



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



97INPL 1397

Institut National Polytechnique de Lorraine

-----  
Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et  
des Industries Alimentaires

-----  
Laboratoire Sols et Environnement  
2, avenue de la Forêt de Haye  
54505 Vandoeuvre-lès-Nancy

## 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

**Frédéric MALTERRE**

**IMPACT SUR L'ENVIRONNEMENT D'UN HERBICIDE DU COLZA  
D'HIVER :**

**LA TRIFLURALINE**

Mémoire soutenu le 28 novembre 1997

Jury :



D 136 003330 5

- **S. Ramon,** Ingénieur au CETIOM
- **M. Schiavon,** Ingénieur à l'université de Perpignan
- **G. Soulas,** Ingénieur Agronome au SRPV Nancy
- **S. Ramon,** Ingénieur d'études à l'Agence de l'eau Rhin-Meuse
- **M. Schiavon,** Professeur à l'ENSAIA
- **G. Soulas,** Directeur de recherche à l'INRA Dijon







97 INPL 139 M

Institut National Polytechnique de Lorraine

Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et  
des Industries Alimentaires

Laboratoire Sols et Environnement  
2, avenue de la Forêt de Haye  
54505 Vandoeuvre-lès-Nancy

**THESE**

Présentée à

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

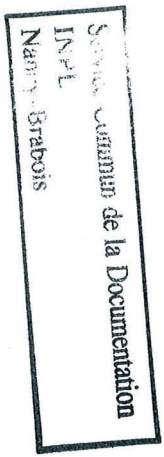
en vue de l'obtention du titre de

**DOCTEUR DE L'INPL**

Spécialité : Sciences Agronomiques

par

**Frédéric MALTERRE**



**IMPACT SUR L'ENVIRONNEMENT D'UN HERBICIDE DU COLZA  
D'HIVER :**

**LA TRIFLURALINE**

Mémoire soutenu le 28 novembre 1997

Jury :

- **Y. Ballanger,** Docteur-Ingénieur au CETIOM
- **C. Coste,** Professeur à l'université de Perpignan
- **M-J. Fotré-Muller,** Ingénieur Agronome au SRPV Nancy
- **S. Ramon,** Ingénieur d'études à l'Agence de l'eau Rhin-Meuse
- **M. Schiavon,** Professeur à l'ENSAIA
- **G. Soulas,** Directeur de recherche à l'INRA Dijon



## AVANT PROPOS

Le présent travail est le résultat d'une collaboration entre le Laboratoire Sols et Environnement INRA-ENSAIA et le CETIOM (Centre Technique Interprofessionnel des Oléagineux Métropolitains).

Il s'inscrit dans une action plus large coordonnée par le CETIOM visant à contribuer à une meilleure connaissance du transfert des herbicides du colza vers l'eau et impliquant divers partenaires regroupés au sein d'un comité de pilotage dont la composition est donnée ci-dessous :

M. Jean SEBILLOTTE, Conseil Général de l'Agronomie, Ministère de l'Agriculture, de la Pêche et de l'Alimentation ; Président du groupe PHYTOPRAT du CORPEN (Comité d'Orientation pour la Réduction de la Pollution des Eaux par les Nitrates, les phosphates et les produits phytosanitaires provenant des activités agricoles).

M. François DUBOIS DE LA SABLONNIERE, Agence de l'eau Loire-Bretagne.

M. Serge RAMON, Agence de l'eau Rhin-Meuse.

M. Etienne POITRAT, ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie), Eurobiodiesel.

M. Michel LARGUIER, Sous-Direction de la Protection des Végétaux, Direction Générale de l'Alimentation, Ministère de l'Agriculture, de la Pêche et de l'Alimentation.

M. Michel SCHIAVON, ENSAIA de Nancy (Laboratoire Sols et Environnement).

M. Jean-Marie PORTAL, CNRS-CPB (Centre de Pédologie Biologique, Nancy).

Mademoiselle Isabelle PERRET, M. Eric DABENE, Direction de l'Espace Rural et de la Forêt (DERF) Ministère de l'Agriculture, de la Pêche et de l'Alimentation.

M. Marc FAGOT, Direction de l'Eau, Ministère de l'Environnement.

M. François LIMAUX, Chambre régionale d'Agriculture de Lorraine.



MM. Michel LAFRECHOUX et Michel MACHAIRE, Chambre d'Agriculture de l'Indre.

M. Auguste BRUCHET, Cirsee-Lyonnaise des eaux. (Centre International de Recherches sur l'Eau et l'Environnement).

M. Jacques MY, Secrétaire Général de l'U.I.P.P., (Union des Industries de la Protection des Plantes).

M. Jean BEY et Nicolas MARTIN, BASF FRANCE.

M. Jean-Louis MOREL, DOW ELANCO, FRANCE.

et les membres du CETIOM :

MM. André POUZET, Directeur du CETIOM; Antoine MESSEAN, Directeur scientifique; Jean-Guy PIERRE, Ingénieur d'études, Chef du projet; Raymond REAU section Agronomie; Yves REGNAULT, section Protection des cultures; Pascal SIMONIN Ingénieur Régional, Nancy; Hervé VAN PAEMEL, Ingénieur régional, Orléans Ardon.

Il faut également signaler le concours hors comité de pilotage de Madame Catherine BEC de l'ANRT-CIFRE (Association Nationale pour la Recherche Technique - Conventions Industrielles de Formation par la Recherche).

Pour plus d'informations sur l'ensemble de l'action, le lecteur pourra se reporter au rapport de synthèse globale :

SEBILLOTTE J., SCHIAVON M., PIERRE J-G., MALTERRE F., QUINSAC A., 1996. Contribution à la connaissance du transfert d'herbicides du colza vers l'eau. Synthèse globale. CETIOM édit. 63 p. (ISBN 2-908645-58-0)

## **RESUME**

Le développement de la culture du colza implique un usage accru de la trifluraline, principal herbicide de cette culture en France. Cette molécule figurant sur les listes de pesticides à surveiller pour ce qui concerne la qualité des eaux, il convenait de préciser son risque d'entraînement depuis le sol vers l'eau par des expérimentations à différentes échelles complémentaires.

Les caractéristiques de l'adsorption du produit sur le sol ont été déterminées à l'aide d'expérimentations en batch, la dégradation a été suivie à la fois en conditions contrôlées lors d'incubation et sous conditions naturelles par la mise en place de microlysismètres et de colonnes de sol. Ces deux derniers dispositifs ont permis d'évaluer l'influence des conditions climatiques sur le lessivage de la molécule mère, mais aussi de ses résidus de dégradation. Enfin, un suivi à l'échelle de la parcelle agricole, a permis de valider les expérimentations précédentes et de comparer la trifluraline à deux autres herbicides du colza : le tébutame et le métazachlore.

Les résultats montrent que l'adsorption de la trifluraline sur le sol est très rapide, intense ( $K_{oc}=19500$ ) et difficilement réversible. Sa dégradation, en conditions contrôlées ou naturelles est lente et conduit à la formation de 8 résidus de dégradation. Ces derniers sont entraînés de façon préférentielle, mais, étant produits en faibles quantités et réagissant avec les horizons profonds du sol, leur entraînement au delà de 20 cm représente moins de 1% de la dose appliquée. L'étude de plein champ confirme ces tendances, la trifluraline n'étant jamais détectée dans les eaux de drainage ou de ruissellement, malgré une demi-vie dans le sol de plus de 4 mois. En revanche, le tébutame et le métazachlore sont entraînés par les eaux de drainage et de ruissellement où leurs concentrations peuvent atteindre respectivement 389 et 3,8  $\mu\text{g.l}^{-1}$ .

S'il est possible de conclure que le risque de contamination des eaux par la trifluraline est très faible, voire même nul, des compléments d'études s'avèrent nécessaires pour le tébutame et le métazachlore, pour lesquels très peu d'informations sont disponibles.

**Mots clés** : trifluraline, sol, eau, dégradation, transfert, tébutame, métazachlore, colza.



## **ABSTRACT**

The increase of oilseed-rape farming involves a more intensive use of trifluralin, the most widely used herbicide on this crop in France. Because this product appears on the lists of pesticides to be monitored as far as water quality is concerned, it was necessary to determine the risk of trifluralin transfer from soil to water by experiments at various scales.

Adsorption of the product on soil was determined by batch experiments, its degradation has been followed under controlled conditions in incubators and under outdoor conditions in microlysimeters and soil columns. These two last setups allowed to estimate the influence of climatic conditions on the leaching of the parent product but also on its degradation residues. A field scale monitoring made possible to validate previous experiments and to compare trifluralin behavior with two other oilseed-rape herbicides : tebutam and metazachlore.

The results showed that trifluralin adsorption was very rapid, strong ( $K_{oc}=19500$ ) and hardly reversible. Degradation under controlled or outdoor condition was slow and led to the formation of 8 degradation products. Those products are leaching preferentially but, been produced in small amounts and interacting with deeper soil horizon, their migration under the tillage level is less than 1 % of the applied amounts. Field experiment confirmed those results, no trifluralin been detected in drainage or runoff waters whereas its half life was over 4 months. Tebutam and metazachlor were carried away by drainage and runoff waters. Their concentration was up to 389 and  $3.8 \mu\text{g.l}^{-1}$  respectively.

It is possible to conclude that the risk of water contamination by trifluralin is low or nil, but further experiments are needed on tebutam and metazachlor on which few data are available nowadays.

Key words : trifluralin, soil, water, degradation, transfer, tebutam, metazachlore, oilseed rape.

## **REMERCIEMENTS**

Je tiens à remercier en premier lieu, M. Schiavon, pour m'avoir fait confiance dès janvier 1994 et aussi pour sa disponibilité inégalable, ses conseils et son aide.

Je remercie également :

- J-G. Pierre, sans qui ce travail n'aurait jamais vu le jour, pour l'attention qu'il a porté à sa réalisation,

- Y. Ballanger pour avoir si bien su prendre le train en marche suite au départ en retraite de J-G. Pierre,

- P. Simonin, sans qui les trajets Paris-Nancy pour différentes réunions auraient été bien plus long,

- Messieurs C. Coste et G. Soulas pour avoir accepté de faire partie du jury en tant que rapporteurs,

- Madame M-J. Fotré-Muller et Monsieur S. Ramon pour leur participation au jury,

- J-M. Portal et son équipe du CNRS-CPB (Bernadette, Mylène, Thérèse) pour leur collaboration à ce travail,

- Marie-Claire, Géraldine, Anne, Richard et Bernard Colin pour leur participation active et consciencieuse,

- l'ensemble des membres du Laboratoire Sols et Environnement, avec une mention spéciale pour Nicole (aux commandes), Corinne (à l'intendance), Salem (au Liban), Sandra (au champ), Laurence (à Die), Denis (à la relecture) et Eric (à la sécurité).

Merci à Christophe, mon frère, pour ses "E-mails" et à ma mère,

ainsi qu'à qui m'ont soutenu dans les moments difficiles.



## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>5</b>
<b>SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>7</b>
<b>I - Introduction</b>	<b>7</b>
<b>II - Adsorption/désorption</b>	<b>7</b>
1 - Définitions	8
2 - Techniques d'études	9
3 - Modélisation mathématique des isothermes et des cinétiques	9
a - Cas des isothermes	9
b - Cas des cinétiques.	10
4 - Facteurs influant l'adsorption	11
a - Nature physico-chimique du pesticide	11
b - Rôle des constituants du sol	14
• La matière organique	14
• Les argiles	15
• Le sol	15
c - Autres facteurs modifiant l'adsorption	15
<b>III - Dégradation</b>	<b>16</b>
1 - Dégradation abiotique	16
2 - Biodégradation	17
<b>IV - Transferts</b>	<b>19</b>
1 - Volatilisation	19
2 - Transport en profondeur	20
3 - Migration de surface	21
<b>V - Conclusion</b>	<b>21</b>
<b>PARTIE I : ETUDES EN CONDITIONS CONTROLEES</b>	
<b>ADSORPTION ET DESORPTION DE LA TRIFLURALINE</b>	<b>25</b>
<b>I - Matériel et méthodes</b>	<b>25</b>
1 - La terre	25

2 - Les solutions utilisées	26
3 - Choix du matériel	26
4 - Cinétiques d'adsorption	26
5 - Isothermes d'adsorption	26
6 - Isothermes de désorption	27
<b>II - Résultats et discussion</b>	<b>27</b>
1 - Cinétiques d'adsorption	29
2 - Isothermes d'adsorption	30
3 - Isothermes de désorption	31
<b>III - Conclusion</b>	<b>31</b>
<b>DEGRADATION DE LA TRIFLURALINE</b>	<b>33</b>
<b>I - Matériel et méthodes</b>	<b>33</b>
1 - Le dispositif expérimental	33
2 - Suivi de la minéralisation.	34
3 - Suivi des résidus dans le sol	34
4 - Analyses qualitatives et quantitatives des résidus	35
<b>II - Résultats et discussion</b>	<b>36</b>
1 - Minéralisation	36
a - Le carbone total	36
b - Le carbone radioactif	37
2 - Evolution des résidus disponibles à l'eau	38
3 - Evolution des résidus disponibles au méthanol	39
4 - Evolution des résidus non extractibles	42
<b>III - Conclusion</b>	<b>44</b>

## PARTIE II :

### APPROCHE MODELISEE DU TRANSFERT ET DE LA DEGRADATION DE LA TRIFLURALINE SOUS CONDITIONS NATURELLES

**ETUDE DU TRANSFERT ET DE LA DEGRADATION DE LA TRIFLURALINE  
SOUS CONDITIONS NATURELLES A L'AIDE DE MICROLYSIMETRES 47**

<b>I - Matériel et méthodes</b>	<b>47</b>
1 - Les microlysismètres	47
2 - Le traitement	48
3 - Mise en place du dispositif	49
4 - Suivi des résidus dans le sol	49
5 - Suivi des résidus dans l'eau de percolation	51
6 - Analyses	53
<b>II - Résultats et discussion</b>	<b>54</b>
1 - Suivi dans le sol	54
a - Résidus facilement disponibles et extractibles à l'eau	54
b - Résidus disponibles et extractibles au méthanol	56
c - Nature des résidus extraits au méthanol	56
d - Résidus non extractibles	57
2 - Suivi des résidus présents dans l'eau de percolation	59
a - Aspect quantitatif	59
b - Nature des produits lessivés	60
c - Influence des conditions climatiques sur le lessivage	64
3 - Bilan	65
<b>III - Conclusion</b>	<b>66</b>
<b>ETUDE DU TRANSFERT ET DE LA DEGRADATION DE LA TRIFLURALINE SOUS CONDITIONS NATURELLES A L'AIDE DE COLONNES DE SOL A STRUCTURE NON PERTURBEE</b>	<b>69</b>
<b>I - Matériel et méthodes</b>	<b>71</b>
1 - Dispositif expérimental	71
2 - Suivi des résidus de trifluraline dans le sol	72
3 - Suivi des résidus de trifluraline dans l'eau	74
<b>II - Résultats et discussion</b>	<b>74</b>
1 - Suivi des résidus dans le sol	74
a - Devenir de la trifluraline dans le niveau d'incorporation	74
b - Répartition des résidus dans le profil de sol	76
2 - Suivi des résidus dans l'eau	78
<b>III - Conclusion</b>	<b>81</b>



**PARTIE III :****ETUDE DU TRANSFERT ET DE LA DISSIPATION DE LA  
TRIFLURALINE A L'ECHELLE DE LA PARCELLE**

<b>TRANSFERT ET DISSIPATION DE LA TRIFLURALINE A L'ECHELLE DE LA PARCELLE</b>	<b>85</b>
<b>I - Matériel et méthodes</b>	<b>85</b>
1 - Les produits étudiés	85
2 - Le dispositif expérimental	87
3 - Les mesures	87
a - Dans le sol	87
b - Dans l'eau de drainage	88
c - Dans les eaux de ruissellement	88
<b>II - Résultats et discussion</b>	<b>89</b>
1 - Comportement dans le sol	89
a - La persistance	89
b - Le mouvement dans le sol	90
2 - Entraînement par l'eau	92
a - Entraînement par l'eau de drainage	92
b - Entraînement par l'eau de ruissellement	92
<b>III - Conclusion</b>	<b>94</b>
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</b>	<b>95</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>101</b>
<b>LISTE DES FIGURES</b>	<b>107</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX</b>	<b>109</b>

---

## INTRODUCTION GENERALE

---

A la suite de la réforme de la Politique Agricole Commune en 1992, la culture du colza d'hiver a connu un fort développement. En effet, une part importante des terres mises en jachère ont pu être cultivées en colza "industriel" afin de produire du diester à partir de l'huile issue de ses graines. Ainsi peut-on s'interroger sur le risque que constitue cette culture pour le milieu, du fait des pratiques culturales qu'elle exige. Il semble aussi que la notion de risque tolérable pour l'environnement et l'homme soit plus stricte lorsqu'il s'agit de produire du "bio"-carburant, que lorsqu'il s'agit de nourrir les populations. Or, les enquêtes sur les pratiques agricoles montrent qu'il n'y a pas de différences importantes dans la conduite d'une culture de colza, qu'il soit industriel ou alimentaire.

