

# La dissipation des produits phytosanitaires appliqués au sol

Géraldine Grébil, Sandra Novak, Corinne Perrin-Ganier, Michel Schiavon<sup>1</sup>

La dissipation des produits phytosanitaires débute, *a priori*, dès leur application au sol. Deux processus fondamentaux vont contribuer à la disparition de la substance mère à partir du point d'application :

- la **dispersion**, qui va entraîner le produit et éventuellement ses dérivés hors du point d'application ou du volume de sol dans lequel il est recherché;
- la **dégradation**, qui assure la transformation de la molécule initiale d'une manière plus ou moins prononcée, pouvant aller jusqu'à sa minéralisation.

La connaissance de la dynamique de dissipation d'un produit en un point donné est généralement évaluée, de manière indirecte, par le dosage de la matière active présente dans un volume de sol au cours du temps qui suit l'application. Ainsi apparaissent deux autres processus susceptibles d'affecter la notion de dissipation :

- la disponibilité à l'extraction qui diminue par la formation de résidus non extractibles;
- les performances analytiques de la méthode utilisée (efficacité de l'extractant, limite de détection).

L'appréciation de la dissipation par la mesure de la persistance ou de la demi-vie, revêt le plus grand intérêt tant du point de vue agronomique qu'environnemental (durée de l'activité biocide attendue, quantité de produit disponible à la dispersion). Elle ne constitue cependant qu'une

valeur très approximative et surtout variable en fonction de la méthodologie analytique mise en œuvre et des conditions de milieu rencontrées. De plus, la mesure de la persistance ne renseigne en rien sur la dynamique et l'intensité de chacun des processus ayant contribué à la dissipation du produit.

Pour préciser l'importance relative de chacun des processus qui affecte la dissipation d'une molécule appliquée au sol, il faut opérer un changement d'échelle et passer de la parcelle, système ouvert où seule la persistance est mesurable, au modèle expérimental plus ou moins complexe. Dans ce cas, l'utilisation de molécules marquées au <sup>14</sup>C et une expérimentation menée en conditions partiellement ou totalement contrôlées permettent, non seulement de préciser la notion de persistance, mais également d'évaluer le rôle de l'un ou de chacun des processus mis en jeu. Mais il se pose alors la question d'extrapolation de ces valeurs aux conditions naturelles à l'échelle de la parcelle.

Nous nous proposons ici, d'examiner de manière succincte, les processus et les facteurs intervenant dans la dissipation des produits phytosanitaires appliqués au sol.

## Dissipation par dispersion

Lors du traitement, le produit qui parvient au contact du sol est susceptible d'être soumis à des mouvements dont la mise en œuvre et l'ampleur vont dépendre de l'état du produit (adsorbé, libre,

### Les contacts

1. ENSAIA/INRA, Laboratoire Sols et Environnement, 2, avenue de la Forêt de Haye, BP 172, 54505 Vandœuvre-lès-Nancy

microcristallisé...), de ses propriétés physiques (tension de vapeur, constante de Henry, solubilité dans l'eau, Kow...) et des conditions climatiques (température, humidité du sol, mouvements de l'air, pluviosité...). Ainsi, le produit peut migrer dans la solution du sol par diffusion, passer dans la phase gazeuse du sol ou dans l'air, être entraîné verticalement et/ou latéralement sous l'action des excédents d'eau. Tandis que le mouvement par diffusion contribue à « installer » le produit dans l'espace proche du point traité en vue d'une action biocide optimale, la volatilisation et le transfert par convection ont une action le plus souvent néfaste tant du point de vue agronomique (perte de produit hors de l'espace traité) qu'environnemental (contamination de l'air, de l'eau, de la profondeur du sol et de surfaces non soumises au traitement). La connaissance des mécanismes et de l'action des facteurs qui affectent ces deux voies de transfert sont donc d'une importance capitale afin de préserver l'efficacité du traitement en même temps que la qualité de l'air, de l'eau ou de l'environnement dans son ensemble.

▼ **Tableau 1 – Volatilisation de différents pesticides en fonction du temps et dans différentes situations expérimentales (d'après Glotfelty *et al.*, 1984).**

### La volatilisation

La volatilisation des pesticides, définie comme un départ de produit à partir de la surface du sol en phase vapeur est un processus dont on a,

depuis longtemps, tenté d'évaluer l'importance (Foy, 1964; Kearney *et al.*, 1964; Burt, 1974). Toutefois, peut-être en raison des méthodologies très critiquables employées et des résultats contradictoires obtenus, cette voie de dispersion n'a pas retenu une particulière attention, même si dès 1965, Abbot *et al.* faisaient état d'une contamination des eaux de pluie par le lindane, la dieldrine et le DDT. C'est vraisemblablement la confirmation de ces résultats par des suivis ultérieurs, dont Bidleman (1999) donne un bref aperçu, qui a conduit au développement des recherches sur ce thème. Trois voies de recherche ont simultanément progressé : la méthodologie d'étude, l'évaluation du phénomène, y compris sous conditions « naturelles » et la connaissance des mécanismes élémentaires et des facteurs mis en jeu.

L'évaluation du phénomène de volatilisation était le plus souvent réalisée de manière indirecte par dosage des résidus après dépose du produit sur un support de nature variée (métal, verre, sol...) (Foy, 1964; Kearney *et al.*, 1964). L'évolution de la recherche a conduit à des modèles expérimentaux permettant l'étude du rôle des phénomènes élémentaires qui interviennent (adsorption/désorption, fugacité, partage sol-eau-air, diffusion moléculaire, convection...) et des facteurs qui les affectent (tension de vapeur, constante de Henry, propriétés adsorbantes du sol, état d'humidité, température, circulation de l'air...) (Jaunky, 2000), ainsi qu'à des mesures de la volatilisation dans des conditions « naturelles » qui intègrent l'action de l'ensemble de ces paramètres (Glotfelty *et al.*, 1984; Cooper *et al.*, 1990).

Sur la base des quelques travaux déjà menés sur ce thème de recherche, on soulignera :

- que pour certains produits, la volatilisation peut constituer une voie importante de dissipation (tableaux 1 et 2) en particulier sur sols humides, sous l'influence de l'évaporation de l'eau;
- que la modélisation du mécanisme est complexe et n'est pour l'instant que rudimentaire;
- que l'essentiel des travaux porte sur des produits à forte tension de vapeur (même si cette caractéristique n'est pas le facteur nécessairement dominant dans la volatilisation).

Dans la mesure où les produits retrouvés dans l'air ou dans les précipitations ne sont pas nécessairement ceux manifestant une forte volatilité (Chevreuil *et al.*, 1993 et 1996), on

Produit et mode d'application	Quantité volatilisée (%)	Temps écoulé
<b>Trifluraline</b> (tension de vapeur : $1,1 \cdot 10^{-4}$ mmHg à 25 °C)		
Incorporation dans 0-2,5 cm	22	120 jours
Incorporation dans 0-7,5 cm	3,4	90 jours
Surface sol sec	2-25	50 heures
Surface sol humide	50	3-7,5 heures
<b>Lindane</b> (tension de vapeur : $6,3 \cdot 10^{-5}$ mmHg à 25 °C)		
Surface sol sec	12	50 heures
Surface sol humide	50	6 heures
	90	6 jours
<b>Chlordane</b> (tension de vapeur : $1.10^{-5}$ mmHg à 25 °C)		
Surface sol sec	2	50 heures
Surface sol humide	50	2,5 jours
<b>DCPA</b> (tension de vapeur : $2,5 \cdot 10^{-5}$ mmHg à 25 °C)		
Surface sol humide	2	34 heures

peut s'interroger sur le rôle de la volatilisation dans la contamination de l'atmosphère. Ainsi, la participation à la contamination de l'air des dérives observées lors des traitements et de l'érosion éolienne des sols secs traités doit être élucidée et évaluée.

