l'herbicide : la dégradation et le mouvement hors du niveau du sol où il a été appliqué. Dans le système ouvert que constitue le sol naturel, seul le lessivage de l'herbicide vers les niveaux profonds peut être suivi, mais la mise en place d'un réseau de drains permet d'approcher les exportations du produit sous forme libre par les eaux de drainage. Dans le protocole expérimental adopté, le mouvement de la matière active peut être exprimé suivant 3 notions :

- Profondeur et intensité de la pénétration dans le sol
- Elution sous forme libre par les eaux de drainage

#### 1) PENETRATION DE L'HERBICIDE DANS LE SOL

Apprécié par un dosage par chromatographie en phase gazeuse, on constate que l'herbicide est rarement détecté au-delà de 24cm de profondeur dans les 2 sols. L'utilisation de l'atrazine marquée au  $^{14}\text{C}$  sur son noyau s-triazinique, dans des colonnes de sol à structure naturelle et soumises aux conditions de plein champ, montre cependant que l'herbicide atteint, dans les 2 sols, la profondeur de 60-65cm.

La différence observée entre les 2 expérimentations de plein champ a 2 origines :

- Une origine technique associée à l'utilisation de l'atrazine radioactive qui, à l'opposé de la chromatographie en phase gazeuse, permet le dosage de quantités très inférieures à 0,02ppm. La limite de détection atteinte est de 0,006ppm.

- Une origine agropédologique, liée à la nature du profil des 2 sols et à la présence d'un réseau de drainage qui conditionnent la circulation de l'eau dans chacun de ces sols. Dans le pélosol, l'eau circule essentiellement au travers de la couche de labour pour atteindre les drains, tandis qu'elle pénètre plus profondément

dans le sol brun. Cela explique la fréquence avec laquelle des traces de produit ont été retrouvées à des niveaux inférieurs à 0-24cm, dans ce dernier sol. A l'opposé, les colonnes de sol représentent une situation équivalente aux sols de plaine non drainés où l'eau pénètre verticalement. La redistribution de l'herbicide dans le sol se fait donc en fonction du cheminement de l'eau.

## 2) L'INTENSITE DU TRANSPORT

Le mouvement ne constitue pas la seule voie de disparition de l'herbicide ; cependant, il est possible, (en faisant abstraction de la dégradation qui peut être différente entre les 2 sols et les 2 niveaux considérés), d'évaluer l'intensité du transport dans le sol au cours du temps, par l'intermédiaire du rapport: teneur en atrazine dans le niveau 0-6cm/teneur en atrazine dans le niveau 6-12cm. D'après les valeurs présentées dans le tableau ci-dessous, on constate que le mouvement vers la profondeur est bien plus important dans le pélosol au cours de la période d'été.

| Dates            | 18.05 | 02.06 | 18.06 | 04.07 | 19.07 | 20.08 | 01.10 |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Sols             | 1973  | 1973  | 1973  | 1973  | 1973  | 1973  | 1973  |
| Pélosol          | 16.2  | 8.0   | 11.5  | 8.1   | 24.0  | 5.5   | 2.8   |
| Sol brun lessivé | 40.0  | 56.0  | 28.0  | 13.9  | 16.6  | 3.8   | 3.7   |

Après le semis de maïs, le pélosol présente une hétérogénéité plus marquée que le sol brun lessivé car ce dernier est plus sensible au tassement par les outils de préparation du sol. Par ailleurs, en période sèche d'été, le pélosol présente de nombreuses fentes de retrait. Ainsi, le mouvement de l'herbicide dans le pélosol est le résultat d'une élution comme dans le sol brun lessivé, mais aussi d'un transport "mécanique", sous l'étroite dépendance de la force et de la fréquence des précipitations qui vont modifier la structure. Après cette phase qui conduit à une diminution de la macroporosité, seule l'élution interviendrait avec une intensité sensiblement identique pour les 2 sols.