Ainsi, plusieurs études ont été mises en place afin de déterminer pour cette culture :

- son écobilan énergétique,
- l'ampleur des rejets azotés,
- l'impact de l'utilisation des produits phytosanitaires, en particulier sur la qualité des eaux.

Chacun de ces points constitue un domaine d'étude particulièrement vaste, qu'on ne peut évaluer de manière simple et rapide.

En ce qui concerne l'écobilan énergétique, celui-ci apparaît comme étant favorable (Studer et Wolfensberger, 1992). L'effet des rejets azotés est plus discuté. L'impact négatif du relargage de gaz à effet de serre ( $N_2O$ ,  $NH_3$ ) étant contrebalancé par le rôle de piège à nitrates de cette culture durant l'hiver et la fixation de  $CO_2$  atmosphérique.

L'évaluation de l'impact dû à l'utilisation des produits phytosanitaires est l'objet des travaux présentés ici. Il était néanmoins impossible d'étudier l'ensemble des matières actives homologuées sur colza. Le choix a donc été de focaliser l'attention sur les principaux produits de désherbage de cette culture. Les données de l'UIPP (Union Interprofessionnelle de la Protection des Plantes), ainsi que les enquêtes menées par le CETIOM (Centre Technique Interprofessionnel des Oléagineux Métropolitains), notamment en régions Centre et Lorraine,

ont montré que trois produits dominent le marché du désherbage du colza : la trifluraline, le tébutame et le métazachlore. Ces trois matières actives sont appliquées en présemis/prélevée de manière presque systématique dans le cadre de programmes de désherbage. L'épandage ayant lieu directement sur le sol nu, sans végétation, le risque de passage dans l'eau peut être, *a priori*, élevé.

Parallèlement, le CORPEN (Comité d'Orientation pour la Réduction de la Pollution des Eaux par les Nitrates, les phosphates et les produits phytosanitaires provenant des activités agricoles) établissait 3 listes de matières actives à surveiller au niveau national pour la qualité des eaux souterraines ou de surface. La trifluraline était le seul herbicide du colza à figurer de ces 3 listes, le tébutame et le métazachlore ne faisant partie d'aucune. D'autres substances retenues dans ces listes sont utilisées sur colza, mais il s'agit de fongicides dont les conditions d'emploi sont plus liées à la présence de pathogènes qu'à la culture elle-même et pour lesquels l'application a lieu sur une végétation développée.

Ainsi, nos travaux ont-ils porté en priorité sur la trifluraline, premier herbicide du colza en tonnage et surface développée en France, et dont l'usage est favorisé par son faible coût et sa bonne efficacité dans un contexte économique où la gestion des marges financières devient un moteur de choix des intrants d'une culture.

Par ailleurs, bien que cet herbicide soit homologué en France depuis les années 60, peu de travaux portant sur son lessivage lui ont été consacrés tant au niveau national qu'international.

L'objectif était donc d'évaluer le risque de contamination des eaux par ce produit ainsi que par ses dérivés de dégradation, à court et moyen terme, par la mise en œuvre d'expérimentations à différentes échelles complémentaires :

- étude en conditions contrôlées au laboratoire,
- approche modélisée en colonnes de sol sous conditions naturelles,
- suivi dans le sol et l'eau au niveau de la parcelle agricole; le tébutame et le métazachlore, molécules plus récentes, étant alors pris en compte à titre de comparaison, mais aussi dans le cadre d'une démarche exploratoire, étant donné l'absence de travaux sur ces deux produits.

Les résultats de nos travaux seront présentés et discutés après avoir rappelé les principaux processus qui affectent le devenir des pesticides appliqués au sol, et de la trifluraline en particulier.



---

## SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

---

### I - Introduction

Lorsqu'un xénobiotique est introduit volontairement dans le milieu, une action positive est attendue. Dans le cas de l'agriculture, il s'agit de protéger les cultures vis-à-vis de la concurrence d'autres plantes, de pathogènes, ou de ravageurs. Cependant, bien qu'aujourd'hui banalisés, les produits phytosanitaires sont potentiellement toxiques pour des organismes non cibles, qu'ils soient végétaux ou animaux - ce qui inclut, bien évidemment, l'espèce humaine. Il convient donc de s'interroger sur le devenir de ces produits après leur application, afin d'évaluer les risques de contamination des sols, des eaux de surface ou souterraines et aussi de l'atmosphère.

Mais s'il est facile de concevoir d'un point de vue global et qualitatif le devenir d'un pesticide appliqué au sol, les aspects quantitatifs sont plus difficiles à cerner. Le sol est un milieu complexe dont les propriétés varient dans le temps et l'espace, de plus, les molécules de pesticides sont variées, les conditions de climat ne sont pas reproductibles, la microflore est diverse et variable et les interactions entre les processus sont nombreuses.

Malgré cela et bien que le devenir des pesticides dans l'environnement soit tributaire de nombreux processus et facteurs, il est possible de regrouper les phénomènes qui les affectent dans le sol en trois classes :

- les processus d'adsorption/désorption,
- les réactions de dégradation,
- les transferts.

### II - Adsorption/désorption

L'adsorption joue un rôle majeur dans le devenir des pesticides, car elle conditionne les quantités présentes dans la solution du sol, et donc les possibilités de dégradation et/ou de transfert.

## 1 - Définitions

L'adsorption correspond à l'accumulation d'un composé sur une surface. La désorption est le phénomène inverse.

Dans l'adsorption, différents types de liaisons peuvent être mis en jeu (Calvet *et al.*, 1980). Les **liaisons à énergie élevée**, plus de  $20 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , correspondent : soit à des liaisons ioniques qui s'établissent entre des cations ou anions organiques et des charges négatives ou positives situées sur la surface de l'adsorbant, soit à des liaisons de coordination qui s'établissent entre des métaux de transition et des atomes donneurs d'électrons (dont N et O). Parmi les **liaisons à faible énergie** ( $<20 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) on distingue par ordre décroissant d'énergie :

- les liaisons charge-dipôle qui s'établissent entre les charges électriques positives ou négatives d'un adsorbant et des molécules polaires,
- les liaisons par transfert de charges, dues au transfert d'électrons à la surface de l'adsorbant sur les noyaux aromatiques,
- les liaisons hydrogènes qui s'établissent par l'intermédiaire de groupements fonctionnels tels que -NH et -OH,
- les liaisons de Van Der Waals, dues aux forces de dispersion.

La nature et l'énergie de ces liaisons conditionnent leur réversibilité, mais leur établissement dépend également des interactions possibles entre le solvant et l'adsorbant qui peuvent concurrencer l'adsorption du soluté.

Cependant, l'étude de l'adsorption / désorption appliquée aux pesticides et au sol, apparaît comme très complexe. La notion de surface disponible à l'adsorption est difficile à définir. En effet, le sol, de par la diversité de ses constituants et de leur agencement les uns par rapport aux autres, ne présente pas, vis-à-vis du pesticide, une surface d'accumulation directement accessible dans son ensemble. Au phénomène d'adsorption au sens strict vont se superposer non seulement des phénomènes de diffusion, mais aussi des processus de convection, qui vont permettre à l'eau et ainsi, à son soluté, d'accéder à de nouveaux sites de fixation, ce qui rend difficile l'appréciation de l'équilibre qui peut s'installer.

D'autre part, différents types de liaisons adsorbant-soluté seront mis en jeu. La multiplicité des processus rend une interprétation physico-chimique simple impossible.

## 2 - Techniques d'études

Dans l'approche descriptive des expériences d'adsorption et/ou désorption deux méthodologies sont utilisées. L'adsorption est obtenue soit par agitation de la phase solide dans la solution contenant le pesticide ("Batch-equilibration"), soit en faisant percoler la solution à travers le matériau terreux ("Flow-equilibration"). Dans les deux cas, la quantité adsorbée est déterminée par mesure de la teneur en matière active dans la solution après un temps d'équilibre donné.

Lorsque le temps de contact est suffisamment long pour atteindre l'équilibre, les résultats permettent de construire des isothermes d'adsorption. L'expérimentation est alors effectuée à température constante et en faisant varier les concentrations initiales en soluté de la phase liquide. La construction des isothermes de désorption est effectuée pas à pas, après une phase d'adsorption. Les cinétiques sont, quant à elles, obtenues en faisant varier le temps de contact entre le soluté et l'adsorbant.

## 3 - Modélisation mathématique des isothermes et des cinétiques

Différents modèles mathématiques ont été proposés pour décrire les isothermes ou cinétiques d'adsorption. Dans la plupart des cas, la démarche est empirique, même si des modèles mécanistiques existent.

### a - Cas des isothermes

Deux modèles sont couramment utilisés pour décrire les isothermes d'adsorption. Le plus simple, consiste à calculer le coefficient de partage ( $K_d$ ) entre l'adsorbant et la solution :

$$K_d = \frac{\text{Quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre}}{\text{Concentration de la solution à l'équilibre}}$$

Ce modèle suppose que l'adsorption est indépendante de la concentration en pesticide.

Le modèle le plus couramment utilisé est celui de Freundlich :

$$Q_{ads} = K_f \cdot C_e^{n_f}$$

Avec  $Q_{ads}$  : quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre ;  $C_e$  : concentration de la solution à l'équilibre. Les paramètres  $K_f$  et  $n_f$  sont des constantes empiriques déterminées par régression à partir des données expérimentales. Lorsque  $n_f$  est égal à 1, l'isotherme est linéaire, et on retrouve le modèle précédent, avec  $K_f=K_d$ .

Le modèle de Freundlich convient également à la description des isothermes de désorption. Mais il faut alors prendre en compte l'état initial qui dépend de la phase préalable d'adsorption (Schiavon *et al.*, 1990).

L'équation du modèle devient : 
$$Q_{ads} = (Q_{ads0}) - K_{fd}(C_{e0} - C_e)^{n_{fd}}$$

avec  $Q_{ads}$ , la quantité restant adsorbée par unité de masse d'adsorbant,  $Q_{ads0}$  la quantité initialement adsorbée par unité de masse d'adsorbant,  $K_{fd}$  une constante de désorption et  $n_{fd}$  un paramètre déterminant l'intensité de la désorption.

La comparaison des paramètres d'adsorption et de désorption permet le plus souvent de mettre en évidence une hysthérésis : l'adsorption n'est pas pleinement réversible et dépend des conditions initiales.

Le modèle de Freundlich modifié présente également l'avantage de permettre de calculer, par extrapolation, les quantités de résidus non désorbables, paramètre considéré comme un indicateur de la possibilité de formation de résidus liés (Benoît *et al.*, 1992).

Un second modèle, également empirique, suppose l'existence de deux compartiments d'adsorption (Schiavon *et al.*, 1990). Le premier renferme des sites de faible énergie et la libération à partir de ce compartiment suit une relation linéaire. Le second, comprend des sites d'adsorption plus énergétiques et les quantités désorbées suivent une loi exponentielle. Sa formulation mathématique est la suivante :

$$Q_{ads} = K_1 C_e + (Q_{adsn}) \times (1 - e^{-k_2 C_e})$$

avec  $K_1$  et  $K_2$  des paramètres indicateurs de l'intensité d'adsorption de chacun des compartiments,  $Q_{adsn}$  la quantité adsorbée dans le deuxième compartiment et  $C_e$  la concentration en solution à l'équilibre.

L'intérêt de ce modèle est de permettre une interprétation des résultats en prenant en compte l'accessibilité des sites et les énergies de liaison. Il présente selon Barriuso *et al.* (1992) un meilleur ajustement aux données expérimentales que le modèle de Freundlich modifié, mais en introduisant un paramètre supplémentaire. Il faut aussi remarquer que ce modèle, de par sa construction, suppose que l'intégralité du pesticide adsorbé est désorbable.

## **b - Cas des cinétiques.**

Différentes approches sont utilisées pour décrire les cinétiques d'adsorption. Lorsque les quantités adsorbées sont représentées en fonction de la racine carrée du temps, les isothermes présentent deux phases. La première phase d'adsorption, non linéaire et rapide, correspond à



l'adsorption au sens strict, les phénomènes de diffusion étant alors négligeables. La deuxième phase, linéaire, est interprétée comme étant la phase d'adsorption lente, où les processus de diffusion sont limitants (Khan, 1973 ; Moilleron, 1996).

L'autre modèle empirique couramment utilisé est le modèle hyperbolique. Il est déduit de l'allure des courbes (Jamet *et al.*, 1985), et suppose que les quantités adsorbables atteignent un maximum (figure 1).

Deux modèles explicatifs ont également été décrits (Jamet *et al.*, 1985) : les modèles à compartiments (figure 2). L'objectif est alors d'expliquer les processus observés par les échanges entre deux ou trois compartiments. Le premier compartiment est constitué par la phase aqueuse, le deuxième et éventuellement le troisième, par le sol. Dans le cas du modèle à 3 compartiments, l'hypothèse est qu'il existe un compartiment du sol où l'adsorption suit une cinétique rapide, l'autre compartiment correspondant à une adsorption plus lente. Pour faciliter, la résolution des équations d'échange, il est supposé qu'il n'y a pas d'échange entre les deux compartiments du sol.

Ces études permettent de déterminer les paramètres ayant un rôle majeur dans les phénomènes d'adsorption.

#### **4 - Facteurs influant sur l'adsorption**

##### **a - Nature physico-chimique du pesticide**

Calvet *et al.* (1980) distinguent 4 caractéristiques physico-chimiques essentielles qui déterminent le comportement du produit phytosanitaire à l'interface sol-eau :

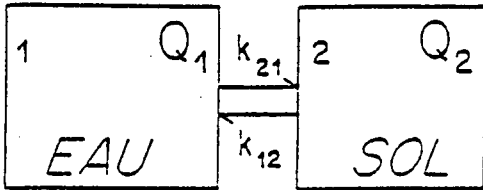
- sa structure électronique, fonction de la nature, du nombre et de la position des groupements fonctionnels,
- sa solvation par l'eau, les liaisons molécules organiques - eau influent sur l'établissement de liaisons éventuelles avec l'adsorbant,
- sa taille, qui, si elle est importante, va limiter l'accessibilité à certain sites de fixation,
- son aptitude à être ionisé.

Ces différents points seront examinés successivement pour la trifluraline.