### Transfert sous l'action des mouvements de l'eau

Même si le mouvement des particules de sol peut assurer le transfert de pesticides, l'eau constitue le principal vecteur du transport.

Le mouvement de l'eau s'effectue de manière différente suivant qu'il a lieu dans la zone de sol saturée ou non saturée en eau. Pour l'essentiel, dans la zone non saturée du sol, l'eau et les solutés s'écoulent verticalement (lixiviation et lessivage), alors que le mouvement est latéral dans la zone saturée (nappe, surface d'un sol engorgé ou non perméable).

#### LESSIVAGE-LIXIVIATION

Selon la perméabilité du sol, la vitesse d'écoulement va être plus ou moins élevée, mais la densité de flux, liée à la perte de charge totale (gradient hydraulique) va également varier avec la teneur en eau du sol. En milieu homogène du point de vue hydrodynamique, les écoulements en milieu non saturé sont décrits par la loi de Richards. La microporosité de l'espace intra-agrégat est généralement considérée comme homogène et le flux est alors qualifié de matriciel. Mais la majorité des sols ne sont pas assimilables à des milieux homogènes et l'espace inter-agrégats, constitué de macropores (fissures, biopores...) est le siège d'un autre type de transport : le **flux préférentiel**, mis en évidence depuis plus de cent ans (Lawes *et al.*, 1882) mais longtemps négligé dans les études de modélisation et les expérimentations de laboratoire (Jury et Flüher, 1992).

Le flux préférentiel désigne le passage de l'eau dans le milieu poreux à travers des chemins privilégiés et peut induire un transport rapide des solutés. Dans ces conditions, les processus d'adsorption, de diffusion et de dégradation, n'ont pas le temps d'intervenir, du moins de manière significative.

Ainsi, les produits phytosanitaires peuvent atteindre rapidement les couches profondes du sol, pauvres en matière organique et en micro-organismes, où l'adsorption et la dégradation

EPTC	kg ha <sup>-1</sup>	% du total appliqué
Dose appliquée	3,04	100
Pertes dans les eaux de ruissellement	0,21	7
Volatilisation à partir de l'eau	0,86	28
Volatilisation à partir du sol humide	1,38	45
<b>Total volatilisé</b>	<b>2,24</b>	<b>73</b>

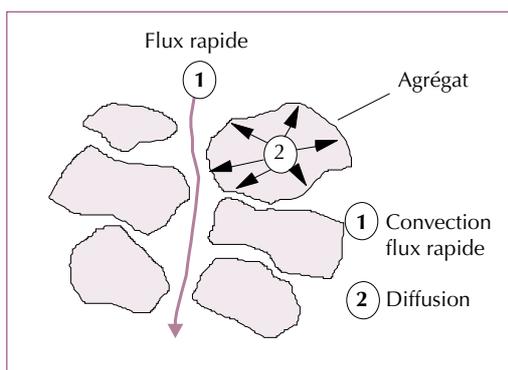
sont réduites (Miller *et al.*, 1997). Dans la mesure où le sol n'assure plus son rôle de filtre, les risques de contamination des nappes sont alors élevés (Aderhold et Nordmeyer, 1995).

L'équation de Richards n'est pas adaptée pour décrire l'écoulement de l'eau et d'autres concepts doivent être utilisés.

Le sol peut être considéré comme un milieu poreux comportant deux *continua* d'eau distincts mais connectés entre eux (figure 1) (Jarvis *et al.*, 1991; Gerke et van Genuchten, 1993) : l'un où l'eau est mobile et l'autre où l'eau est immobile (Addiscot, 1984; Tillmann *et al.*, 1991). Dans des conditions de flux non saturés, la teneur en eau immobile a été évaluée à 25-40 % de la teneur en eau totale du sol (Nielsen et Biggar, 1961; Gaudet *et al.*, 1977; Lennartz et Meyer-Windel, 1995).

Le mouvement des solutés dans l'eau immobile s'effectuerait exclusivement par diffusion. Les interactions entre les deux domaines se font par diffusion. Le domaine de « l'eau immobile » peut

▲ Tableau 2 – Quantités d'EPTC dans les eaux de ruissellement et volatilisées à partir de l'eau et du sol humide lors d'une application par submersion d'une luzerne (d'après Cliath *et al.*, 1980).



▲ Figure 1 – Schéma des mouvements des solutés dans un sol structuré proche de la saturation, selon le concept d'eau mobile-immobile (la flèche 1 représente le flux rapide de l'eau dans la macroporosité et la flèche 2, la diffusion lente des solutés vers l'extérieur de l'agrégat), d'après Green et Khan (1987).

ainsi constituer une source ou un puits de solutés vis-à-vis de l'eau mobile. Mais dans certains cas, l'eau immobile peut se révéler inaccessible à l'eau mobile. Les teneurs en solutés de l'eau mobile ne seront alors pas modifiées au cours de leur transfert car la diffusion entre les deux domaines ne peut intervenir (figure 2).

À partir de ces concepts établis à l'aide d'expériences de laboratoire, la difficulté réside dans l'évaluation du transport qui résulte d'une interaction de processus au niveau de la parcelle.

Sur la base de ces observations concernant les mouvements de l'eau, on perçoit que deux facteurs sont primordiaux dans le déterminisme du transfert d'un pesticide : la pluviométrie et les caractéristiques structurales du sol.

La pluviométrie doit être considérée sous différents aspects, à la fois dans son intensité et dans sa distribution dans le temps. La pluie non efficace par rapport à la mise en place de mouvements gravitaires favorisera la diffusion, notamment vers le compartiment « d'eau immobile ». Une part du produit sera alors soustraite au mouvement par convection. Ainsi, l'effet d'une pluie intense dépendra de son positionnement par rapport à d'autres événements pluvieux modérés.