### 3) EXPORTATION D'HERBICIDE SOUS FORME LIBRE

Dans la mesure où la circulation de l'eau est différente dans les 2 sols, les exportations d'atrazine par les eaux de drainage ne sont pas représentatives de l'intensité de son transport ; elles expriment seulement la résultante des possibilités de désorption-adsorption offertes aux molécules résiduelles.

Malgré un complexe colloïdal plus important, théoriquement apte à une plus forte adsorption de l'herbicide, le pélosol présente des exportations plus importantes que le sol brun lessivé. En 1972-1973, 1,94% du produit appliqué est exporté à partir du sol argileux contre 0,85% pour le sol limoneux ; en 1973-74, les valeurs sont respectivement de 0,54 et 0,005%.

L'importance du rôle joué par le mode de cheminement de l'eau qui, conditionne par la structure, influe sur les possibilités de désorption-adsorption de l'herbicide, est confirmée par les résultats obtenus à l'aide de colonnes de sol où la circulation de l'eau est verticale. Dans ce cas, les exportations sont égales à 2,26% pour le pélosol et à 3,57% pour le sol brun lessivé. Cette inversion dans la quantité de résidus exportée à partir de chaque sol pourrait être due à une participation des métabolites dans la radioactivité s-triazinique dosée.

En définitive :

- Le transport de l'atrazine est étroitement lié aux propriétés physiques du sol,

- Sans préjuger de la vitesse de transport, dans le pélosol, le mouvement de l'herbicide est assuré, non seulement par élution comme dans le sol brun lessivé, mais également par un transport "physique" lié aux variations et à l'homogénéisation de sa structure,

- Dans les sols argileux équipés d'un réseau de drains, les eaux de drainage assurent une exportation d'atrazine de l'ordre de 0,5 à 2% par rapport à la dose appliquée. Pour les sols limoneux, ces valeurs sont plus faibles (0,0 à 1%) et une partie du produit désorbé pénètre dans les niveaux situés en dessous de la couche

de labour.

Dans la mesure où l'herbicide est soumis simultanément au lessivage et à la dégradation, la différence de mouvement de l'herbicide dans les 2 sols que nous avons établie est très hypothétique. En effet, la quantité de résidus présents à un niveau donné peut être le résultat d'un transport d'atrazine en ce point, suivi d'une dégradation sur "place" ou/et celui d'un transfert simultané de matière active et de métabolites. Dans ce cas, la quantité de résidus dosée sera fonction de l'activité de dégradation du sol et de l'adsorption des métabolites par le complexe colloïdal. Ainsi, pour différencier le mouvement de l'herbicide dans les 2 sols et définir le rôle joué par la structure, il faut travailler dans des conditions ne permettant qu'une dégradation minime de l'herbicide.

#### B - STRUCTURE, ADSORPTION-DESORPTION ET MOUVEMENT

Dans une étude du mouvement où la structure des sols est amenée à un état identique, on constate, à l'issue de la percolation des colonnes de sol par un volume d'eau équivalent à 550mm de précipitations, à flux constant, la présence de 10% du produit appliqué dans le niveau 0-2cm du pélosol contre 2% pour le sol brun. Par ailleurs, le maximum de concentration en herbicide se trouve respectivement dans le niveau 2-4cm et 6-10cm, tandis que l'élution, bien qu'équivalente (10-13%) pour les 2 sols est au départ moins intense dans le pélosol.

L'utilisation des deux sols avec une structure naturelle stabilisée (cubes Vergière), dans les mêmes conditions de percolation que les colonnes, modifie considérablement la répartition de l'atrazine. Le profil de distribution devient alors semblable à celui obtenu en plein champ, en particulier pour le pélosol qui présente un maximum de concentration en herbicide dans le niveau 0-2cm. Dans le cas du sol brun lessivé, ce maximum se situe à 4-6cm avec une redistribution importante d'atrazine en profondeur. Comme pour les colonnes de sol à structure remaniée, les quantités d'herbicide éluées par l'eau sont semblables pour les 2 sols, mais très supérieu-