Cette molécule dont la formule chimique ainsi que les principales caractéristiques physico-chimiques sont rappelées dans la figure 3, fait partie de la famille chimique des dinitroanilines. L'adsorption des molécules appartenant à cette famille est en général forte, malgré des disparités dues aux différents substituants de l'aniline (Harvey, 1974; Jacques et Harvey, 1979, Carringer

$$Q_{ads}(t) = \frac{Q_{max} \cdot t}{k + t}$$

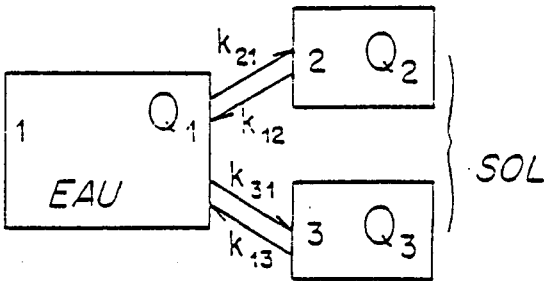
Figure 1 : Equation du modèle hyperbolique décrivant la cinétique d'adsorption d'un pesticide sur le sol. (Q<sub>ads</sub> : quantité adsorbée par G de sol, Q<sub>max</sub> : quantité maximale adsorbée, t : temps d'équilibration).



Le modèle à deux compartiments

$$\begin{aligned} * \frac{dQ_1}{dt} &= -k_{21} Q_1 + k_{12} Q_2 \\ * \frac{dQ_2}{dt} &= k_{21} Q_1 - k_{12} Q_2 \end{aligned}$$

$$Q_2(t) = \frac{k_{21} Q_0}{k_{21} - k_{12}} \left( 1 - e^{-(k_{21} + k_{12})t} \right)$$



Le modèle à trois compartiments

$$\begin{aligned} * \frac{dQ_1}{dt} &= -(k_{21} + k_{31}) Q_1 + k_{12} Q_2 + k_{13} Q_3 \\ * \frac{dQ_2}{dt} &= k_{21} Q_1 - k_{12} Q_2 \\ * \frac{dQ_3}{dt} &= k_{31} Q_1 - k_{13} Q_3 \end{aligned}$$

avec  $\lambda_2$  et  $\lambda_3$  solutions de l'équation suivante:

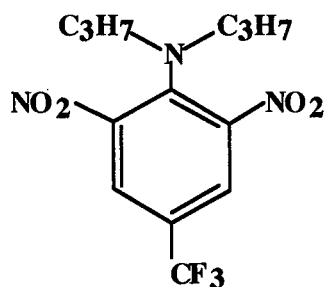
$$\lambda^2 + \lambda (k_{12} + k_{21} + k_{13} + k_{31}) + k_{12} k_{13} + k_{21} k_{13} + k_{12} k_{31}$$

$$\begin{aligned} \text{et} \quad * \lambda_2 < \lambda_3 < 0 \quad * \frac{(k_{12} + \lambda_2)(k_{13} + \lambda_2)}{\lambda_2(\lambda_2 - \lambda_3)} > 0 \\ * \frac{(k_{12} + \lambda_3)(k_{13} + \lambda_3)}{\lambda_3(\lambda_3 - \lambda_2)} < 0 \end{aligned}$$

$$Q_2(t) - Q_3(t) = C_0 \left[ \frac{k_{21} k_{13} - k_{12} k_{31}}{\lambda_2 \lambda_3} - \frac{(k_{12} + \lambda_2)(k_{13} + \lambda_2)}{\lambda_2(\lambda_2 - \lambda_3)} e^{-\lambda_2 t} + \frac{(k_{12} + \lambda_3)(k_{13} + \lambda_3)}{\lambda_3(\lambda_3 - \lambda_2)} e^{-\lambda_3 t} \right]$$

Figure 2 : Modèles de cinétique d'adsorption d'un pesticide sur le sol à deux ou trois compartiments.

*et al.*, 1975). Harvey (1974) montre que la trifluraline est l'une des dinitroanilines qui s'adsorbe le plus, même si le phénomène est plus accentué pour l'isopropaline.



**nom commun :** trifluraline.

**nom chimique :** trifluoro-2,6 dinitro N-N dipropyl-p-toluidine (IUPA)

**famille chimique :** trifluorométhyl, dinitroaniline .

**formule moléculaire :**  $C_{13}H_{16}F_3N_3O_4$

**poids moléculaire :** 335 g/mol

**forme physique :** cristaux jaunes-oranges

**point de fusion :** 48,5-49°C

**point d'ébullition :** 139-140°C

**pression de vapeur :** 13,7 mPa à 25°C

**solubilité :** - dans l'eau à 27°C moins de 1 mg/l

- très soluble dans des solvants organiques (acétone : 400 g.l<sup>-1</sup>, xylène : 580 g.l<sup>-1</sup>)

**Figure 3 :** Principales caractéristiques physico-chimiques de la trifluraline.

Strachan et Hess (1982), ont mis en évidence que l'adsorption a également lieu sur des matériaux très divers comme l'acier, le téflon ou le verre qui présentent des surfaces en général peu réactives. Ces auteurs émettent l'hypothèse que la présence de groupements donneurs d'électrons proches les uns des autres puisse permettre la formation de complexes stables avec des cations. L'étude de spectres d'adsorption de rayons X de complexes argile-trifluraline montre que les groupes NO<sub>2</sub> interviennent effectivement dans les interactions (Margilies *et al.*, 1992)

La faible solubilité dans l'eau de cette molécule, moins de 1 mg.l<sup>-1</sup> à 27°C, laisse présager une faible solvatation par l'eau et l'intervention d'une répulsion hydrophobe. Ce paramètre intervient sûrement dans les résultats de Francioso *et al.*, (1992) qui obtiennent une valeur de K<sub>d</sub> particulièrement élevée. Mais il convient de souligner que ces auteurs ont effectué leurs expérimentations avec des concentrations initiales supérieures à la limite de solubilité du produit.

Notons enfin que cette faible solubilité est une caractéristique commune à la famille chimique des dinitroanilines. (The Agrochemical Hand Book, 1995).

La taille moléculaire n'a pas été étudiée, mais ce paramètre intervient surtout pour des molécules de masse moléculaire très élevée.

Enfin l'aptitude à être ionisée n'intervient pas pour la trifluraline, dont il n'est pas décrit de propriétés d'ionisation, malgré la présence d'une amine tertiaire.

Si le soluté joue un rôle majeur dans l'adsorption, il en est de même de l'adsorbant.

## **b - Rôle des constituants du sol**

Des expériences réalisées sur sol entier, sur des constituants isolés à partir de celui-ci, ou sur du sol dont l'un des composants a été éliminé, permettent de préciser le rôle des constituants du sol sur l'adsorption.

### **• La matière organique**

Le rôle de la matière organique est reconnu d'une manière générale. Ainsi à des fins de comparaison, des coefficients  $K_f$  ou  $K_d$ , évalués à partir des isothermes, sont rapportés à la teneur en matière organique en calculant le  $K_{oc}$  :

$$K_{oc} = 100.K_f/\text{taux matière organique}$$

En effet, certains auteurs montrent qu'il existe une relation linéaire entre la teneur en matière organique du sol et le  $K_f$  (Peter et Weber 1985). Cependant, Calvet *et al.* (1980) font remarquer que ce type de relation nécessite de prendre en compte des teneurs en matière organique élevées (>4 %), valeurs qui sont rarement atteintes dans le cas de sols agricoles.

Dans le cas de la trifluraline, le rôle de la matière organique a été mis en évidence à l'aide de tests biologiques. La dose permettant une efficacité optimale du produit doit être nettement majorée lorsque les teneurs en matière organique du sol sont élevées (Rahman, 1973 ; Moyer, 1979).

Des travaux effectués sur deux autres dinitroanilines, à savoir la profluraline et la butraline, mettent en évidence une forte adsorption sur de la matière organique isolée. Le processus est difficilement réversible puisque, en 3 étapes de désorption successives, seulement 10-12 % des quantités adsorbées sont désorbées (Carringer *et al.*, 1975).

Il est probable que, comme pour l'atrazine, la qualité de la matière organique puisse intervenir (Dousset, 1994).



### • Les argiles

La structure en feuillet de ces minéraux leur confère une surface spécifique importante. Ils présentent donc des capacités d'adsorption potentielles élevées.

Carringer *et al.* (1975) montrent que la butraline et la profluraline s'adsorbent sur de la montmorillonite, mais l'adsorption est faible comparée à la matière organique. Moins de 20 % du produit est adsorbé alors que dans les mêmes conditions, plus des deux tiers des quantités introduites s'adsorbent sur de la matière organique isolée. De plus, la désorption est plus facilement réversible que sur la matière organique. *In situ*, Weber *et al.* (1974) ainsi que Hollist et Foy (1971) rapportent que l'ajout de montmorillonite au sol ne réduit pas la phytotoxicité de la trifluraline.

Les argiles étant des molécules fortement hydratées, il est possible que des produits fortement hydrophobes comme la trifluraline subissent une compétition avec l'eau pour les sites de fixation et/ou que la présence de nombreuses molécules d'eau crée un effet répulsif.

### • le sol

L'agencement des différents composants du sol a également une grande importance. Dans le sol, l'adsorption d'une molécule donnée n'est pas le résultat de la simple somme des effets de ses constituants pris séparément. Selon les cas, l'adsorption peut être soit plus forte, soit plus faible. Le sol pris dans son entier peut avoir une capacité d'adsorption plus importante que ses constituants individualisés. (Calvet *et al.*, 1980)

### c - Autres facteurs modifiant l'adsorption

Plusieurs autres facteurs interviennent sur l'adsorption et son intensité. Ne seront rappelés ici que les principaux.

**La température** peut modifier l'adsorption, mais, étant donné la complexité et la diversité des mécanismes mis en jeu, il est difficile de prévoir dans quel sens se produira la modification. Pour les dinitroanilines, dont la trifluraline, l'adsorption augmente lorsque la température diminue (Harvey, 1974). Il est possible que cela soit dû à la baisse de solubilité induite par la baisse de température (cas le plus courant).

**Le pH** ne joue un rôle majeur que dans la mesure où il modifie l'état d'ionisation des molécules aux propriétés acido-basiques. Il intervient donc vraisemblablement peu sur l'adsorption de la trifluraline.

La présence d'**autres substances** en solution peut modifier l'adsorption, en particulier des matières organiques dissoutes et des molécules tensio-actives. Ainsi de l'atrazine préincubée avec de la matière organique dissoute s'adsorbe moins sur le sol. Le phénomène est expliqué

par une association de l'atrazine à ces composés qui maintiennent donc une partie du produit en solution. Cependant lorsque ces composés sont préincubés avec le sol et non pas avec la molécule de pesticide, l'adsorption est augmentée. La matière organique ainsi ajoutée modifie vraisemblablement les capacités d'adsorption du sol en s'associant à celui-ci (Barriuso *et al.*, 1992). Des mécanismes identiques sont envisageables avec la trifluraline étant donné sa forte affinité pour la matière organique. Les adjuvants et autres produits de formulation, qui modifient des propriétés telles que la solubilité (Nasseta *et al.*, 1991) modifient également l'adsorption. Pour la trifluraline le phénomène a été mis en évidence de façon indirecte lors d'expérimentations de courte durée en colonnes de sol : le lessivage est plus important avec des adjuvants qu'en leur absence (Koren, 1972).

### III - Dégradation

L'adsorption contribue à réduire les quantités présentes dans la solution du sol. Cette contribution est d'autant plus importante pour la trifluraline que son Koc est élevé et que l'hystérèse est forte. Dans ces conditions, la dispersion de la trifluraline est limitée tout comme ses possibilités de dégradation. Or seule la dégradation jusqu'au stade ultime CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O (minéralisation) va permettre la disparition des molécules de pesticide du milieu. Mais avant d'aboutir plus ou moins vite à la minéralisation, la dégradation donne lieu à la formation de produits intermédiaires, pouvant à leur tour être dégradés, accumulés dans le sol et/ou dispersés par l'eau.

La connaissance des voies de dégradation d'un pesticide apparaît donc comme essentielle pour apprécier sa potentialité de contamination du milieu. Deux grandes voies, biotique ou abiotique, sont distinguées selon qu'elles mettent en jeu ou non l'activité biologique.

#### 1 - Dégradation abiotique

La photodégradation de la trifluraline semble être un phénomène majeur conduisant à sa dégradation. Wright et Waren (1965) montrent qu'après 6 heures d'exposition à la lumière solaire ou à des rayonnements U.V., le spectre d'adsorption change et l'adsorbance diminue. La preuve visuelle de la dégradation est le changement de couleur des échantillons qui passent du jaune-orangé, couleur de la trifluraline, au rouge-brun. Des tests biologiques mettent également en évidence une chute d'efficacité du produit après irradiation.

Ces résultats sont confirmés par plusieurs auteurs (Crosby et Leitis, 1973, Soderquist *et al.*, 1975). Ainsi, Leitis et Crosby (1974) proposent un schéma de photodégradation comprenant 13 sous-produits dont certains sont également photosensibles.

L'importance de la photodégradation rend à elle seule nécessaire l'incorporation du produit au sol, même si l'objectif de cette pratique agricole est aussi de limiter la volatilisation (Voir paragraphe suivant). L'enfouissement dans le sol permet de protéger la trifluraline des rayonnements solaires, mais il semble également qu'à l'état adsorbé, la molécule soit plus stable à la lumière que sous forme libre (Margulies *et al.*, 1992).

Les autres voies de dégradation chimique sont des réactions d'hydrolyse, d'oxydoréduction, qui même si elles ne sont pas détaillées, interviennent pour la trifluraline. En particulier, en conditions anaérobies, la formation de produits réduits est importante, même sur sol autoclavé : réduction des groupes  $\text{NO}_2$  et déalkylation de l'aniline (Probst *et al.*, 1967).

## 2 - Biodégradation

Probst *et al.*, (1967) montrent néanmoins que la dissipation de la trifluraline est plus rapide lorsque le sol n'a pas été préalablement stérilisé et Zeyer et Kearney (1983) mettent en évidence la déalkylation de la trifluraline en culture pure à l'aide de propyl- $1\text{-}^{14}\text{C}$  trifluraline. La dégradation est cependant relativement lente puisque le dégagement de  $^{14}\text{CO}_2$  atteint seulement 1,5 à 6% de la dose appliquée en 21 jours selon les souches, sauf pour l'une d'entre elles où 11 % sont libérés. Cette souche est néanmoins incapable d'ouvrir le noyau aromatique de la molécule ou d'utiliser la trifluraline comme seule source de carbone.

Les capacités dégradantes de certaines souches vis-à-vis de la trifluraline et d'autres dinitroanilines sont également mises en évidence par Sato (1992) et Sato *et al.* (1990a et b).

En conditions extérieures, les observations résultent des effets cumulés des phénomènes cités précédemment, sans qu'il soit toujours possible de dégager les mécanismes exacts de transformation, puisque ceux-ci se superposent et/ou se complètent.

Un schéma de dégradation complexe a été proposé par Golab *et al.* (1979) (figure 4), les différents produits de dégradation ayant été comparés à de multiples étalons. (Golab et Occolowitz, 1979). Le nombre de métabolites identifiés (28) est élevé. Il s'explique par la multiplicité des combinaisons possibles lorsque plusieurs voies de dégradation se superposent. Ainsi, si on s'intéresse à la déalkylation de l'aniline et à la réduction des groupes  $-\text{NO}_2$  en  $-\text{NH}_2$ , 8 produits différents sont envisageables. Les mêmes variantes sont possibles pour les produits de cyclisation et de dimérisation.