Par ailleurs, la structure du sol détermine la taille du compartiment « eau immobile ». Lorsqu'on envisage le mouvement d'un pesticide, on doit prendre en compte le fait que la taille de ce compartiment est influencée par des facteurs édaphiques, mais aussi par les pratiques culturales. De plus, elle est en constante évolution. Ce dernier aspect semble particulièrement important, car au cours du temps, cette évolution tend à conférer au sol une porosité plus fine

et plus homogène. Cela a pour conséquence de réduire le flux préférentiel et d'accroître le mouvement matriciel. Ceci pourrait expliquer en partie, les résultats obtenus sur sols drainés, où plus le délai séparant le traitement de la première pluie efficace au drainage est long, moins les quantités de résidus exportées sont fortes (Southwick *et al.*, 1990; Lafrance *et al.*, 1997; Novak *et al.*, 1998)

#### LE RUISSELLEMENT

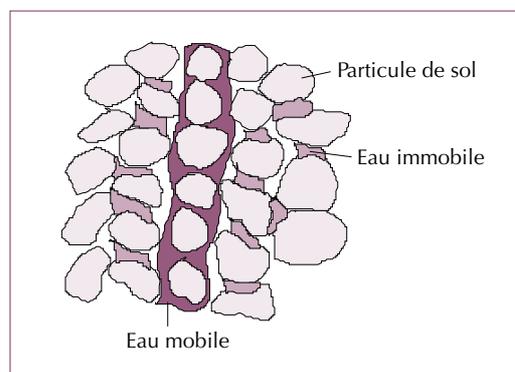
Lorsque l'intensité de la pluie est supérieure à la capacité d'infiltration, ou bien lorsque la capacité du sol à stocker l'eau est dépassée, il y a ruissellement d'eau à sa surface. À ce ruissellement de surface, il faut ajouter le ruissellement hypodermique qui se produit lorsque la conductivité latérale est plus importante que la conductivité verticale. Ce ruissellement est souvent associé à une pente et favorisé par un changement de porosité entre la couche de labour et l'horizon sous-jacent. Dans bien des situations ces différents types de ruissellement coexistent.

Le ruissellement peut affecter une grande diversité de sols, toutefois il est peu probable sur sols bien structurés reposant sur une roche mère filtrante (ex : rendzines sur calcaire karstique). Sa mise en place va dépendre de relations entre les conditions climatiques (pluviosité, gel-dégel) et les propriétés structurales du sol.

Après un travail du sol, la couche de labour présente une structure fragmentaire favorable à l'infiltration ( $30-60 \text{ mm h}^{-1}$ ). Sous l'action de la pluie (ou du gel), les agrégats se désagrègent et les éléments constitutifs se repositionnent, le sol s'affaisse avec perte de la macroporosité. En surface, sous l'action de la pluie, les particules isolées conduisent au colmatage de la porosité de surface. La réorganisation des particules sur place ou après transport peut conduire à la formation d'une « croûte de battance » qui réduit considérablement la capacité d'infiltration de l'eau (Boiffin *et al.*, 1986).

La mise en place du ruissellement s'accompagne le plus souvent d'un phénomène d'érosion du sol. Le détachement des particules est le résultat de la désagrégation par la pluie ou par les forces de cisaillement du ruissellement. Les formes prises par l'érosion vont varier suivant l'organisation de l'eau à la surface du sol et l'énergie qu'elle acquiert (Mosimann *et al.*, 1991). On distingue l'érosion diffuse où le

► Figure 2 – Accessibilité de l'eau immobile en conditions de flux non saturé dans un sol sableux homogène (d'après Lenartz et Meyer-Windel, 1995).



mélange eau-sédiment s'écoule comme une nappe et l'érosion linéaire, résultant de la concentration de l'eau, à l'origine de la formation de rigole et ravine, voire de fossés. Plusieurs tonnes de terre peuvent ainsi être transportées hors de la parcelle. L'importance du phénomène varie selon la pluie (intensité, durée), le sol (état de surface, stabilité structurale, état d'humidité lié aux précipitations antérieures), la pente, la surface de la parcelle et le couvert végétal.

Dans ce contexte, le transport des pesticides par ruissellement peut se faire soit à l'état soluble, soit sous forme adsorbée aux particules de sol érodées. Si les pesticides mobilisés à partir des surfaces des végétaux traités parviennent dans les eaux de ruissellement sous forme soluble, par contre la mobilisation de ceux présents à la surface du sol suppose la mise en œuvre de différents mécanismes (Ahuja et Lehman, 1983 ; Ahuja, 1986) : la désorption, la diffusion et la turbulence (qui favorise les échanges entre la solution du sol et l'eau mobile), la dissolution et l'érosion. L'épaisseur de sol affectée par la mise en œuvre de ces mécanismes varie en fonction des caractéristiques du ruissellement (Lecomte, 1999).

Ainsi, les quantités de pesticides transférées dépendent de divers facteurs relatifs aux propriétés physico-chimiques des produits et du sol (Kow, Kd, Kfd...), mais également de la manière dont se développe le ruissellement (Klöppel *et al.*, 1994), elle-même dépendante des propriétés physiques du sol et de son état hydrique, du travail du sol, des caractéristiques de la pluviométrie et du couvert végétal. La plupart de ces paramètres sont évolutifs. Il est difficile de cerner à tout instant leurs interactions et les dosages de résidus dans l'eau, sous conditions naturelles, à l'échelle de la parcelle, n'en donnent que la résultante.

De l'analyse d'un certain nombre de résultats (Schiavon *et al.*, 1995), deux observations apparaissent comme intéressantes du point de vue de la protection de la qualité de l'eau de surface : la première pluie donnant lieu au ruissellement peut exporter jusqu'à 90 % des exportations totales consécutives à un traitement, mais son efficacité décroît lorsque le délai entre le traitement et son intervention augmente. Ceci suppose qu'on peut réduire les transferts par ruissellement par un meilleur positionnement du traitement par rapport aux précipitations.

En revanche, améliorer la stabilité structurale du sol et le maintien de sa porosité reviendrait à favoriser les transferts verticaux et à déplacer le problème de la pollution de l'eau. Il reste cependant à savoir si un bénéfice en terme de niveau de pollution de l'eau n'est pas envisageable.

Enfin, il apparaît clairement que la mobilité d'un produit phytosanitaire en conditions naturelles ne peut pas être prédite simplement à partir des constantes qui caractérisent son adsorption ( $K_d$ ,  $K_{oc}$ ) et sa dégradation ( $t_{1/2}$ ,  $DT_{50}$ ).

### Dissipation par transformation de la matière active

Lors du traitement une partie du produit entre en contact avec la surface des constituants du sol, tandis qu'une autre partie peut rester dans la solution du sol. En fonction de cette répartition, de la nature des surfaces mises en jeu, de l'activité biologique et des propriétés physico-chimiques, diverses réactions chimiques et/ou biochimiques peuvent intervenir et conduire à la transformation, voire à la minéralisation du pesticide.

### La dégradation abiotique

Ce type de dégradation, d'origine chimique et/ou photochimique est le plus souvent considéré comme mineur (Beestman et Deming, 1974). Cependant, nombreuses sont les revues bibliographiques soulignant l'importance de ces voies de dégradation et des travaux réalisés en ce domaine (Fusi, 1991 ; Ristori et Fusi, 1995).

La dégradation abiotique peut intervenir dans la solution du sol (Calvet, 1980), où l'hydrolyse acide ou basique est la réaction la plus fréquente. Mais il est démontré que les processus réactionnels sont généralement catalysés au niveau des surfaces des constituants du sol : argiles, matières organiques et oxydes métalliques (Senesi, 1993 ; Wolfe, 1990).

Le rôle des acides humiques dans la transformation abiotique des pesticides est moins étudié que celui des argiles. Toutefois, concernant l'atrazine par exemple, il a été démontré que l'hydrolyse augmente avec la teneur en acides humiques ou fulviques présents dans le milieu (Armstrong, 1968 ; Chester, 1989 ; Muir, 1991) alors que pour le furanone, ceux-ci pourraient jouer un rôle protecteur (Mietinnen *et al.*, 1993).

Pour les argiles, l'intervention ou non de la catalyse dans la dégradation d'une molécule dépend de leur nature minéralogique, tandis que la nature des produits formés peut varier, pour une argile donnée, en fonction du cation ou du métal de transition impliqué dans l'adsorption.