res (45-49%), et on observe alors une élution, au départ, plus intense pour le pélosol. Sur la base du pouvoir d'adsorption attribué, à priori, à la teneur en matière organique et en argile des sols, le profil de distribution de l'atrazine dans les colonnes ou les cubes de sol brun lessivé pourrait être dû à une adsorption plus faible que celle ayant lieu dans le pélosol. Cependant, la mesure du coefficient d'adsorption montre que le pélosol, avec 2% de matière organique et 50% d'argile, possède un pouvoir d'adsorption de l'atrazine inférieur ( $K_d = 2,84$ ) à celui du sol brun lessivé ( $K_d = 3,06$ ), dont la teneur en ces éléments est respectivement de 1,6 et 24%. Ainsi, les critères : teneur en matière organique, teneur en argile et capacité totale d'échange, ne sont pas suffisants pour préjuger des possibilités d'adsorption de l'atrazine par 2 sols différents. La nature de la matière organique et le pH qui conditionne les possibilités de protonation de la molécule d'atrazine, ainsi que la dissociation des groupements fonctionnels acides, même à valeurs proches de la neutralité, pourraient jouer un rôle essentiel sur l'adsorption.

Les molécules d'atrazine et de ses métabolites, en fonction de leur structure et du pH, établissent des liaisons de différents types et énergies avec la matière organique qui, elle-même, intervient par sa polarité. De ce fait, les possibilités de mouvement de résidus s-triaziniques sont mieux appréciées par l'établissement d'une cinétique de désorption que par le  $K_d$ . En effet, on remarque que le 2-chloro-4-éthylamino-6-amino-s-triazine avec un  $K_d$  inférieur à celui de l'atrazine ( $K_d = 1,83$  pour le pélosol, 1,31 pour le sol brun lessivé) est moins facilement désorbé. Par ailleurs la désorption permet de mettre en évidence, par un choix adapté des solvants, la nature des liaisons établies, par l'intermédiaire du partage qui s'établit entre l'adsorbant et le solvant ou de la compétition des constituants du solvant vis-à-vis des sites d'adsorption de l'herbicide. Ainsi, l'urée 0,5M exerce, pour tous les produits s-triaziniques et, quel que soit le sol, une meilleure désorption que l'eau et le chlorure de calcium 0,5M ( $\text{Urée} > \text{H}_2\text{O} > \text{CaCl}_2$ ).

En définitive, nous référant au mouvement de l'herbicide, les



résultats obtenus à partir des expériences relatives à l'effet de la structure et à l'adsorption-désorption nous montrent que:

- Le  $K_d$  n'est pas directement lié à la teneur en matière organique, à la teneur en argile et la capacité totale d'échange des sols, mais il est très dépendant de la nature de la matière organique et du pH.

- Le  $K_d$  n'exprime pas les possibilités de désorption, donc de mouvement, et celles-ci varient avec la composition du solvant.

- L'augmentation de la porosité réduit le transfert de l'herbicide dans le sol et accroît ses exportations sous forme "libre".

Si nous considérons les possibilités de désorption de l'atrazine par l'eau, identiques pour les 2 sols, il est logique que les quantités éluées soient semblables. Dans ce cas, la plus forte pénétration de l'herbicide observée dans les colonnes ou les cubes Vergière de sol brun lessivé, résulte de son instabilité structurale face à l'action de l'eau (agrégats à l'eau : pélosol 67,5%, sol brun lessivé 40,4%). Il y a pour le sol brun une dispersion des agrégats qui contribue à un transport "mécanique" de l'herbicide associé aux particules de sol. Au champ, ce phénomène est minimisé. En effet, lors de la préparation du semis qui intervient avant l'application de l'herbicide, le sol brun subit un tassement qui altère sa structure et réduit sa porosité. De ce fait, on comprend pourquoi les transferts dans l'horizon Ap et les exportations peuvent être plus importantes dans le pélosol : porosité plus forte qui réduit l'adsorption, évolution de la structure et fentes de retrait qui favorisent le transport "mécanique".

Du point de vue pratique, le travail du sol et la fertilisation influenceront la rémanence et donc la contamination des niveaux profonds du sol et des eaux.