Dix produits dépassent 1 % de la dose appliquée, mais il n'y a pas de métabolite majeur qui s'accumule dans le sol. La trifluraline est toujours la molécule majoritaire des extraits. La partie aniline est particulièrement stable ainsi que le groupe  $-\text{CF}_3$ . Aucun produit avec ouverture du cycle n'a été détecté.



## IV Transferts

Les phénomènes de transport sont importants à double titre. D'une part, parce qu'ils conditionnent l'efficacité du produit qui doit pouvoir atteindre la cible et d'autre part, parce qu'ils sont à l'origine de la présence du pesticide dans des milieux où il est indésirable (transfert sol-plante, sol-eau, sol-air, air-eau-plante-animal).

Le transfert peut également concerner les produits de dégradation dont les caractéristiques toxicologiques sont souvent mal connues, voire même, totalement inconnues.

### 1 - Volatilisation

Le processus de volatilisation va conduire à une pollution atmosphérique, avec par la suite un risque de pollution de l'eau de pluie (Nation et Hallberg, 1992). Il ne faut cependant pas confondre la volatilisation avec les problèmes liés à la dérive de gouttelettes lors de l'application du produit. Grover *et al.* (1988) montrent en effet qu'il y a superposition entre la détection de pesticides dans l'air et les périodes d'application.

De par ses caractéristiques physico-chimiques, la trifluraline présente un potentiel de volatilisation important : sa tension de vapeur est relativement élevée et sa solubilité dans l'eau est faible. De ce fait le coefficient de partage entre l'eau et l'air (constante de Henry) de la molécule est élevé (Jouany et Dabène 1994 ; Fendinger *et al.*, 1989) ce qui traduit une forte capacité de volatilisation.

Plusieurs études sont disponibles au sujet de la volatilisation de la trifluraline, mais ce phénomène est difficile à cerner du fait de problèmes d'ordre méthodologique. La densité des gaz oblige à traiter d'importants volumes d'air pour pouvoir atteindre une sensibilité suffisante de détection (Soderquist *et al.* 1975 ; Woodrow et Seiber, 1991).

L'importance de la volatilisation est souvent mise en évidence de manière indirecte, par des études agronomiques. Plusieurs auteurs montrent que plus l'incorporation de la molécule est rapide et profonde, meilleure est l'efficacité du traitement et plus la persistance d'action est élevée (Savage et Barrentine, 1969; Smith et Wiese, 1973). En effet, outre l'inhibition de la photodégradation, l'incorporation va limiter le renouvellement de l'air pouvant rentrer en contact avec la trifluraline tout comme les échanges eau-air et terre-air. Ainsi, si une incorporation superficielle suffit à limiter la photodégradation, un enfouissement plus profond limitera d'autant la volatilisation.

Trois principaux paramètres, liés aux conditions climatiques, vont réguler l'intensité de la volatilisation :

**la température** : plus elle est élevée plus la volatilisation est importante (Nash et Gish 1989),

**le renouvellement de l'air** qui déplace l'équilibre. Un renouvellement limité réduit les échanges sol-air (Bardsley *et al.* 1968 ; Harper *et al.*, 1976),

**l'état hydrique du sol** dont l'effet est plus complexe. Lorsque le sol est sec la volatilisation est limitée. Sur sol humide la volatilisation est plus importante. L'évaporation de l'eau permet vraisemblablement un renouvellement de l'air par convection et de ce fait l'entraînement de la trifluraline. Golfety *et al.* (1984) remarquent que sur sol sableux, la volatilisation est plus faible malgré une porosité élevée : une fois l'eau évaporée de la surface d'un tel sol, il n'y a plus de réhydratation possible par capillarité, ceci entraîne une baisse de la volatilisation. Cependant lorsque le sol est soumis à des précipitations continues et intenses la volatilisation diminue (Hollingsworth, 1980).

Ces trois paramètres étant très variables, il est difficile d'évaluer le flux réel et de l'extrapoler à l'échelle de la parcelle. Il est cependant important de remarquer que la volatilisation peut être quantitativement plus élevée que la dégradation (Wheeler *et al.*, 1979).

Une fois dans l'air, la trifluraline est rapidement dégradée à la lumière avec une demi vie de 20 min.. Toutefois à l'obscurité, la molécule est particulièrement stable (Woodrow *et al.*, 1978).

## **2 - Transport en profondeur**

Du fait de sa photosensibilité et de sa volatilisation, la trifluraline doit être incorporée au sol. Cette pratique provoque bien évidemment une distribution verticale rapide de la molécule. Contrairement aux produits simplement épandus en surface du sol, la trifluraline est présente après l'application dans les 5 à 10 premiers cm du sol suivant le travail du sol réalisé par l'agriculteur.

Une fois incorporée au sol, la molécule sera soumise à trois types de mouvements : transport à l'état adsorbé sous l'effet de la gravité à travers la macroporosité du sol, déplacement par diffusion et entraînement par l'eau par convection.

Du fait de la forte adsorption de la molécule, un transport sous forme adsorbé, via les fentes de retrait et/ou la macroporosité du sol est envisageable. Ce type de transport a d'ailleurs été mis en évidence pour l'atrazine dans des sols très argileux (Graham *et al.*, 1992). Il explique vraisemblablement les concentrations relativement élevées observées entre 5 et 10 cm de profondeur par Braunschweiler (1992), un mois après le traitement, et consécutives sans doute au réagencement du sol après des pratiques culturales (incorporation de la trifluraline et semis).

Du fait de la forte adsorption, les phénomènes de diffusion seront *a priori* limités pour la trifluraline et aussi masqués par les processus de lessivage. Bode *et al.* (1973), montrent néanmoins qu'une migration est possible par volatilisation et diffusion dans l'air du sol.

Les études sur le lessivage de la trifluraline sont rares, en particulier sous conditions naturelles. Elles montrent que l'entraînement par l'eau de la molécule est très faible (Duseja et Holmes, 1978 ; Golab *et al.*, 1979 ; Snégaroff, 1979). La présence de surfactant augmente le phénomène qui reste cependant très faible (Koren, 1972).

Les produits de dégradation, bien que souvent plus polaires que la molécule mère migrent également peu. Il ne sont présents qu'en faible quantité et sont particulièrement réactifs vis-à-vis des constituants du sol. Ainsi le composé TR-9 mis à agiter avec du sol n'est presque pas recouvré par extraction aux solvants organiques (Golab *et al.*, 1979).

### **3 - Migration de surface**

La migration de surface est liée au phénomène de ruissellement. Le transport peut se faire sous forme soluble ou adsorbée à des particules de sol.

Pour la trifluraline, une perte de 0,3 % de la dose appliquée a été signalée pour un sol présentant une pente de 3 à 8 % (Leonard *et al.*, 1979).

Il faut rappeler que le ruissellement est lié à la conjonction de plusieurs facteurs favorables à sa mise en place tels que la topographie, la présence d'une nappe phréatique superficielle empêchant l'infiltration, la nature et la structure du sol, et l'intensité de la pluviométrie. Les conditions permettant le ruissellement n'étant pas toujours réunies, le phénomène est donc particulièrement épisodique et aléatoire. De plus, la multiplication des systèmes de drainage limite les possibilités d'engorgement du sol et donc de ruissellement.

## **V - Conclusion**

A l'analyse de cette bibliographie et par rapport à l'interrogation concernant les risques de pollution du sol et de l'eau associés à l'utilisation de la trifluraline, on constate qu'un certain nombre de résultats relatifs à l'adsorption, à la dégradation et aux transferts sont disponibles au niveau de la littérature internationale ; résultats qui permettent à priori d'associer à l'emploi de cet herbicide un risque limité. Cependant, le caractère fragmentaire de ces résultats, la diversité de leur origine, la multiplicité des types de sol étudiés ou des conditions d'obtention rencontrées justifient une étude intégrée, où les différents processus (adsorption/désorption, dégradation et transfert) sont étudiés séparément ou simultanément pour un même sol et sous des conditions climatiques tempérées. C'est à cet objectif que nous avons essayé de répondre par notre étude, afin de conforter le jugement sur les risques pour l'environnement liés à l'utilisation de la trifluraline, herbicide le plus fréquemment utilisé sur colza.





---

**ETUDES EN CONDITIONS CONTROLEES**

---





---

# ADSORPTION ET DESORPTION DE LA TRIFLURALINE

---

L'adsorption-désorption constitue le processus central qui régle le devenir d'un pesticide dans le sol par son intervention à la fois sur la rétention du produit et sur sa dégradation (Calvet et al., 1980)

L'objectif de nos travaux a été de déterminer les caractéristiques d'adsorption de cet herbicide, de préciser les paramètres cinétiques de son adsorption et d'évaluer sa réversibilité, ce qui permet de préjuger de ses possibilités de passage dans la solution du sol conditionnant sa biodisponibilité pour une dégradation par les microorganismes du sol et ses possibilités de transfert.

## I - Matériel et méthodes

### 1 - La terre

La terre, dont les caractéristiques physico-chimiques sont données au tableau 1, est séchée, tamisée et broyée au broyeur à billes afin d'obtenir un matériau homogène constitué de particules de taille inférieure à 50  $\mu\text{m}$ .

On remarquera que la terre retenue se caractérise par une teneur en carbone faible (1 %) mais représentative d'un grand nombre de sols agricoles, et par un taux d'argile élevé : 43,8 %.

**Tableau 1** : Caractéristiques physico-chimiques de l'horizon 0-20 cm du sol utilisé pour l'ensembles des études présentées.

pH	% argiles	% limons	% sables	% carbone
7,0	43,8	43,5	9	1,0

## **2 - Les solutions utilisées**

La trifluraline est apportée en solution aqueuse à des concentrations très inférieures à sa limite de solubilité dans l'eau. Ces solutions sont obtenues par dilution d'une solution méthanolique concentrée contenant le produit marqué au  $^{14}\text{C}$  sur le noyau benzénique, dont l'activité spécifique est de  $0,239 \text{ Ci.g}^{-1}$ . Dans ces conditions de travail, le méthanol représente une proportion négligeable du volume des solutions ainsi préparées : moins de 0,1 ‰. Du fait des risques d'adsorption sur les parois des récipients et de volatilisation de la molécule, les concentrations exactes de trifluraline sont déterminées par mesure directe en scintillation liquide de la radioactivité des différentes solutions immédiatement avant leur utilisation.

## **3 - Choix du matériel**

Des expériences préliminaires ont montré que la trifluraline s'adsorbait fortement sur les tubes en polyéthylène habituellement utilisés pour la réalisation des cinétiques et isothermes d'adsorption. Les expériences présentées ici sont donc effectuées dans des tubes en verre corex de 25 ml avec bouchon à vis. Une feuille d'aluminium est cependant intercalée entre le joint en téflon du bouchon et l'ouverture du tube. Dans ces conditions, l'adsorption est limitée à 5 % de la quantité apportée après 24 heures d'agitation de 10 ml d'une solution aqueuse de trifluraline.

## **4 - Cinétiques d'adsorption**

Elles sont établies pour deux concentrations ( $107,2 \mu\text{g l}^{-1}$  et  $1,0 \mu\text{g l}^{-1}$ ) par mise en suspension de 2 g de terre dans 10 ml de solution de trifluraline aux concentrations définies dans les tubes en verre précédemment décrits.

Le contact adsorbant/soluté est réalisé par agitation rotative pendant 0, 10 min., 30 min., 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 24 h et 48 h, en chambre thermostatée à  $20^\circ\text{C}$ . Les phases liquides et solides sont alors séparées par centrifugation à 4000 g pendant 20 min. et à  $20^\circ\text{C}$ . Les concentrations restant dans l'eau sont déterminées par comptage de la radioactivité en scintillation liquide sur deux aliquotes de 1 ml en présence de 10 ml de scintillant. Trois répétitions sont réalisées pour chaque couple adsorbant/soluté et chaque temps d'agitation.

## **5 - Isothermes d'adsorption**

Elles sont réalisées selon la même méthode que les cinétiques, après 24 h d'agitation rotative pour des concentrations initiales dans l'eau de 0,7; 1,6; 6,9; 14,3; 33,2; 83,4 et  $318,0 \mu\text{g l}^{-1}$  avec trois répétitions par concentration.

Un point supplémentaire est obtenu en effectuant des adsorptions successives. Pour cela, 20 ml d'une solution aqueuse de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M contenant une concentration en trifluraline de  $568,8 \mu\text{g l}^{-1}$  sont mis à agiter pendant 1 h en présence de 2 g de terre. Après centrifugation, les quantités adsorbées sont déterminées par mesure de la concentration restant dans l'eau et le surnageant est éliminé. Cette opération est répétée 3 fois de façon à adsorber un maximum de trifluraline. Après la quatrième phase d'adsorption, 8 ml de solution de trifluraline sont ajoutés pour retrouver le même ratio sol/eau que pour les autres points de l'isotherme (1/5, soit 2 g de terre pour 10 ml d'eau). Après 24 h d'agitation, la concentration dans l'eau est mesurée, et la quantité d'herbicide adsorbé par la terre est calculée à partir des concentrations mesurées à chaque étape d'adsorption. Quatre répétitions sont réalisées.

En vue d'examiner l'adsorption sur un matériau peu réactif, un essai d'adsorption est également effectué sur du sable de Fontainebleau brut, non broyé, de la même façon que pour la terre, mais pour seulement 2 concentrations de départ dans l'eau (173,3 et  $22,8 \mu\text{g/l}$  ; 3 répétitions).

## **6 - Isothermes de désorption**

Après une phase d'adsorption de 24 h, les tubes sont centrifugés comme décrit précédemment et 8 ml du surnageant sont éliminés (dont 2x1ml servent à la détermination de la concentration en solution). Huit ml d'une solution aqueuse de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M sont ajoutés, le culot est remis en suspension puis à agiter pendant 24 h à  $20^\circ\text{C}$ . Après centrifugation et détermination de la concentration de trifluraline en solution, l'opération est renouvelée.

Les isothermes, constituées de 4 désorptions successives, sont réalisées tout d'abord pour des concentrations initiales dans l'eau de 223,0 et  $23,2 \mu\text{g.l}^{-1}$ .

L'expérience est renouvelée pour des concentrations de 173,3 et  $22,8 \mu\text{g.l}^{-1}$  en utilisant une solution de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M additionnée de chlorure de mercure ( $0,4 \text{mg.l}^{-1}$ ) afin d'inhiber le développement d'une activité microbienne et de s'affranchir ainsi d'éventuels problèmes de biodégradation. Sept désorptions successives sont réalisées.