De l'examen des données de la littérature, on ne peut pas dégager de règle générale, ni pour ce qui concerne le comportement d'une famille de produits donnés à l'égard des argiles ou des matières organiques, ni pour ce qui concerne les interactions de ces constituants à l'égard d'un produit d'une famille chimique donnée.

Au-delà de cette observation, on remarquera que la mise en évidence de la dégradation abiotique fait appel à des modèles expérimentaux simples et à des conditions de milieu particulières. Dans ce contexte, quelle peut être la signification de ces réactions dans le sol, et comment les différencier des réactions biologiques sans modifier les propriétés physico-chimiques du milieu d'étude par la mise en œuvre de la stérilisation ?

Encore moins évident est le rôle joué par la photodégradation dans la dissipation des produits au niveau du sol. Même si certains chercheurs lui attribuent une action significative (Somasundaram et Coats, 1990; Chesters *et al.*, 1989), d'autres indiquent que cette dégradation ne concerne qu'une faible part de la matière active (Parochetti, 1978) Ainsi, les acides humiques pourraient intervenir, soit comme des photosensibilisateurs qui accélèrent, voire même induisent la photodégradation (Graham-Bryce, 1981), soit comme des inhibiteurs (Senesi, 1993).

Nous avons là un domaine de recherche qui doit progresser car ce type de dégradation interfère nécessairement avec les transformations biologiques. Lors de l'élimination de la matière active, les micro-organismes sont confrontés à la minéralisation de nouvelles molécules, souvent plus stables que la molécule mère (Welther-Sandor, 1994).

En définitive, du point de vue environnemental, si le relais par la biodégradation n'est pas assuré, la dégradation abiotique ne contribue le plus souvent, qu'à la perte du pouvoir biocide spécifique de la matière active et à la diversification de la pollution du milieu.

## La dégradation biologique

La biodégradation des pesticides dans le sol est le fait de micro-organismes de toutes sortes (actinomycètes, bactéries, champignons). En raison des structures chimiques de ces molécules de synthèse, inconnues par les micro-organismes, la biodégradation repose essentiellement sur l'intervention d'enzymes à faible spécificité qui sont détournées par rapport à leur substrat naturel (métabolisme « fortuit », métabolisme « gratuit »). Dans ce cadre, la transformation plus ou moins prononcée du pesticide, suppose l'intervention successive de diverses souches, chacune apportant une contribution partielle avec pour conséquence une accumulation plus ou moins temporaire de produits de transformation, chacun étant susceptible d'être à son tour transformé par une nouvelle souche. Cette dégradation est découplée du phénomène de croissance de ces espèces dégradantes, et leur maintien dans le milieu présuppose la présence d'une source d'énergie et de carbone appelée co-substrat. La matière organique du sol pourvoit naturellement à ces besoins nutritifs, mais le processus, généralement lent, peut être accéléré par des apports organiques particuliers (Deuet *et al.*, 1995; Soulas, 1999).

Toutefois, certains micro-organismes ont la faculté d'utiliser le pesticide comme source d'énergie et de carbone. Cette voie de dégradation, connue depuis longtemps pour les herbicides à activité hormonale (Audus, 1949), est généralement rapide et complète, mais ne concerne qu'un nombre limité de pesticides; c'est le cas par exemple des thiocarbamates (Bean *et al.*, 1988; Tal *et al.* 1989). Elle est assurée par des souches microbiennes qui s'adaptent rapidement et dont la taille augmente dans le milieu (Soulas, 1991).

Dégradation par métabolisme et co-métabolisme peuvent coexister. Ceci a été démontré pour le 2,4-D, pour lequel deux groupes microbiens interviennent successivement (Soulas, 1993). Cette diversité physiologique traduit la diversité des espèces microbiennes du sol impliquées.

Pour certains pesticides, on a pu observer au cours du temps une adaptation à leur dégradation. Ces nouvelles capacités métaboliques qui apparaissent et se développent suppose que l'information génétique soit portée par des éléments génétiques mobiles et échangeables : les plasmides. Cet échange entre différentes

souches appartenant à des espèces ou même à des genres bactériens différents permet une large dissémination du matériel génétique au sein de la population bactérienne du sol. Ce remodelage du génome des micro-organismes peut ainsi faire apparaître chez certaines espèces des combinaisons génétiques favorables, susceptibles d'assurer les relais enzymatiques nécessaires à la biodégradation (Rousseaux, 2001). Ces échanges peuvent contribuer à l'émergence de souches « hybrides », rassemblant l'ensemble des gènes nécessaires à la minéralisation du pesticide.

L'implication des micro-organismes dans la dégradation des pesticides a pour conséquence que tout facteur influant sur leur diversité et leur activité modifiera le résultat de leur action tant sur le plan qualitatif (diversité des produits formés) que quantitatif (cinétique de dégradation).

Pour mieux comprendre et évaluer le rôle possible de la biodégradation dans la dissipation des pesticides, au-delà d'un nécessaire effort dans l'étude du déterminisme génétique de la capacité des micro-organismes à dégrader un pesticide, il s'avère indispensable de poursuivre les travaux qui visent à préciser les conséquences résultant de l'interaction de différents facteurs évolutifs relatifs aux conditions édaphiques, climatiques et nutritionnelles, en relation avec les pratiques culturales et l'hétérogénéité des sols.

### Dosage des résidus et dissipation par formation de résidus non extractibles

La notion de dissipation et le suivi de sa dynamique est tributaire, outre de l'échantillonnage, des capacités analytiques qui englobent les notions de performance à l'extraction et de limite de détection. L'une est liée au choix d'un solvant et d'une méthodologie appropriée, l'autre à la technique analytique mise en œuvre.

Toutefois, par l'utilisation de pesticides marqués au  $^{14}\text{C}$ , dès les années 1970, il a été mis en évidence qu'une part de la radioactivité portée par le xénobiotique devenait progressivement non extractible. Naissait alors la notion de « résidus liés », définis en 1975 par l'U.S. Environmental Protection Agency de la manière suivante : *résidus de pesticides non extractibles par les solvants organiques, non identifiables chimiquement et qui restent dans le sol, après extraction exhaustive, au sein des fractions : acides fulviques, acides humiques et humine.*

À l'heure actuelle, les chercheurs se sont accordés pour substituer à l'expression « résidus liés » celle de « résidus non extractibles » qui englobe les résidus de produits xénobiotiques véritablement liés aux constituants du sol par des liaisons stables et ceux que l'on peut supposer être retenus par des liaisons réversibles de faible énergie, mais qui, emprisonnés dans la matrice du sol, sont devenus non accessibles aux solvants d'extraction. Ainsi, il faut noter que les résultats de leur évaluation peuvent varier suivant la procédure d'extraction adoptée.

Les travaux menés avec des produits de natures chimiques diverses tendent à montrer que ce phénomène intéresse toutes les familles chimiques et plus particulièrement, tous les produits phytosanitaires (Khan et Hamilton, 1980; Capriel *et al.*, 1985; Schiavon *et al.*, 1990; Winkelman et Klaine, 1991). L'ampleur du phénomène dépend de la réactivité chimique de la matière active et de ses produits de transformation. Ainsi, les anilines et les phénols conduisent à la formation de quantités importantes de résidus liés, tandis que pour les organochlorés, l'aptitude à former des résidus liés est faible et décroît avec le nombre de chlores portés par la molécule (Scheunert *et al.*, 1985, 1991).