### C - DEGRADATION ET PERSISTANCE

Le mouvement de l'herbicide, en tant que facteur affectant la persistance, joue un rôle peu important, mais de toute manière supérieur dans le pélosol que dans le sol brun lessivé. Or, la durée de vie de l'atrazine est plus longue dans le sol qui permet

un mouvement plus intense. L'origine de l'écart de persistance devait donc être recherchée dans le processus de dégradation.

L'étude de la dégradation nécessite, obligatoirement, l'extraction totale de la matière active résiduelle et de ses dérivés, ainsi qu'une technique de détection permettant le dosage de quantités présentes à l'état de traces. Si la difficulté de la détection a pu être résolue par l'utilisation d'atrazine radioactive, par contre, même en adaptant nos réactifs d'extraction, le taux de recouvrement varia entre 35 et 50% après un temps de contact sol-herbicide supérieur à 1 mois. Malgré cela, plusieurs points ont été précisés. Dans des conditions d'incubation, la dégradation par voie biologique de la molécule intervient dans les 2 sols dès le premier jour et affecte, en premier lieu, la chaîne éthyl. Même si nous avons pu observer un arrêt ou un ralentissement de la dégradation de l'herbicide pendant la phase de minéralisation intense du carbone endogène des sols, il n'existe pas de relation directe entre l'activité minéralisatrice des microorganismes et l'intensité de dégradation. En effet, l'adjonction au sol d'un substrat organique plus ou moins labile, modifie le métabolisme de l'atrazine ; mais cette modification dépend de la nature du substrat et du type de sol. Les amendements organiques pourront donc influencer la persistance, et ce, d'une manière différente pour les 2 sols. Même si la rupture de la chaîne éthyl de l'atrazine constitue une réaction relativement aisée, le processus de dégradation reste lent. Ainsi, la différenciation entre les 2 sols n'est bien appréciée qu'un an après le traitement. On observe alors la présence de 6 métabolites dans chaque sol, mais avec des répartitions différentes. Les dérivés chlorés dominent dans le pélosol tandis que les hydroxylés constituent l'essentiel des résidus du sol brun, mais le total des déalkylés est identique pour les 2 sols.

Puisque la dégradation biologique (déalkylation), présente la même importance dans les 2 sols, la différence de persistance de l'atrazine résulte de sa dégradation par voie abiotique ; la légère acidité du sol brun lessivé favorise la réaction d'hydroxylation. Dans ce sol, la réaction pourrait être freinée par l'apport d'amendements calcaires.

## D - "BLOCAGE" DES RESIDUS S-TRIAZINIQUES ET PERSISTANCE

Toutes les analyses qualitatives ou quantitatives présentées sont entachées par l'imprécision due à l'impossibilité de parvenir à une extraction totale des résidus s-triaziniques. L'utilisation de l'atrazine marquée au  $^{14}\text{C}$  sur le noyau s-triazinique montre que ce "blocage" est progressif et proportionnel à la teneur en matière organique des sols. Après un an, 64% de la radioactivité appliquée est bloquée par le pélosol, et 49% dans le sol brun lessivé. Cette séquestration constitue donc un processus essentiel dans la réduction de la persistance des composés s-triaziniques.

Cependant, un complément de radioactivité peut être séparé par l'intermédiaire de l'extraction de la matière organique au moyen de réactifs alcalins, mais la majeure partie reste dans la fraction humine (pélosol 70%, sol brun lessivé 50%).

Le fractionnement de l'extrait organique montre le rôle prédominant des acides fulviques par rapport aux acides humiques. Après un an, les acides fulviques portent 22% de la radioactivité non extractible à partir du pélosol et 36% pour le sol brun lessivé. Toutefois, la différence des 2 sols dans la quantité de résidus séquestrés et dans leur teneur en acides fulviques, acides humiques et humine, oblige, pour apprécier la contribution de chacune des fractions dans la séquestration des résidus, à établir le rapport :

Taux de radioactivité fixée sur la fraction organique

Taux de carbone de la fraction organique

Ce rapport, appelé coefficient d'affinité évolue avec le temps, mais l'importance du rôle joué par chaque fraction s'établit toujours de la manière suivante :

Acides fulviques > Acides humiques > Humine

Cette activité prépondérante des acides fulviques est vraisemblablement liée à leur richesse en groupements fonctionnels et chaînes aliphatiques.