## **II - Résultats et discussion**

### **1 - Cinétiques d'adsorption**

Pour les deux concentrations de trifluraline initiales étudiées, l'adsorption est très rapide puisque seulement 6 % de la quantité initiale est encore présente en solution dans l'eau après 10 min. d'agitation (figure 5). Pour la concentration de départ la plus élevée, le maximum d'adsorption est atteint après 24 heures d'agitation. Une légère augmentation de la concentration

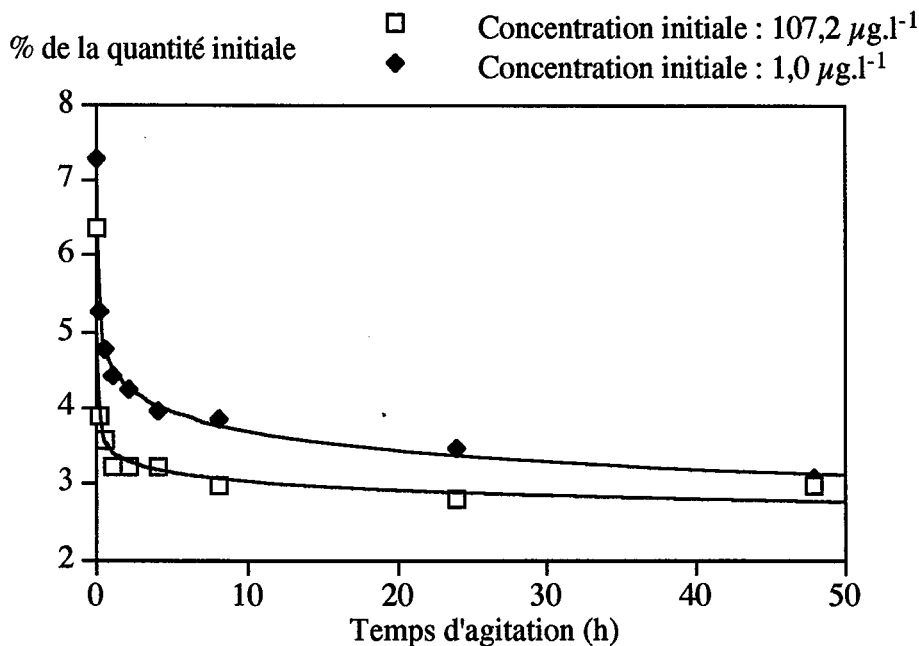
dans l'eau est observée au temps 48 heures, mais il n'est pas possible de savoir s'il s'agit d'une variation expérimentale, d'une désorption réelle, ou de l'apparition de produits de dégradation plus polaires et moins retenus par l'adsorbant.

Pour la concentration initiale la plus basse, l'équilibre semble plus long à s'établir. Cependant, dans ce cas, les mesures de radioactivité sont effectuées au seuil de sensibilité de l'appareil de comptage. Il ne reste en solution pour le niveau bas de concentration initiale que 10-20 dpm ml<sup>-1</sup>, d'où une forte incertitude quant à la précision des mesures.

La rapidité de l'adsorption est telle, qu'il convient de s'interroger sur la méthodologie utilisée. En effet, pour les temps d'agitation courts, les temps considérés ne correspondent pas aux temps réels de contact entre l'adsorbant et le soluté : le fait de devoir centrifuger implique un temps minimum de contact qu'il est difficile de chiffrer, au moins de l'ordre de la minute. L'allure des courbes des quantités retenues par le sol en fonction de la racine carrée du temps (figure 6) suggère néanmoins l'existence de deux phases d'adsorption. La première, rapide, non linéaire, pourrait correspondre à l'adsorption surfacique, la deuxième, linéaire, aux phénomènes de diffusion à l'intérieur des agrégats de terre (Calvet *et al.*, 1980).

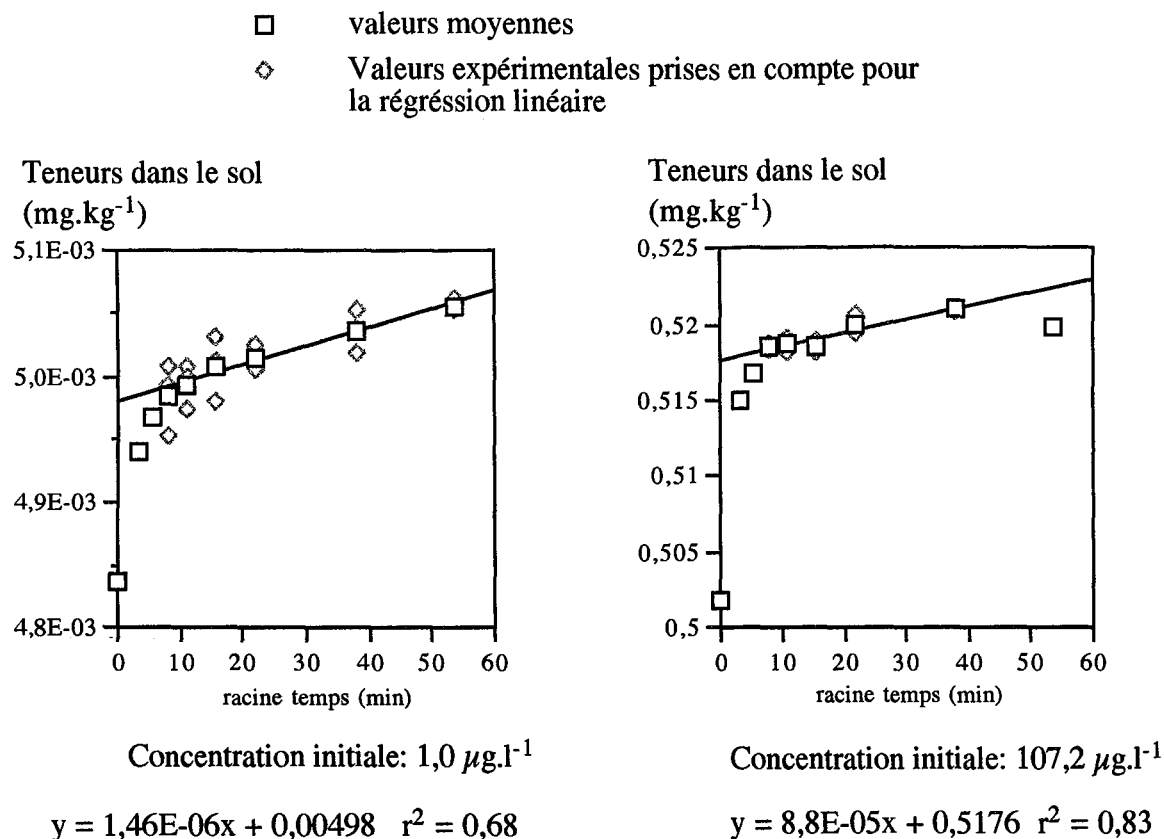
Une technique semblable à celle de l'échange isotopique du phosphore, mettant en œuvre des filtrations, permettrait de réaliser des cinétiques sur des temps de contact courts et précis (Fardeau *et al.*, 1991). Mais il y aurait alors des problèmes d'adsorption sur les filtres ainsi que sur l'ensemble du matériel utilisé pour la filtration.

Ces résultats montrent qu'un temps d'équilibre de 24 h est suffisant pour la réalisation des isothermes, les variations de concentration ultérieures étant faibles.



**Figure 5** : Evolution des quantités de trifluraline restant en solution en fonction du temps d'agitation pour les deux concentrations de départ.





**Figure 6** : Evolution des concentrations de trifluraline dans le matériau terreux en fonction de la racine carrée du temps d'agitation (exprimé en minutes). Pour les temps supérieurs à 60 min., l'évolution des concentrations est linéaire.

## 2 - Isothermes d'adsorption

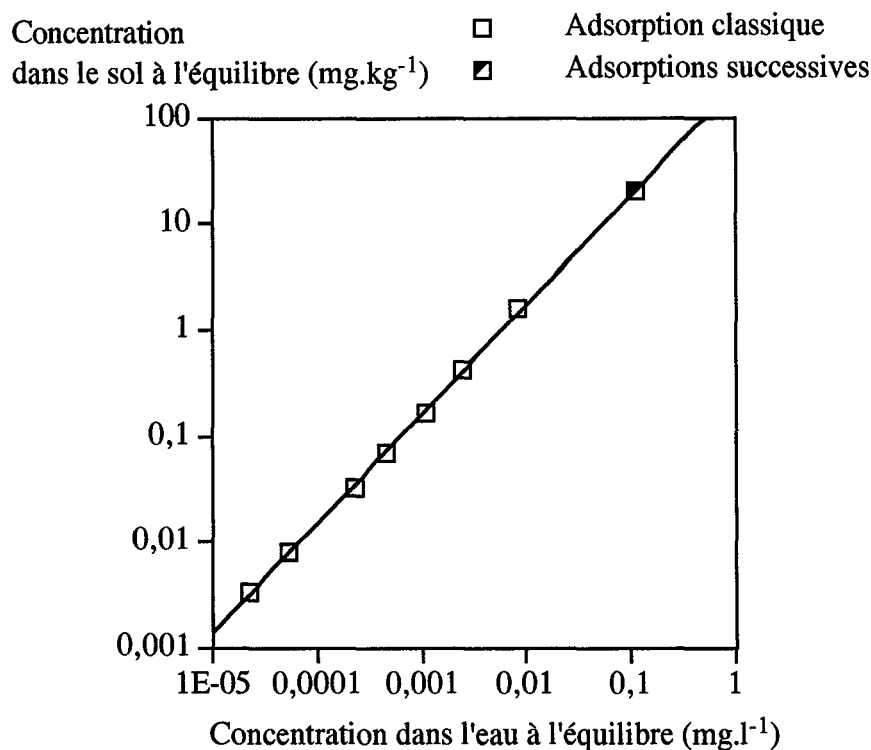
Comme le montre la figure 7, les quantités restant en solution dans l'eau sont particulièrement faibles : de l'ordre de 3 % de la quantité apportée avec une légère diminution de ce pourcentage lorsque les quantités apportées augmentent.

Du fait de l'adsorption massive, le choix a été de négliger l'adsorption pouvant avoir lieu sur les parois en verre des tubes. En effet, la surface de contact entre l'eau et le verre est négligeable par rapport à celle entre l'eau et la terre. La forte capacité d'adsorption de la terre fait qu'il n'est pas nécessaire de déduire les 5 % de la quantité apportée qui s'adsorbe sur le récipient lors de la réalisation des blancs d'adsorption.

Le modèle de Freundlich, appliqué aux données expérimentales, donne un  $K_f$  de 191 ( $r^2=0,999$ ,  $n_f=1,027$ ) ce qui correspond à un  $K_{oc}$  de 19500. Ce résultat reste inchangé en intégrant à l'isotherme les résultats obtenus lors des adsorptions successives.

Du fait de la faible teneur en matière organique de la terre utilisée, la valeur de  $K_{oc}$  (19500) obtenue est particulièrement élevée, dans la limite haute des valeurs de la bibliographie pour ce

produit (Jouany et Dabène, 1995). Seuls Francioso *et al.* (1992) obtiennent des valeurs supérieures, mais leurs travaux ont été effectués à des "concentrations" très supérieures à la limite de solubilité de la trifluraline.



**Figure 7** : Isotherme d'adsorption de la trifluraline (20°C). La courbe correspond au modèle de Freundlich ( $K_f=191$ ,  $n_f=1,027$ ,  $r^2=0,999$ ).

Si le calcul du  $K_{oc}$  permet une comparaison facile par rapport aux données bibliographiques, il faut considérer que la matière organique n'est pas la seule famille de composés permettant l'adsorption de la trifluraline, puisque celle-ci peut s'adsorber sur des surfaces *a priori* peu réactives comme le verre (Strachan et Hess, 1982). Ceci est confirmé par l'essai effectué sur le sable de Fontainebleau qui montre que près de 40 % du produit est adsorbé. Cette valeur est nettement supérieure à celle obtenue pour d'autres pesticides comme l'atrazine ou l'isoproturon alors que les isothermes sont réalisées avec du sol (Douset, 1994 ; Perrin-Ganier, 1995).

### 3 - Isothermes de désorption

Les différentes isothermes de désorption réalisées par  $\text{CaCl}_2$  0,01 M montrent une même allure de courbe (figure 8). Le chemin de désorption est différent du chemin d'adsorption ce qui traduit dans notre cas un phénomène d'hystérésis : la désorption n'est que partiellement réversible. Mais à partir de la quatrième désorption, la radioactivité mesurée dans l'eau est supérieure à celle des étapes précédentes. Ce phénomène peut s'expliquer par deux hypothèses. Soit la trifluraline se dégrade en produits plus polaires qui s'adsorbent moins. Soit la répétition des étapes de désorption provoque une déstructuration de la terre utilisée entraînant la libération

des colloïdes en solution. La formation de complexes colloïdes-trifluraline peut alors expliquer les concentrations supérieures à celles attendues.

En présence de  $\text{HgCl}_2$ , le phénomène d'hystérésis est toujours aussi net. Pour le niveau de concentration le plus bas, une hausse de concentration en solution est observée à la 5<sup>ème</sup> désorption. Pour l'autre niveau, les concentrations mesurées en solution décroissent, mais tendent à se stabiliser. Le phénomène observé est le même qu'en absence de  $\text{HgCl}_2$ , mais moins marqué. Il est possible que, outre leur effet d'inhibition des micro-organismes, les ions mercuriques jouent un rôle de stabilisateurs structuraux de la terre, et donc, limitent la libération de colloïdes du sol dans la phase aqueuse.

Le modèle de Freundlich modifié, habituellement utilisé pour la description des isothermes de désorption (Schiavon *et al.*, 1990), n'est pas applicable d'un point de vue mathématique lorsque les concentrations dans l'eau augmentent d'un pas de désorption au suivant. Dans le cas où les concentrations diminuent, il permet de décrire l'allure de l'isotherme de désorption, mais n'est pas réellement applicable à nos résultats. En effet, le nombre de pas de désorption ne décrit qu'une petite portion de l'isotherme du fait des faibles quantités libérées (de l'ordre de 13 % en 7 désorptions). Il faut donc effectuer une extrapolation importante pour déterminer les quantités de résidus non désorbables, ce qui donne une valeur aberrante car fortement négative.

Ces résultats ne permettent donc pas de préjuger de la capacité de la trifluraline à former des résidus "liés" avec le sol étudié.

### III - Conclusion

La trifluraline a une forte capacité d'adsorption sur la terre étudiée, malgré sa faible teneur en matière organique. L'adsorption est très rapide et difficilement réversible. Ainsi il est possible d'estimer que la molécule présente un faible potentiel de passage dans la solution du sol et d'entraînement par l'eau sous forme soluble. Compte tenu des données bibliographiques et des mesures que nous avons effectuées sur le sable, qui montrent également que l'adsorption est forte, il est possible d'élargir ce résultat à tous les sols d'une manière plus générale.

Toutefois, elles ne renseignent pas sur les effets induits par le mode de circulation de l'eau dans le sol et les possibilités d'entraînement à l'état adsorbé sur les colloïdes ou sur les particules de terre.

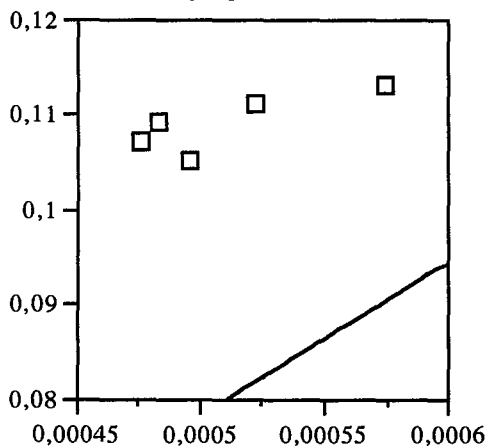
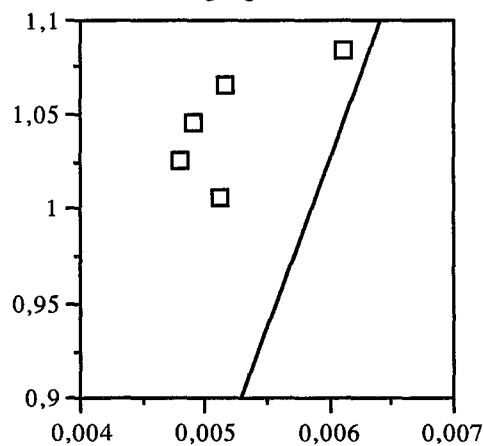
Cette forte adsorption laisse préjuger également d'une faible disponibilité du produit à l'égard de la biodégradation par les microorganismes du sol.

Cet aspect essentiel, qui conditionne soit la disparition de la molécule par dégradation progressive jusqu'à la minéralisation, soit sa dispersion sous forme de produits de dégradation a été examiné tant en conditions de laboratoire que naturelles.