La formation de résidus non extractibles intervient très rapidement après application des produits au sol. Cependant, l'intensité du phénomène et sa dynamique dépendent de divers facteurs biologiques ou abiotiques : concentration en pesticides dans le milieu, température d'incubation, temps de contact pesticide-sol, activité biologique, teneur en matière organique du sol et conditions d'incubation [laboratoire ou plein champ] (Schiavon *et al.*, 1990).

La formation de résidus non extractibles dépend certes de l'activité biologique, mais des processus physico-chimiques sont également impliqués. Ainsi, des résidus liés de monolinuron ou d'amitrole peuvent être obtenus en quantité importante par incubation avec un sol stérile (Ebing et Schuphan, 1979; Schuphan *et al.*, 1987; Dakhel, 2001).

L'extraction de la matière organique par des réactifs alcalins, après épuisement du sol en résidus libres, montre qu'une part importante de la radioactivité portée par le pesticide se trouve associée à cette fraction. Elle se distribue entre les acides fulviques et humiques, mais une part

non négligeable demeure associée à l'humine (Schiavon *et al.*, 1978). À ce sujet, les résultats présentés dans la littérature paraissent quelque peu contradictoires. En effet, pour certains auteurs ce sont les acides fulviques qui jouent le rôle essentiel dans la formation de résidus non extractibles, pour d'autres ce sont les acides humiques ou l'humine. En fait, ces divergences ne sont pas nécessairement réelles car les résultats portent sur des molécules xénobiotiques différentes et, par ailleurs, les mesures ne sont pas réalisées dans les mêmes conditions. Enfin, l'extraction alcaline de la matière organique, puis son fractionnement à pH acide, offrent des conditions favorables aux réactions d'hydrolyse, d'oxydation et de condensation susceptibles de perturber la répartition initiale des résidus non extractibles présents dans le sol (Schiavon *et al.*, 1978; Khan, 1980). Toutefois, différents travaux ont montré que le pourcentage de résidus non extractibles associés à chacune des fractions de la matière organique évolue rapidement. Au cours du temps, on observe une diminution du pourcentage de résidus fixés sur les acides fulviques au profit de fractions plus humifiées (Schiavon *et al.*, 1978).

Si la plupart des travaux mettent en évidence le rôle majeur de la matière organique dans la formation de résidus non extractibles, d'autres ont montré que la fraction minérale peut également participer à ce processus. En effet, certains chercheurs émettent l'hypothèse d'une migration des pesticides dans les espaces interlamellaires des argiles gonflantes (Capriel *et al.*, 1985).

Une autre manière de considérer la distribution des pesticides dans le sol réside dans l'examen de leur distribution dans les différents compartiments granulométriques. Les résultats disponibles actuellement montrent, pour l'atrazine, que l'essentiel des résidus liés est associé aux fractions granulométriques inférieures à 50 µm; fraction renfermant également la matière organique humifiée. Mais si la fraction 2-20 µm est la plus riche en résidus liés, on observe également qu'une part est associée aux fractions grossières du sol, supérieures à 50 µm, et plus particulièrement riche en matière organique non humifiée (Barriuso *et al.*, 1991).

Dans une nouvelle définition, publiée en 1984, l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) considère que doivent être exclus de la fraction « résidus non extractibles »

les fragments de molécules pesticides recyclés par des voies métaboliques et conduisant à des produits naturels. Dans ces conditions, l'évaluation de la radioactivité non extractible ne rend pas compte de l'importance de ces résidus; elle indique simplement une limite maximale possible. Il est donc nécessaire d'identifier la part de cette radioactivité qui revient à la molécule mère et/ou à ses métabolites dans la radioactivité mesurée. Deux approches sont possibles : soit la libération de ces résidus et leur identification (Khan, 1981; Andrea, 1994) soit l'utilisation de modèles de synthèse de composés humiques, où la réaction a lieu en présence du pesticide (Mathur et Morley, 1978).

La synthèse de modèles humiques en présence du pesticide ou de ses métabolites, permet d'examiner en conditions abiotiques, les possibilités d'incorporation des résidus en fonction de leur nature chimique. Grâce à cette approche, il a été possible de montrer que l'atrazine pouvait se lier d'une manière stable aux macromolécules humiques, mais le taux de formation de résidus liés est bien plus important pour ses métabolites chlorés alors qu'il est très discret avec l'hydroxyatrazine (Andreux *et al.*, 1992). Ainsi, il semblerait que certains produits se lient aux constituants du sol de manière irréversible sans aucune transformation préalable, alors que d'autres doivent subir une dégradation qui les conduit à une forme plus réactive.

Les résidus liés contractent avec le complexe organo-minéral des liaisons dont la nature exacte reste hypothétique. Le fait que les résidus non extractibles résistent aux extractions par des solvants organiques ou par échanges d'ions, mais soient sensibles aux hydrolyses acides et alcalines, suggère à certains chercheurs l'existence d'une liaison de covalence. En revanche, pour d'autres, ces résidus ne seraient que très fortement adsorbés, dans la mesure où les hydrolyses acide ou alcaline conduisent à la libération de résidus significativement différents (Saxena et Bartha, 1983).

Une autre hypothèse est également avancée : ces résidus pourraient être, du moins pour partie, emprisonnés au sein du réseau tridimensionnel des macromolécules humiques. Ceci expliquerait les fortes libérations de résidus non extractibles induites simplement par des alternances de dessiccations et d'humectations qui sont à l'origine de réarrangements de la matière organique humifiée du sol (Schiavon *et al.*, 1990).

En fait, l'analyse de l'ensemble des travaux permet de penser que la formation de résidus non extractibles semble dépendre de processus différents suivant les espèces chimiques mises en jeu et les conditions de milieu. En effet, au sein de la fraction « résidus non extractibles » coexistent une partie stabilisée et une partie susceptible d'être libérée par l'intervention de phénomènes physiques ou biologiques (Schiavon *et al.*, 1990).

L'existence d'une possibilité de libération des résidus non extractibles constitue une préoccupation essentielle, tant du point de vue agronomique (arrière effet sur des cultures sensibles, effet sur la fertilité des sols) qu'écologique (lessivage et pollution des eaux souterraines).

Cette possibilité de libération a été mise en évidence avec la prométryne. Après 22 jours d'incubation d'un sol à résidus non extractibles, 27 % de la radioactivité liée est recouvrée, dont la moitié est identifiée comme étant la molécule mère (Khan, 1981).

Il semble donc que les micro-organismes soient susceptibles de rompre les liaisons établies entre l'herbicide et les constituants du sol.

L'activité microbienne ne constitue pas le seul facteur pouvant aboutir à la libération des résidus non extractibles. Des modifications de la structure physique du sol, à la suite d'une dessiccation, peuvent également entraîner une libération importante de résidus non extractibles (Schiavon *et al.*, 1990 ; Novak *et al.*, 1998).

Ainsi un grand nombre de facteurs paraît pouvoir intervenir sur la libération des résidus non extractibles. Un travail considérable reste à faire pour les préciser et apprécier leur rôle respectif, probablement variable en fonction du produit phytosanitaire considéré.