Si aucun traitement réalisé n'a permis l'extraction de la radioacti-

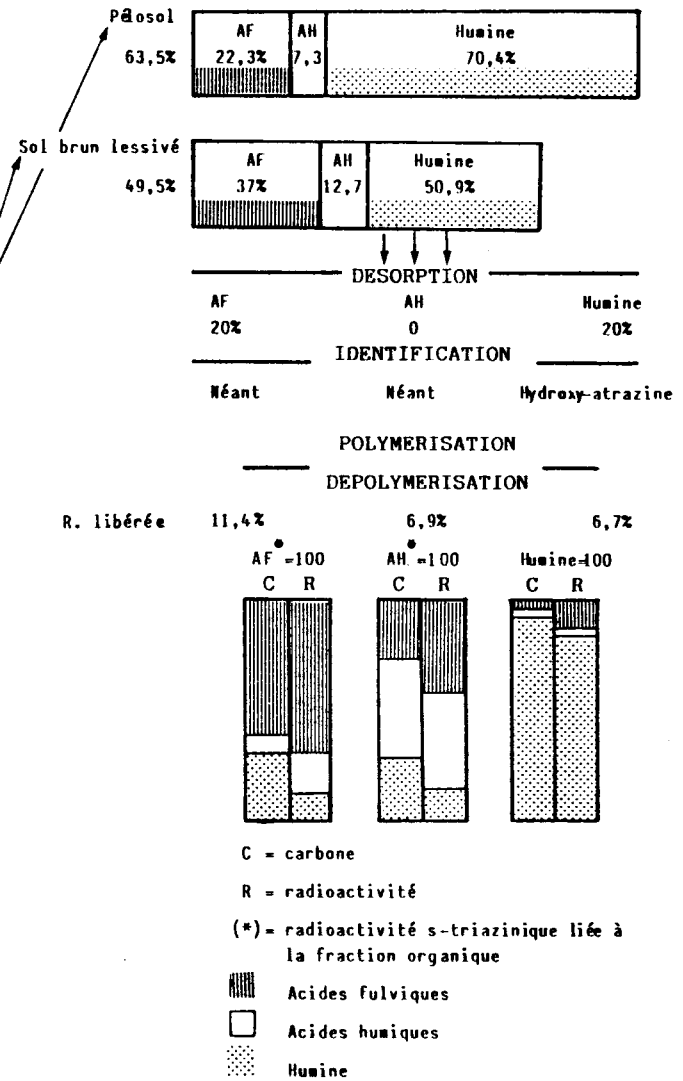
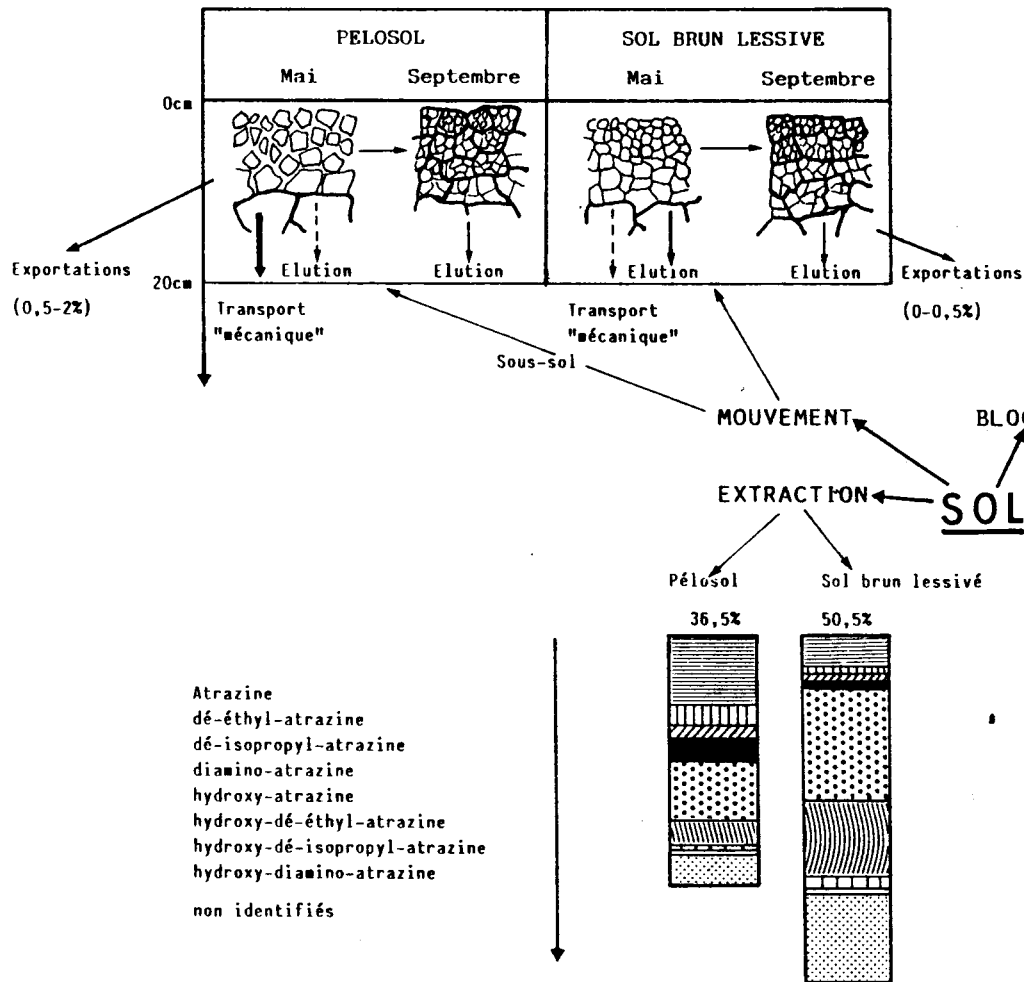
tivité liée aux acides humiques, par contre, 20% de celle liée aux acides fulviques est libérée par dialyse. De même, 20% de la radioactivité résiduelle de l'humine est extraite par l'eau. La radioactivité ainsi libérée serait due à une altération du réseau tridimensionnel de la matière organique lors de son extraction, entraînant la libération des résidus qui y étaient emprisonnés ou adsorbés peu énergiquement.