Désorption par une solution aqueuse de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M

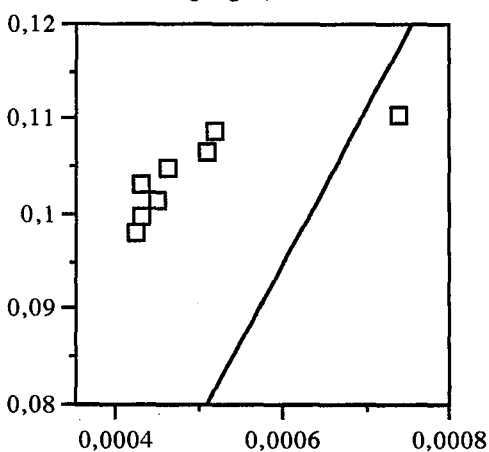
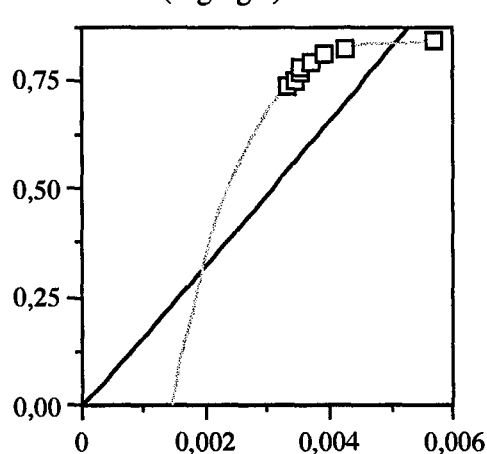
à faible concentration

à forte concentration

Concentration à l'équilibre  
dans le sol ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )Concentration à l'équilibre  
dans le sol ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )Concentration à l'équilibre dans l'eau ( $\text{mg.l}^{-1}$ )Désorption par une solution aqueuse de  $\text{CaCl}_2 + \text{HgCl}_2$ 

à faible concentration

à forte concentration

Concentration à l'équilibre  
dans le sol ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )Concentration à l'équilibre  
dans le sol ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )Concentration à l'équilibre dans l'eau ( $\text{mg.l}^{-1}$ )

**Figure 8** : Isothermes de désorption de la trifluraline à 20°C (Symboles : valeurs expérimentales, Courbes continues : isotherme d'adsorption, Courbe discontinue : modèle de Freundlich modifié).

---

# LA DEGRADATION DE LA TRIFLURALINE EN CONDITIONS DE LABORATOIRE

---

Ces travaux avaient pour objectif d'évaluer la dégradation de la trifluraline, dans la terre utilisée tout au long de nos diverses expérimentations, dans des conditions de température et d'humidité favorables à l'activité des microorganismes. Le travail en milieu clos permet de mesurer facilement les dégagements de  $\text{CO}_2$  et de  $^{14}\text{CO}_2$ , révélateurs respectivement de l'activité biologique du sol et de la minéralisation du pesticide appliqué, et de suivre la dégradation du produit ainsi que l'évolution de l'état de disponibilité des résidus formés sur une période de 2 mois.

## I - Matériel et méthodes

### 1 - Le dispositif expérimental

35 g de terre (agrégats calibrés entre 1 et 5 mm) sont placés dans des cristallisoirs de 46 mm de diamètre interne.

Chaque échantillon de terre reçoit dans un premier temps 2,3 ml d'eau distillée. L'humidité de la terre est ensuite ramenée à 80 % de la capacité au champ, lors de l'apport en surface de 5 ml d'une solution aqueuse de produit formulé (Brassix, Sipcam-phyteurop) additionné de trifluraline marquée au  $^{14}\text{C}$  sur le cycle benzénique. L'utilisation du produit formulé permet d'obtenir une suspension homogène de trifluraline en milieu aqueux.

Le traitement apporte l'équivalent de  $1200 \text{ g} \cdot \text{ha}^{-1}$  calculé à partir de la surface du cristallisoir soit 0,20 mg de trifluraline ainsi que  $2,8 \cdot 10^6 \text{ Bq}$  de radioactivité.

Les cristallisoirs sont placés dans une enceinte hermétique d'un litre et demi, comprenant un piège à  $\text{CO}_2$  (flacon contenant 10 ml de  $\text{NaOH}$  0,5 N) et un flacon d'eau distillée qui permet de limiter la perte en eau du sol en maintenant à saturation l'humidité de l'air de l'enceinte.

32 enceintes sont réalisées, ainsi que 4 témoins où la terre ne reçoit que de l'eau et 4 blancs ne comprenant pas de terre.

## **2 - Suivi de la minéralisation.**

Il est effectué aux temps 2, 4, 8, 18, 30, 45, 60, 90, 131 jours après le traitement par renouvellement des flacons de soude de l'ensemble des enceintes. Le  $^{14}\text{CO}_2$  produit par minéralisation de la trifluraline et piégé par les 10 ml de soude est dosé en scintillation liquide sur 2 fois 1 ml. Les 8 ml de soude restants servent au dosage du  $\text{CO}_2$  total piégé sur la période considérée. La soude en excès est dosée en retour par HCl N/5 en présence de 3 ml de  $\text{BaCl}_2$  à 20 % et 2 gouttes de thymolphtaléine.

Sur les témoins et les blancs, le dosage du  $\text{CO}_2$  total piégé est effectué de la même manière que pour les échantillons radioactifs, sur 8 ml de NaOH.

Le  $\text{CO}_2$  total dégagé à partir de la terre des témoins et des échantillons radioactifs est déterminé par le calcul en retranchant le  $\text{CO}_2$  piégé dans les blancs sur la même période.

## **3 - Suivi des résidus dans le sol**

Après 0, 2, 4, 8, 18, 30, 45 et 60 jours, 4 échantillons de terre sont prélevés afin de doser les résidus de trifluraline et les produits de dégradation. La terre de chaque échantillon est transvasée en totalité dans des flacons à centrifuger en polyéthylène de 250 ml.

A chaque prélèvement, les échantillons subissent plusieurs extractions successives par agitation pendant 16 heures, à 20°C, avec 100 ml de solvant (solution aqueuse de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M ou méthanol). Le solvant utilisé pour la première extraction sert également au rinçage du cristalliseur correspondant à l'échantillon traité. Après chaque agitation, le solvant est récupéré par centrifugation à 5000 g pendant 20 min. Le surnageant est récupéré, son volume ajusté à 100 ml. Les quantités de résidus extraits sont déterminées par comptage de la radioactivité en scintillation liquide sur deux aliquotes d'un ml.

Trois échantillons d'un même prélèvement subissent directement 5 extractions successives au méthanol de façon à évaluer les quantités de résidus disponibles. Les extraits successifs sont regroupés et concentrés à 1 ml sous flux d'air.

Le quatrième échantillon est extrait par 100 ml d'eau pour estimer les quantités de résidus facilement disponibles, puis subit 5 extractions successives avec 100 ml de méthanol. Les extraits méthanoliques sont regroupés et également concentrés à 1 ml. L'eau d'extraction est extraite à son tour, par extraction liquide-liquide avec trois fois 100 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 min d'agitation). L'extrait est ramené à un ml sous flux d'air. La radioactivité extraite ainsi que celle restant en solution sont vérifiées afin de déterminer le rendement d'extraction de l'eau.

Après extraction, la terre est mise à sécher à l'étuve à 40°C puis broyée. Les résidus non extractibles sont alors déterminés pour les prélèvements 0, 18, 30, 45 et 60 jours, par combustion à 900°C sous flux d'oxygène selon la méthode décrite par Perrin Ganier *et al.* (1997).

#### **4 - Analyse qualitative et quantitative des résidus**

L'analyse qualitative et quantitative des résidus est réalisée par chromatographie liquide haute performance (pompe Varian 9012, injecteur automatique Varian 9100) couplée à un détecteur de radioactivité  $\beta$  (Flo-one  $\beta$ , Packard). Les conditions de travail sont les suivantes :

##### **C.L.H.P.**

- colonne : C18 LiChroCART (Merck), 250 mm
- débit de l'éluant : 0,8 ml.min<sup>-1</sup>
- Volume injecté : 20  $\mu$ l

##### **FLO-ONE**

- cellule de comptage : 500  $\mu$ l
- scintillant : Ultima Flo
- débit : 1,2 ml.min<sup>-1</sup>

Deux méthodes d'analyse ont été utilisées selon les échantillons.

Les extraits provenant de l'eau ayant servi à extraire le sol, ainsi que les extraits méthanoliques obtenus après extraction à l'eau du sol ont été analysés en conditions isocratiques en utilisant un mélange acétonitrile/eau 80/20 (v/v). Cette méthode ne permet pas de séparer convenablement les métabolites polaires mais permet de déterminer la proportion de trifluraline dans les extraits pour une durée d'analyse courte.

Les autres extraits méthanoliques ont été analysés en utilisant un gradient acétonitrile/eau (0-3 min : 50/50 ; 3-10 min : passage à 80/20 de façon linéaire ; 10-15 min : 80/20). Cette méthode

permet de séparer convenablement les produits de dégradation polaires tout en dosant la molécule mère.

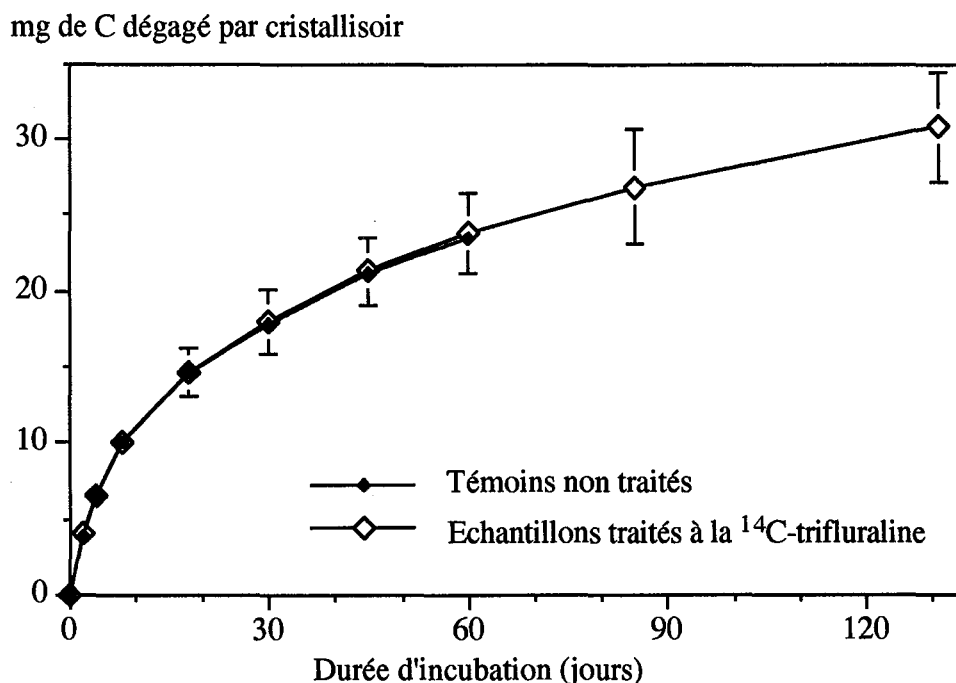
## II - Résultats et discussion

### 1 - Minéralisation

#### a - Le carbone total

Le suivi du dégagement du CO<sub>2</sub> non radioactif est un bon indicateur de l'activité microbienne totale de la terre utilisée. Suite à la réhumectation du sol, l'activité minéralisatrice est très intense, puis diminue en fonction du temps (figure 9). Ce ralentissement de l'activité biologique s'explique par la déshydratation progressive de la terre au cours de l'incubation bien que celle-ci soit limitée par la présence d'un flacon d'eau distillée dans l'enceinte. Il est également possible que les substrats organiques, source de carbone et d'énergie s'épuisent progressivement. Il faut noter que le carbone du CO<sub>2</sub> dégagé représente près de 10 % du carbone endogène du sol après 131 jours d'incubation.

La comparaison des quantités minéralisées entre les témoins et les échantillons traités montre que la trifluraline ainsi que les produits de formulation ne modifient pas l'activité minéralisatrice du sol.



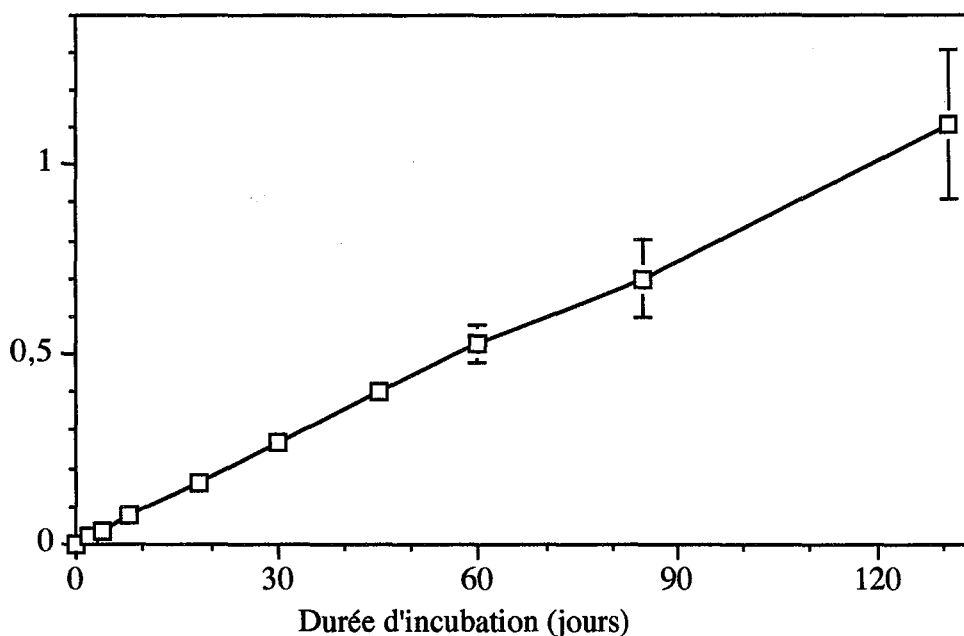
**Figure 9** : Minéralisation cumulée du carbone organique du sol lors de l'incubation. Les barres d'erreur correspondent à l'écart type des valeurs mesurées sur les échantillons traités.



### b - Le carbone radioactif

Les quantités cumulées de  $^{14}\text{CO}_2$  produites sont très faibles. Elles sont décrites par une fonction linéaire de la durée d'incubation (figure 10). La minéralisation journalière de la trifluraline est constante. Aucune phase de latence, ni de ralentissement en fin d'incubation n'est observée, même au-delà de 60 jours, alors que la minéralisation totale est devenue très faible.

% de la radioactivité appliquée



**Figure 10** : Minéralisation cumulée de la  $^{14}\text{C}$ -trifluraline au cours de l'incubation. Les barres d'erreur correspondent à l'écart type des valeurs mesurées sur les échantillons traités.

Le faible dégagement de  $^{14}\text{CO}_2$  est en accord avec Wheeler *et al.*, (1979) qui observent au plus 3 % de minéralisation en 83 jours. Cette faible minéralisation pourrait être due à une biodisponibilité insuffisante de la matière active compte tenu de son Koc élevé, mais il peut être envisagé d'autres hypothèses :

- conditions non favorables à la mise en place d'un processus d'adaptation de la microflore, la terre utilisée n'ayant jamais été traitée auparavant par cet herbicide
- formation de métabolites récalcitrants à la biodégradation
- déficience en substrat nécessaire au co-métabolisme
- dégradation par un ensemble de populations microbiennes qui interviennent par des enzymes de faible spécificité aux différentes étapes qui conduisent à la minéralisation.