Même si dans la quantification de ces résidus subsiste une part relevant de l'artefact dû à des techniques d'extraction et de fractionnement non adaptées, on peut supposer que la majeure partie des produits regroupés sous l'expression « résidus non extractibles » a contracté des liaisons suffisamment fortes pour entraîner une immobilisation plus ou moins réversible au sein de l'écosystème sol.

À l'heure actuelle, nos connaissances bien qu'importantes sont fragmentaires. Pour quelques produits, nous disposons surtout d'informations portant sur leur dynamique de formation, alors que

les aspects : nature, disponibilité et conséquences pour l'environnement sont bien moins clairs. Il convient donc de poursuivre les recherches pour comprendre les mécanismes de formation, de libération et préciser les facteurs biologiques, chimiques et physiques qui les conditionnent. Enfin, il faut souligner que tout reste à faire pour préciser leurs signification sur le plan écotoxicologique sous conditions naturelles.

## Dissipation et prélèvement par les plantes

On peut considérer que les herbicides prélevés par les adventices retournent rapidement au sol, à l'état plus ou moins transformés, lors de la mort de celles-ci. Lorsqu'il s'agit des autres pesticides (fongicides, insecticides...) et des plantes cultivées, peu de travaux ont été entrepris en vue de quantifier le passage du pesticide du sol à la plante par voie racinaire. En conditions de terrain, le dosage de résidus dans les plantules de maïs et dans le sol montre que l'absorption réalisée par la culture est de l'ordre de 10 % de la dose appliquée (Tasli, 1995). À partir des résidus présents dans la solution du sol, la plante serait capable d'exercer un effet de concentration considérable, pouvant aller jusqu'à douze fois la teneur en atrazine dans le milieu (Raveton *et al.*, 1997).

Des essais conduits à l'aide de modèles expérimentaux indiquent généralement des absorptions plus faibles. Ainsi, sur lysimètres de 62 cm de diamètre et 1 m de profondeur, Schroll *et al.* (1992) observent un prélèvement par le maïs, au cours de son cycle végétatif, de seulement 0,41 % de la terbuthylazine appliquée. Lee *et al.* (1996) retrouvent 1,5 à 2,2 % de la bentazone appliquée dans la paille de riz et 0,012 % dans le grain au cours de l'année qui suit le traitement. En absence d'un nouvel apport, ces quantités chutent considérablement lors des cultures suivantes.

Les résultats présentés dans la littérature tendent à montrer que le prélèvement par la plante est conditionné par la disponibilité des résidus (concentration dans le sol et positionnement par rapport aux racines), par la solubilité dans l'eau et les constituants lipidiques racinaires (Kow) et par les paramètres qui définissent l'activité biologique de la plante (capacité d'absorption, température et humidité) (Scheunert et Parlar, 1992 ; Schroll *et al.* 1992). Enfin, certains travaux

montrent que les résidus liés peuvent contribuer à l'alimentation en pesticides de la plante (Kloskowski *et al.*, 1992 ; Dec *et al.*, 1997).

## Conclusion

Différentes voies, régulées par une grande diversité de facteurs, sont impliquées dans la

dissipation d'un pesticide appliqué au sol. Elles peuvent intervenir de manière indépendante, mais agissent le plus souvent de manière simultanée. Dans ces conditions, la dissipation représente un phénomène extrêmement complexe, difficile à cerner, à modéliser et à généraliser.



## Résumé

Deux processus fondamentaux contribuent à la dissipation d'un pesticide appliqué au sol. La dispersion, qui entraîne le produit et éventuellement ses dérivés hors du point d'application ou du volume de sol dans lequel il est recherché et la dégradation, qui assure la transformation de la molécule initiale d'une manière plus ou moins prononcée et pouvant aller jusqu'à sa minéralisation. La dispersion est assurée par différents modes de transfert (volatilisation, lixiviation-lessivage, entraînement par ruissellement, absorption par la plante), tandis que la dégradation fait intervenir des réactions chimiques ou biochimiques (photolyse, hydrolyse...) impliquant l'intervention des micro-organismes du sol. Enfin, le pesticide ou ses produits de transformation peuvent interagir avec les constituants du sol pour former des résidus « non extractibles ». Ceux-ci sont alors soustraits au dosage par voie physico-chimique.

## Abstract

Dissipation of pesticide applied to the soil is a function of two fundamental processes: dispersion and degradation. Dispersion is influenced by a combination of transfer processes (volatilization, leaching, water runoff, plant absorption) whereas degradation is characterised by chemical reactions (photodecomposition, hydrolysis...) or biochemical reactions involving soil microorganisms. In addition, the xenobiotic compound and its degradation products may be subjected to sorption processes and become incorporated within residues which are referred to as non extractable. In such a case the compounds are not detectable by conventional analytical methods.

## Bibliographie

- ABBOT, D.C., HARRISON, R.B., TATTON, O.G., 1965. Organochlorine pesticides in the atmospheric environment. *Nature*, 208, p. 1317-1318.
- ADDISCOT, T.M., 1984. Modelling the interaction between solute leaching in soils: a review of modelling approaches. *J. Soil Sci.*, 36, p. 411-424.
- ADERHOLD, D., NORDMEYER, H., 1995, Leaching of herbicides in soil macropores as a possible reason for groundwater contamination, In: BCPC Monograph n° 62: *Pesticide Movement to Water*, Warwick UK, 3-5 april 1995, p. 217-222.
- AHUJA, L.R., 1986. Characterization and modeling of chemical transfer to runoff Adv. *Soil Science*, 4, p. 149-188.
- AHUJA, L.R., LEHMAN, O.R., 1983. The extend and nature of rainfall-soil interaction in the release of soluble chemicals to runoff. *J. Environ. Qual.*, 12, p. 34-40.
- ANDREA, M.M., TOMITA, R.Y., LUCHINI, L.C., MUSIMECI, M.R., 1994. Laboratory studies on volatilisation and mineralization of <sup>14</sup>C-p-p'DDT in soil, release of bound residues and dissipation from solid surfaces. *J. Environ. Sci. Health*, B29, p. 133-139.