La modification des structures macromoléculaires, par voie biologique et physico-chimique, de chacune des fractions portant une radioactivité liée, aboutit à une libération secondaire de résidus s-triaziniques peu importante (6 à 11%).

Dans la réorganisation de la matière organique ainsi obtenue, la redistribution de la radioactivité dans les fractions néoformées ne suit pas celle du carbone. Cela conduit à l'hypothèse d'une réadsorption partielle des produits libérés au cours de la dépolymérisation-polymérisation de la matière organique. Il pourrait par ailleurs exister un transfert sélectif de molécules organiques à coefficient d'affinité différent.

L'absence d'identification des composés liés à la matière organique, hormis l'hydroxy-atrazine obtenue par hydrolyse acide à partir de l'humine, rend hypothétique le rôle joué par le processus de séquestration vis-à-vis de la persistance de l'atrazine. Cependant, ce mécanisme garde tout son intérêt dans une optique écologique où le blocage des métabolites de l'herbicide supprime une source possible de contamination du milieu.

Pour résumer l'évolution de l'atrazine dans les 2 sols, on peut adopter le schéma suivant :



En l'état actuel de nos recherches, en fonction des techniques ayant pu être mises en oeuvre pour suivre l'évolution de l'atrazine dans les 2 sols, nous pouvons attribuer à la dégradation par voie physico-chimique, l'origine de la différence de persistance existant entre les deux sols.