L'examen de la nature des produits formés et de leur part respective dans le milieu devrait permettre de mieux cerner l'origine de la faible dégradation.

## 2 - Evolution des résidus disponibles à l'eau

Trois phases sont observées (figure 11). De 0 à 8 jours d'incubation, les quantités de résidus extraits à l'eau sont constantes et représentent de l'ordre de 1,35 % de la radioactivité appliquée. Cette valeur est plus basse que celle observée lors des adsorptions, mais le ratio eau/matériau terreux est plus faible. Le produit formulé utilisé ne modifie pas de manière significative la disponibilité de la trifluraline. De 8 à 30 jours, les quantités de résidus facilement disponibles augmentent pour atteindre 1,75 % de la dose appliquée, puis diminuent pour atteindre 1,45 % après 60 jours d'incubation.

La trifluraline ne représente qu'une partie de ces résidus, et les quantités de matière active extraites par l'eau diminuent rapidement au cours des 8 premiers jours d'expérimentation, puis plus lentement par la suite pour atteindre 0,11 % de la radioactivité appliquée, 60 jours après le traitement. Le reste des résidus correspond à des produits plus polaires que la molécule mère. Du fait des faibles quantités de radioactivité extraite, il n'a pas été possible de réaliser des investigations visant notamment à apprécier l'état de dégradation de la matière active. Une partie importante des résidus n'a pu être extraite à partir de l'eau utilisée pour l'extraction du sol du fait de leur grande affinité pour ce solvant. Il ne peut s'agir de la molécule mère dont le rendement d'extraction en liquide-liquide au dichlorométhane est de 98 %, mais de composés polaires.

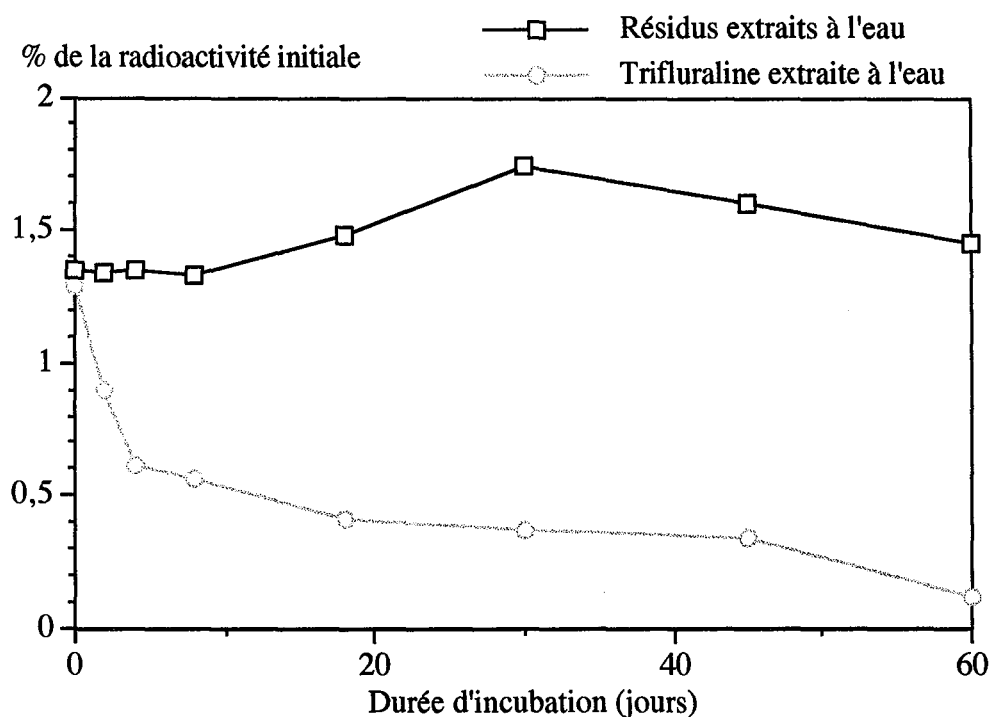
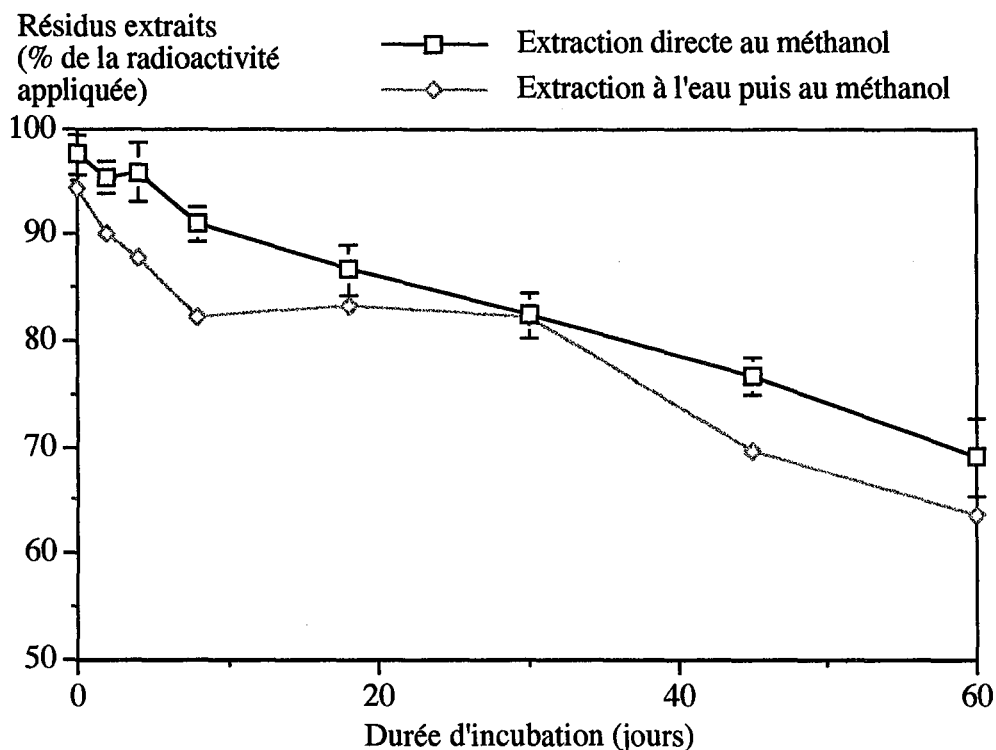


Figure 11 : Evolution des quantités de résidus de trifluraline extraits à l'eau lors de l'incubation et part de la matière active dans chacun des extraits.

En conclusion, il faut noter qu'il n'y a pas d'accumulation de résidus disponibles à l'eau. Les produits de dégradation formés réagissent vraisemblablement avec les composants du sol pour former également des résidus fortement retenus. Durant les 2 mois d'incubation, les quantités de résidus pouvant passer dans la solution du sol sont toujours très faibles.

### 3 - Evolution des résidus disponibles au méthanol

La méthodologie adoptée permet de déterminer les quantités de résidus extractibles, soit en calculant la somme des résidus extraits à l'eau puis au méthanol, pour les échantillons ayant été traités successivement à l'aide ces 2 solvants, soit en prenant en compte l'ensemble des résidus extraits directement au méthanol pour les autres échantillons. Les deux méthodes donnent un résultat légèrement différent (figure 12).



**Figure 12** : Evolution des quantités de résidus extractibles au cours de l'incubation et comparaison des deux protocoles d'extraction. Les valeurs ayant servi à l'établissement du graphique correspondent aux moyennes des quantités extraites dans le cas de l'extraction directe au méthanol (3 répétitions) et à la somme des quantités extraites à l'eau, puis au méthanol pour l'autre modalité.

D'une manière générale, les échantillons extraits d'abord à l'eau puis au méthanol libèrent moins de résidus. Cela peut s'expliquer soit par l'adsorption non réversible de résidus sur les parois en polyéthylène des flacons de centrifugation lors de l'extraction à l'eau, soit du fait d'un rinçage moins efficace du cristalliseur ayant contenu la terre. Le phénomène observé ici est l'inverse de celui décrit pour l'atrazine, pour laquelle il a été montré que l'extraction était

améliorée par l'utilisation de méthanol additionné de 20 % d'eau par rapport au méthanol pur. Ceci semble exclure une hypothèse impliquant une modification de l'efficacité du méthanol en présence d'eau, mais par contre, l'action directe de l'eau sur la terre peut avoir modifié la nature de la porosité et l'accessibilité à certains sites. Dans ce cas la formation de résidus non extractibles est favorisée (Schiavon, 1980).

L'analyse chromatographique des extraits montre que la trifluraline est le composé toujours très largement majoritaire, ce qui explique une persistance élevée du produit (figure 13). La demi-vie de la trifluraline, calculée à partir des quantités extraites directement au méthanol, à l'aide d'un modèle exponentiel, est de 106 jours. Cependant, l'utilisation d'un modèle linéaire plus simple donne un meilleur coefficient de corrélation et conduit à une demi-vie de 91 jours. Ces valeurs sont à analyser avec précaution car il s'agit d'extrapolations et non d'interpolations. Elles montrent que la dégradation de la trifluraline est lente, malgré des conditions favorables à l'activité biologique du sol.

L'ensemble des produits de dégradation dans les extraits de sol au méthanol ne représente que 5 % de la radioactivité appliquée après 60 jours. Sept pics correspondant à 7 produits de dégradation sont détectés (figure 13). Leur évolution au cours de l'incubation est déterminée sur les échantillons extraits au méthanol (figure 14).

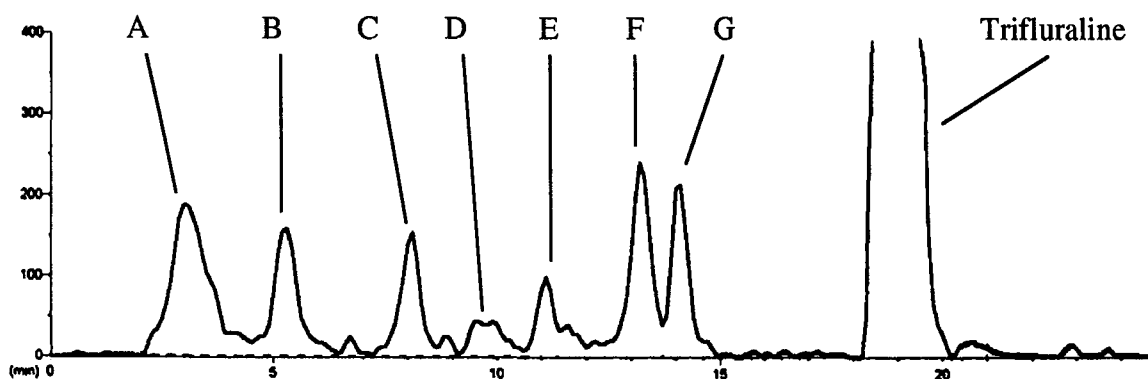


Figure 13 : Chromatogramme caractéristique d'un extrait méthanolique obtenu après 60 jours d'incubation.

Etant donné l'absence de produits d'étalonnages, il n'a pas été possible d'identifier les composés correspondant à ces pics. Ces composés sont donc désignés par des lettres. La désignation de ces pics reprend celle déjà publiée (Malterre *et al.*, 1997), par souci de clarté pour le lecteur. Cependant le pic A présente un épaulement qui laisse supposer qu'il correspond en fait, à un mélange d'au moins 2 produits. La correspondance pic / produit de dégradation n'est pas totalement vérifiée. D'autres pics sont suspectés, mais il n'est pas possible d'être

affirmatif étant donné le faible niveau de radioactivité. Avant et après le pic B, on peut s'interroger sur la présence de deux produits de dégradation, de même après le pic C.

Un minimum de 8 produits de dégradation est donc mis en évidence. Par rapport aux 28 produits détectés puis identifiés par Golab *et al.* (1979), ce nombre peu paraître faible, mais la durée de l'expérience est relativement courte et les quantités de terre extraites sont faibles. Ces derniers auteurs ont extrait jusqu'à 1 kg de terre pour détecter certains produits, et utilisaient une radioactivité initiale appliquée au sol bien plus importante que nous et des techniques d'autoradiographie qui sont plus sensibles que le couplage CLHP-détecteur  $\beta$ .