- ANDREUX, F., PORTAL, J.-M., SCHIAVON, M., BERTIN, G., 1992. The binding of atrazine and its dealkylated derivatives to humic-like polymers derived from catechol. *Science of the Total Environment*, 117/118, p. 207-217.
- ARMSTRONG, D.E., 1968. Adsorption catalyzed chemical hydrolysis of atrazine. *Environmental Science and Technology*, 2, p. 683-688.
- AUDUS, L.J., 1949. The biological detoxication of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in soils. *Plant and Soil*, 2, p. 31-36.
- BARRIUSO, E., SCHIAVON, M., ANDREUX, F., PORTAL, J.-M., 1991. Localization of atrazine non-extractable (bound) residues in soil size fractions. *Chemosphere*, 22, p. 1131-1140.
- BEAN, B.W., ROETH, F.W., MARTIN, A.R., WILSON, R.G., 1988. Influence of prior pesticide treatments on EPTC and butylate degradation? *Weed Sci.*, 36, p. 70-77.
- BEESTMAN, G.B., DEMING, J.M., 1974. Dissipation of acetanilide herbicides from soils. *Agronomy J.*, 66, p. 308-311.
- BIDLEMAN, T.F., 1999. Atmospheric transport and air-surface exchange of pesticides. *Water, Air and Soil Pollution*. 115, p. 115-166.
- BOIFFIN, J., PAPY, F., PEYRE, Y., 1986, *Système de production, système de culture et risque d'érosion dans le Pays de Caux*, ministère de l'Agriculture, DIAME, INA-PG, INRA, 157 p.
- BURT, G.W., 1974. Volatility of atrazine from plant, soil and glass surfaces. *J. Environ. Qual.*, 2, p. 114-117.
- CALVET, R., TERCE, M., ARVIEU, J.-C., 1980. Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. I. Description du phénomène d'adsorption. *Annales Agronomiques*, 31, p. 33-62.
- CAPRIEL, P., HAISCH, A., KHAN, S.U., 1985. Distribution and nature of bound (nonextractable) residues of atrazine in a mineral soil nine years after the herbicide application. *J. Agric. Food Chem.*, 33, p. 567-569.
- CHESTER, G., SIMSIMAN, G.V., LEVY, J., ALHAJJAR, B.J., FATHULLA, R.N., HARKIN, J.M., 1989. Environmental fate of alachlor and metolachlor. In: *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, Springer-Verlag New York Inc., 110, p. 1-74.
- CHEVREUIL, M., GARMOUMA, M., 1993. Occurrence of triazines in the atmospheric fallout on the catchment basin of the river Marne (France). *Chemosphere*, 27, p. 1605-1608.
- CHEVREUIL, M., GARMOUMA, M., TEIL, M.J., CHESTERIKOFF, A., 1996. Occurrence of organochlorines (PCBs, pesticides) and herbicides (triazines, phenylureas) in the atmosphere and in the fallout from urban and rural stations of the Paris area. *The Science of the Total Environment* 182, p. 25-37.
- CLIATH, M.M., SPENCER, W.F., FARMER, W.J. SHOUP, T.D. GROVER, R., 1980. Volatilization of s-ethyl n,n-dipropylthiocarbamate from water and wet soil during and after flood irrigation of an alfalfa field. *J. Agric. Food Chem.* 28, p. 610-613.
- COOPER, J.R., JENKINS, J.J., CURTIS, A.S., 1990. Pendimethalin volatility following application to turfgrass. *J. Environ. Qual.* 19, p. 508-513.
- DAKHEL, N., 2001, *Effet des paramètres pédo-climatiques sur les mécanismes responsables de la dissipation de l'amitrole dans les sols : adsorption, dégradation et stabilisation des résidus*, Thèse de l'INA Paris-Grignon, 157 p.
- DEC, J., HAIDER, K., RANGASWAMY, V., SCHÄFFER, A., FERNANDES, E., BOLLAG, J.-M., 1997, Formation of soil-bound residues of cyprodinil and their plant uptake. *J. Agric. Food Chem.*, (45), p. 514-520.

DEUET, S., DUBOURGUIER, H.C., WIJFFELS, P., 1995. Successful land farming bioremediation of soils highly contaminated by coal tar residues. *Abstract 5<sup>th</sup> International KfK/TNO Conf. Cont. Soils, Maastricht, The Netherlands.*

EBING, W., SCHUPHAN, I., 1979. Studies on the behavior of environmental chemicals in plants and soil quantitatively investigated in closed cultivating systems. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 3, 133-143.

FOY, C.L., 1964. Volatility and tracer studies with alkylamino-s-triazines. *Weeds* 12, p. 103-108.

FUSI, P., 1991. Adsorption et décomposition catalytique des pesticides sur les minéraux argileux. *XXI Congrès du Groupe Français des Pesticides, Nancy 22-23 mai 1991*, p. 31-44.

GAUDET, J-P., JEGAT, H., VACHAUD, G., WIERENGA, P.J., 1977. Solute transfer, with exchange between mobile and immobile water, through unsaturated sand. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41, p. 665-671.

GERKE, H.H., VAN GENUCHTEN, M., TH., 1993. A dual-porosity model for simulating preferential movement of water and solutes in structured porous media. *Water Resour. Res.*, 29, p. 305-319.

GLOTFELTY, D.E., TAYLOR, A.W., TURNER, B.C., ZOLLER, W.H., 1984. Volatilization of surface-applied pesticides from fallow soil. *J. Agric. Food Chem.* 32, p. 638-643.

GRAHAM-BRYCE, I.J., 1981, The behaviour of pesticides in soil, In: *The Chemistry Soil Processes*, D. Greenland and M.H.B. Hayes Edits., p. 620-670.

GREEN, R.E., KHAN, M.A., 1987. Pesticide movement in soil: Mass Flow and Molecular Diffusion, Chapter 9, In: *Fate of pesticides in the environment. Proc. Technical Seminar, Oakland, Univ. California*. Biggar J.W. and Seiber J.N. Eds., p. 87-92.

JARVIS, N.J., JANSSON, P.E., DIK, P.E., MESSING, I., 1991. Modelling water and solute transport in macroporous soils. I, Model description and sensitivity analysis. *J. Soil Sci.*, 42, p. 59-70.

JAUNKY, A., 2000, Étude de la volatilisation des pesticides incorporés dans un sol agricole : études expérimentales et modélisation, Thèse de l'université Louis Pasteur, 281 p.

JURY, W.A., FLÜHLER, H., 1992. Transport of chemicals through soil : mechanisms, models and field applications. *Advances in Agronomy*, 47, p. 141-201.

KEARNEY, P.C., SHEETS, T.J. SMITH, J.W., 1964. Volatility of seven s-triazines. *Weeds* 12, p. 83-87.

KHAN, S.U., HAMILTON, H.A., 1980. Extractable and bound (nonextractable) residues of prometryn and its metabolites in an organic soil. *J. Agric. Food Chem.*, 28, p. 126-132.

KHAN, S.U., IVARSON, K.C., 1981. Microbial release of unextracted (bound) residues from an organic soil treated with prometryn. *J. Agric. Food Chem.*, 29, p. 1301-1303.

KLÖPPEL, H., KÖRDEL, W., HAIDER, J., 1994. Herbicides in surface runoff : a rainfall simulation study on small plots in the field. *Chemosphere*, 29, 4, p. 649-662.

KLOSKOWSKI, R., FÜHR, F., MITTELSTAEDT, W., 1992 - Plant availability of bound anilazine residues in a degraded loess soil. *J. Environ. Sci. Health*, (6), p. 487-505.

LAFRANCE, P., BANTON, O., GAGNE, P., 1997. Exportations saisonnières d'herbicides vers les cours d'eau mesurées sur six champs agricoles sous quelques ratiques culturales du maïs (Basses-Terres du St Laurent). *Revue des Sciences de l'Eau*, 4, p. 439-459.

LAWES, J.B., GILBERT, J.H., WARRINGTON, R., 1882. On the amount and composition of the rain and drainage waters collected at Rothamsted. III- The drainage water from land cropped and manured. *J. R. Agric. Soc. Engl.*, 18, p. 1-17.

LECOMTE, V., 1999, *Transfert de produits phytosanitaires par le ruissellement et l'érosion de la parcelle au bassin versant*, Thèse de l'ENGREF, Spécialité Science de l'eau, 212 p.

LEE, J.K., FÜHR, F., KYUNG, K.S., 1996. Fate of the herbicide bentazon in rice plant-grown lysimeters over four consecutive cultivation years. *J. Environ. Sci. Health*, (2), p. 179-201.

LENNARTZ, B., MEYER-WINDEL, S., 1995. The role of immobile water in unsaturated substrates. *Hydrogeologie*, 4, p. 75-83

MATHUR, S.P., MORLEY, H.V., 1978. Incorporation of methoxychlor-14C in model humic acids prepared from hydroquinone. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 20, p. 268-274

MIETINEN, I., MARTIKAINEN, P., VARTIAINEN, T., LÖTJÖNEN, S., 1993. Biochemical and chemical degradation of 3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone (MX) in surface and drinking water. *Chemosphere*, 27, p. 1707-1718

MILLER, J.L., WOLLUM, A.G., WEBER, J.B., 1997. Degradation of carbon-14-atrazine and carbon-14-metolachlor in soil from four depths. *J. Environ. Qual.*, 26, p. 633-638

MOSIMANN, T., MAILLARD, A., MUSY, A., NEYROUD, J.-A., RÜTTIMANN, M., WEISSKOPF, P., 1991. Lutte contre l'érosion des sols, Guide pour la conservation des sols. Rapport thématique du programme national de recherche « Utilisation des sols en Suisse », Berne-Liebefeld, 1991, ISBN 3-907086-68-6, 187 p.

MUIR, D.C.G., 1991. Dissipation and transformation of pesticides in water and sediment. In: *Environmental Chemistry of Herbicides*, CRCP, Inc., p. 1-87.

NIELSEN, D.R., BIGGAR, J.W., 1961. Miscible displacement in soils. *I. Experimental information*. SSSA Proc., 25, p. 1-5.

NOVAK, S., PORTAL, J.-M., MOREL, J.-L., SCHIAVON, M., 1998, *Mouvement des produits phytosanitaires dans le sol et dynamique de transfert de l'eau*, C.R. Académie Agriculture de France, 84, p. 119-132.

RAVETON, M., RAVANEL, P., SERRE, A.M., NURIT, F., TISSUT, M., 1997. Kinetics of uptake and metabolism of atrazine in model plant systems. *Pestic. Sci.*, (49), p. 157-163.

RISTORI, G.G., FUSI, P., 1995. Adsorption mechanisms and abiotic catalytic transformations of some agrochemicals by clay minerals. In: *Environmental Impact of soil component interactions*, volume 1: natural and anthropogenic organics. CRCP Inc., p. 337-343

ROUSSEAU, S., 2001, *Diversité taxonomique, génotypique et physiologique des souches bactériennes dégradant l'atrazine dans les sols*, Thèse de l'université de Bourgogne, UFR des Sciences de la Terre, 130 p.

SAXENA, A., BARTHA, R., 1983. Microbial mineralization of humic acid-3,4-dichloroaniline complexes. *Soil Biol. Biochem.*, 15, p. 59-62.

SCHEUNERT, I., PARLAR, H., 1992, Fate of pesticides in plant and in soil fauna, In: *Terrestrial behavior of pesticides*, Springer-Verlag Ed., p. 77-103.

SCHEUNERT, I., MANSOUR, M., ADRIAN, PH., 1991. Formation of conversion products and bound residues of chlorinated anilines in soil. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 31/32, p. 107-112.

SCHEUNERT, I., TOPP, E., SCHMITZER, J., KLEIN, W., KORTE, F., 1985. Formation and fate of bound residues of [14C]benzene and [14C]chlorobenzene in soil and plants. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 9, p. 159-170.

SCHIAVON, M., PERRIN-GANIER, C., PORTAL, J.-M., 1995. La pollution de l'eau par les produits phytosanitaires : état et origine. *Agronomie*, 15, p. 157-170.

SCHIAVON, M., BARRIUSO, E., PORTAL, J.-M., ANDREUX, F., BASTIDE, J., COSTE, C., MILLET, A. 1990, *Étude du devenir de deux substances organiques utilisées dans les sols, l'une massivement (l'atrazine), l'autre à l'état trace (le metsulfuron-méthyl), à l'aide de molécules marquées au  $^{14}\text{C}$* , Rapport SRETIE/MERE 7219, 75 p.

SCHIAVON, M., JACQUIN, F., GOUSSAULT, C., 1978. Blocage de molécules s-triaziniques par la matière organique. *IAEA-SM-211/78*, p. 327-332.

SCHROLL, R., LANGENBACH, T., CAO, G., DÖRFLER, U., SCHNEIDER, P., SCHEUNERT, I., 1992. Fate of [ $^{14}\text{C}$ ]terbutylazine in soil-plant systems. *The Science of the Total Environment*, (123/124), p. 377-389.

SCHUPHAN, I., SCHÄRER, E., HEISE, M., EBING, W., 1987, Use of laboratory model ecosystems to evaluate quantitatively the behaviour of chemicals, In: *Pesticide Science and Biotechnology*, Greenhalgh and Roberts Ed., p. 437-444.

SENESI, N., 1993, *Organic pollutant migration in soils as affected by soil organic matter: molecular and mechanistic aspects*, NATO ASI Series, 32, p. 47-74.

SOMASUNDARAM, L., COATS, J.R., 1990. Pesticide transformation products in the environment. ACS symposium, series 459, p. 2-9.

SOULAS, G., 1991. La biodégradation des pesticides dans le sol. *XXI Congrès du GFP, 22-23 mai 1991, Nancy*, p. 120-137.

SOULAS, G., 1993. Evidence for the existence of different physiological groups in the microbial community responsible for 2,4-D mineralization in soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 25, 443-449.

SOULAS, G., 1999. Techniques d'évaluation de l'écotoxicité des substances xénobiotiques vis-à-vis de la microflore des sols. *Ingénieries-EAT*, 19, p. 57-66.

SOUTHWICK, L.M., WILLIS, G.H., BENGSTON, R.L., LORMAND, T.J., 1990. Atrazine and metolachlor in subsurface drain water in Louisiana. *J. Irrigation and Drainage Engineering*, 116, p. 16-23.

TAL, A., RUBIN, B., KATAN, J., AHARONSON, N., 1989. Fate of  $^{14}\text{C}$ -EPTC in soil exhibiting accelerated degradation of carbomothioate herbicides and its control. *Weed Sci.*, 37, p. 434-439.

TASLI, S., 1995, *Devenir de l'atrazine en culture de maïs : étude en plein champ - site de la Côte Saint André, Isère, France et au laboratoire*, Thèse université Grenoble I, 188 p.

TILLMANN, R.W., SCOTTER, D.R., CLOTHIER, B.E., WHITE, R.E., 1991. Solute movement during intermittent water flow in a field soil and some implications for irrigation and fertiliser application. *Agricultural Water Management*, 20, p. 119-133.

WELTHER-SANDOR, M., 1994. Photochemical degradation of acetachlor. *Acta Biologica Hungarica*, 45, p. 59-67.

WINKELMAN, D.A., KLAINE, S.J., 1991. Degradation and bound residue formation of four atrazine metabolites, deethylatrazine, deisopropylatrazine, dealkylatrazine and hydroxyatrazine in a western tennessee soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 10, p. 347-354.

WOLFE, N.L., 1990. Abiotic transformation of pesticides in natural waters and sediments. In: *Pesticides in the Soil Environment: Processes, impacts and modeling*, SSSA Book, Series 2, p. 93-104.