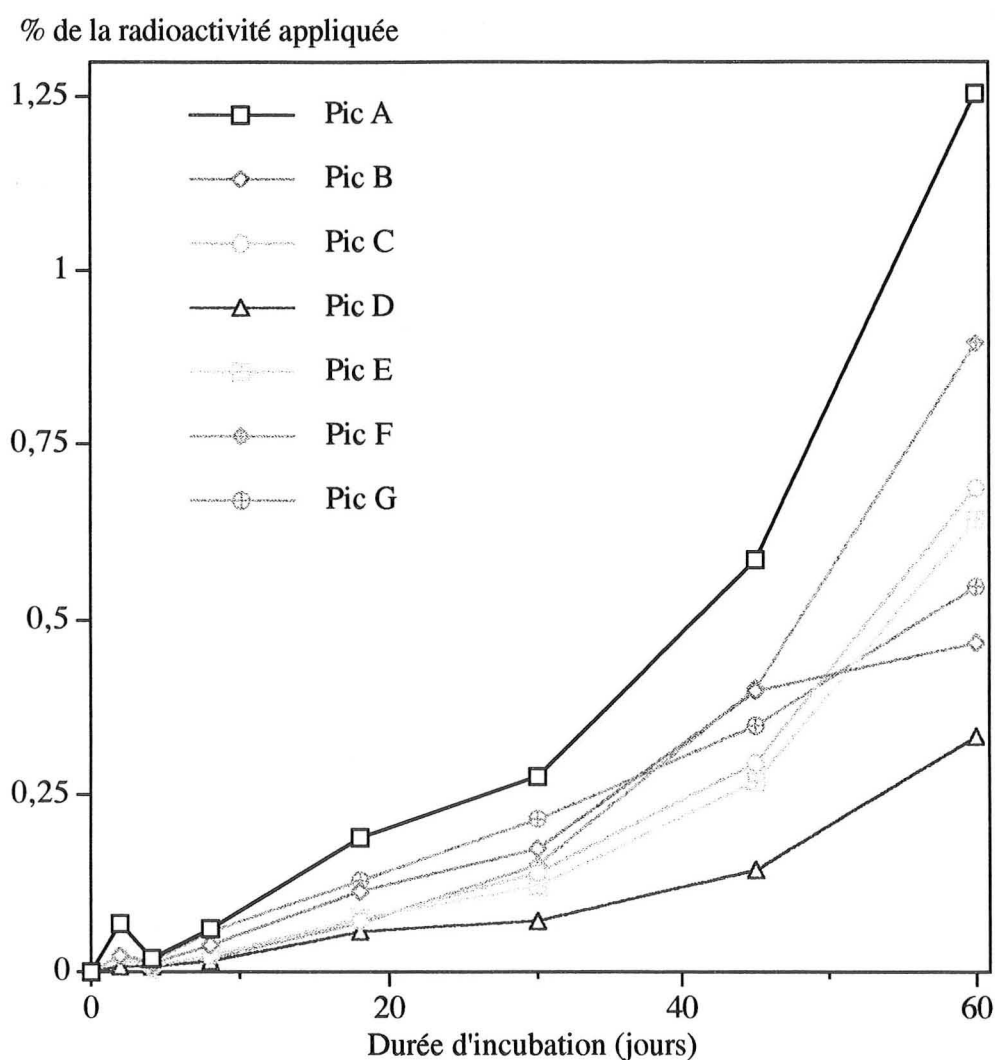


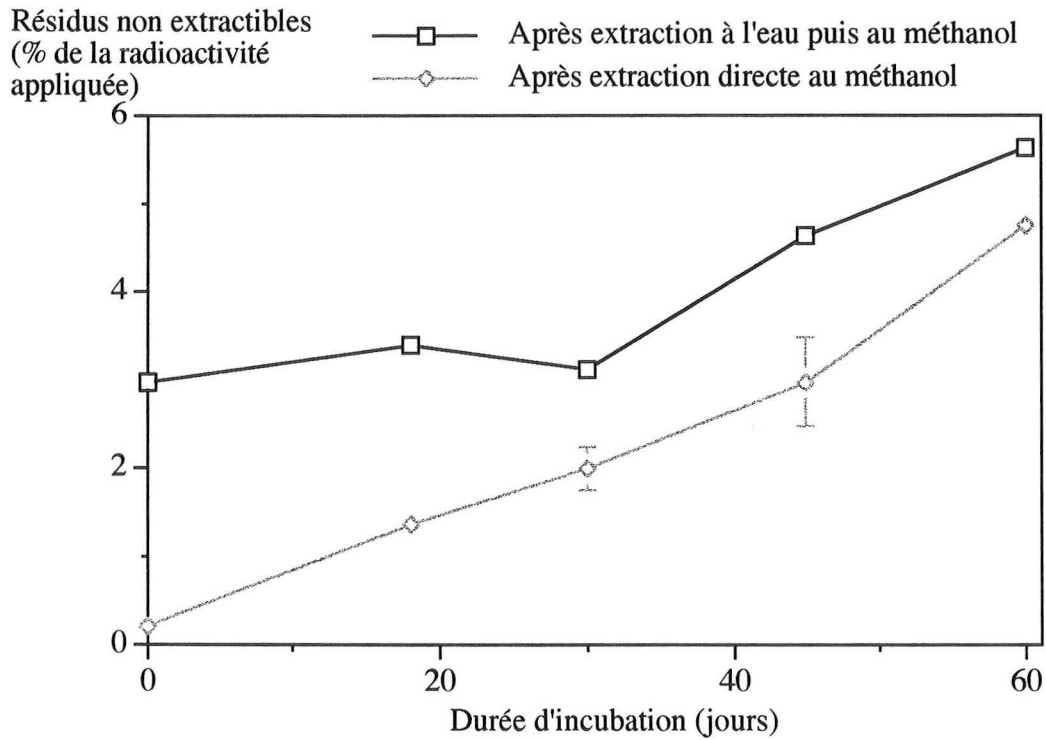
Figure 14 : Evolution des produits de dégradation de la trifluraline lors de l'incubation.

Aucune cinétique d'apparition ne peut être dégagée. Sur la période étudiée, la tendance générale est un accroissement de type exponentiel pour l'ensemble des produits détectés sauf pour le produit correspondant au pic B. Chacun des produits de dégradation est présent en faible quantité. Ces informations sont en accord avec la lente minéralisation de la molécule mère. Contrairement à d'autres molécules phytosanitaires comme l'atrazine ou l'isoproturon (Dousset,

1994 ; Perrin-Ganier, 1995), il n'y a pas d'accumulation de produits de dégradation. Le risque de pollution par l'un de ces derniers semble donc limité.

#### 4 - Evolution des résidus non extractibles

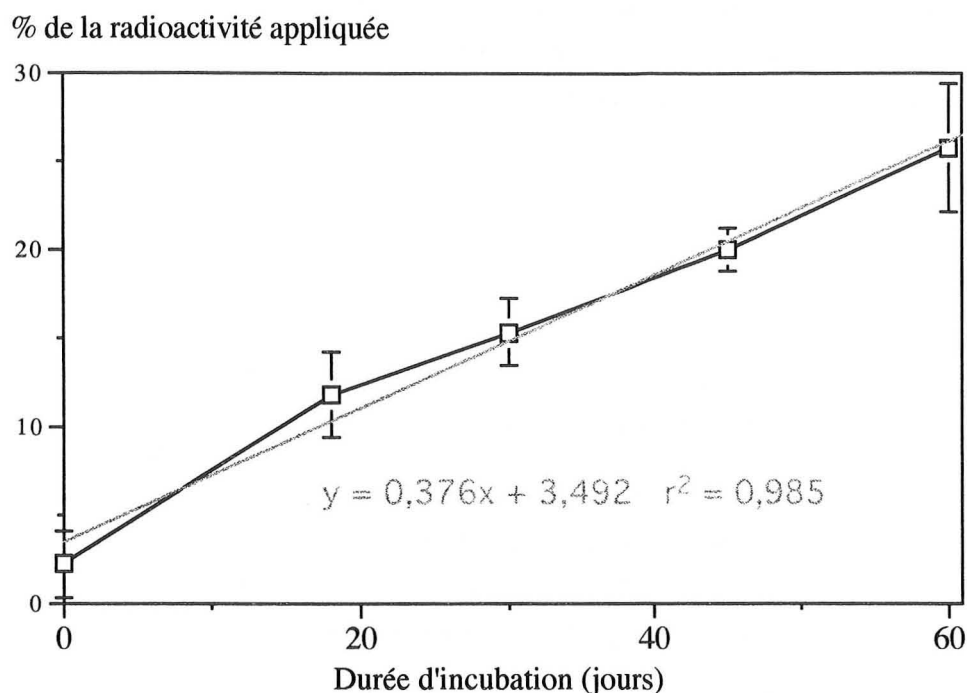
Les quantités de résidus non extractibles sont plus élevées pour les échantillons extraits à l'eau que pour les autres. Cette différence, qui diminue avec le temps d'incubation, ne compense que partiellement la moindre extraction (figure 15).



**Figure 15** : Evolution des quantités de résidus non extractibles de la trifluraline lors de l'incubation en fonction du protocole d'extraction.

Toutefois, dans les deux cas (extraction à l'eau puis au méthanol ou extraction directe au méthanol) les résidus non extractibles augmentent avec la durée d'incubation mais ne représentent qu'une faible part de la radioactivité appliquée.

Il est possible de faire un bilan du  $^{14}\text{C}$  en faisant la somme des différents compartiments qui viennent d'être décrits. Le déficit important du bilan (figure 16). peut avoir deux causes. Tout d'abord, l'erreur expérimentale, mais, avec des produits comme l'atrazine ou l'isoproturon, étudiés dans les mêmes conditions, les pertes de radioactivité sont faibles, inférieures à 5% (Dousset, 1994 ; Perrin Ganier, 1995).



**Figure 16 :** Evolution des quantités de radioactivité non retrouvées lors de l'incubation.

L'autre voie de dissipation privilégiée est la volatilisation de la trifluraline, compte tenu de sa forte tension de vapeur et de sa faible solubilité dans l'eau. Wheeler *et al.* (1979), indiquent que 10 % de la radioactivité se volatilise lors de 83 jours d'incubation. Pourtant, les incubations sont effectuées ici en milieu clos, le renouvellement de l'air n'est qu'occasionnel et de courte durée. Il faut donc s'interroger sur d'éventuelles possibilités d'adsorption sur les parois des récipients, sur le joint d'étanchéité en caoutchouc et les flacons plastique d'eau distillée et de soude notamment. Cette hypothèse est plausible étant donné la forte capacité d'adsorption de la trifluraline sur les matériaux les plus divers (Strachan et Hess 1982, cf. adsorption). Le fait que la dissipation de la radioactivité soit une fonction constante du temps peut laisser penser qu'il s'agit d'un phénomène physico-chimique où l'équilibre ne serait jamais atteint, la volatilisation étant limitante alors que l'adsorption ne l'est pas :



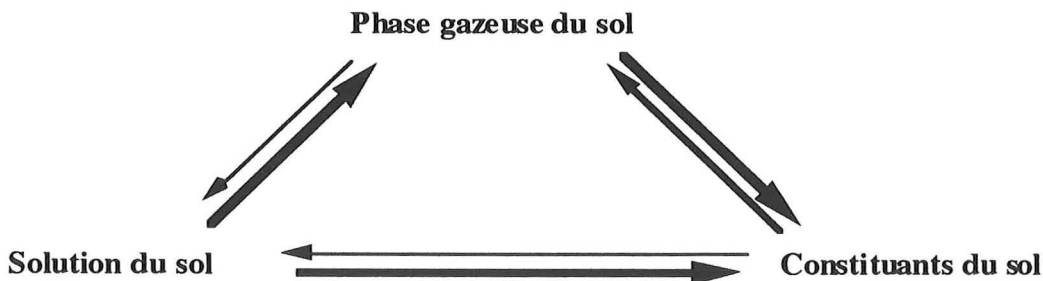
En effet, il a été observé récemment que le tébutame pouvait s'adsorber, après volatilisation à partir d'une solution aqueuse, sur des tuyaux de caoutchouc de feuille anglaise utilisés pour le circuit de renouvellement de l'atmosphère du dispositif (Grébil, 1997). Un rinçage des enceintes avec un solvant organique aurait dû être effectué afin de confirmer cette hypothèse.

En l'absence de cette vérification, on est amené à s'interroger sur la signification des dosages de  $^{14}\text{CO}_2$ . En effet, de la trifluraline volatilisée pourrait être captée par la soude et contribuer à accroître la radioactivité dosée au titre du  $^{14}\text{CO}_2$ .

### III - Conclusion

Malgré les incertitudes qui viennent d'être émises sur la signification du dosage du  $^{14}\text{CO}_2$  et sur les origines du déficit du bilan, plusieurs conclusions peuvent être dégagées.

La minéralisation est faible, tout comme les quantités des divers produits de dégradation qui apparaissent au cours de l'incubation et la formation de résidus non extractibles. Même en enceinte fermée, la principale voie de dissipation semble être la volatilisation, bien que ce phénomène n'ait pas été pris en compte. Cette expérimentation montre donc que la dégradation de la trifluraline est particulièrement lente du fait de sa faible teneur (solubilité) dans la solution du sol, de sa forte réactivité avec le matériau terreux (Koc) et de son affinité pour l'air supérieure à celle pour l'eau (tension de vapeur). L'équilibre dans le sol pourrait être représenté par le schéma suivant,



Compte tenu de la porosité du sol et de son remplissage par l'air et l'eau, ceci explique la persistance élevée de l'herbicide dans le sol.

Des études à plus long terme du devenir et de la migration de la trifluraline sont de ce fait nécessaires. Il convient également de prendre en compte le devenir des différents résidus dans un système où la dynamique de l'eau peut modifier les équilibres. Tel est l'objectif de l'approche modélisée en colonnes de sol placées en conditions naturelles qui permet par ailleurs de s'affranchir des limites analytiques liées à l'expérimentation de plein champ grâce à l'emploi du produit marqué au  $^{14}\text{C}$ .



---

**APPROCHE MODELISEE DU TRANSFERT ET DE  
LA DEGRADATION DE LA TRIFLURALINE SOUS  
CONDITIONS NATURELLES**

---





---

## ETUDE DU TRANSFERT ET DE LA DEGRADATION DE LA TRIFLURALINE SOUS CONDITIONS NATURELLES A L'AIDE DE MICROLYSIMETRES

---

L'étude de la dégradation en système fermé a montré que, sur une période de deux mois et en conditions optimales d'humidité et de température, la minéralisation de la trifluraline est faible (1,1 % de la dose apportée), tout comme les quantités des divers produits de dégradation qui apparaissent au cours de l'incubation et la formation de résidus non extractibles. Inversement, la volatilisation, bien que non mesurée, semble jouer un rôle prépondérant dans la disparition de l'herbicide (déficit au bilan : 25 %).

Il apparaissait donc particulièrement intéressant d'examiner comment ces différents paramètres intervenaient sur le transfert du produit sous conditions naturelles en utilisant un modèle expérimental ouvert, constitué par des petites colonnes de terre à structure calibrée ou microlysimètres.

Ces microlysimètres permettent la prise en compte de la résultante de l'ensemble des processus qui interviennent dans les 5 premiers centimètres du sol, dans lesquels la trifluraline est incorporée et qui constituent la zone source par rapport aux mécanismes de dégradation, de lessivage ou de transfert .

Ces observations sur le devenir des résidus dans le sol et leur migration vers les niveaux inférieurs, effectuées sous conditions climatiques naturelles, sont mises en relation avec les paramètres climatiques, et notamment les précipitations.

### **I - Matériel et méthodes**

#### **1 - Les microlysimètres**

Ils sont constitués d'un cylindre en PVC de 6 cm de hauteur et 6,5 cm de diamètre interne (figure 17). La base du cylindre est fermée par une plaque en PVC perforée de trous de 1 mm

espacés d'environ 5 mm. Un filtre en tissu est placé à l'intérieur du cylindre, sur la plaque perforée, afin de retenir les fines particules de terre et guider l'eau vers les perforations. Un entonnoir est scellé à la base du microlysimeètre pour permettre la récupération de l'eau de percolation à travers le matériau terreux dans des flacons en verre de 500 ml.

Chaque microlysimeètre est rempli de 145 g de terre tamisée (125 g avant le traitement et 20 g ensuite (cf. paragraphe suivant)).

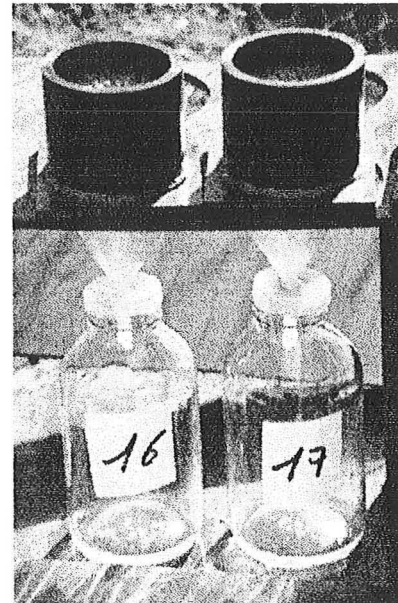
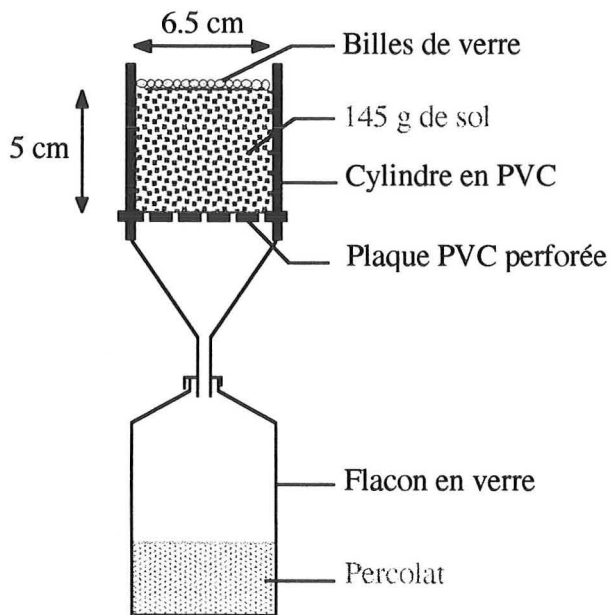


Figure 17 : Schéma et photographie de microlysimeètres.

## 2 - Le traitement

Une solution méthanolique de trifluraline est préparée de manière à ce que le traitement apporte l'équivalent de  $1200 \text{ g} \cdot \text{ha}^{-1}$  de matière active ainsi que le produit marqué au  $^{14}\text{C}$ .

Deux heures avant le traitement, le sol des microlysimeètres est humidifié par 10 ml d'eau distillée. Puis 10 ml d'une solution méthanolique de trifluraline est déposée au goutte à goutte à la surface de la terre de chaque colonne. Après évaporation du méthanol, 20 g de terre sont ajoutés de façon à incorporer le produit. On obtient ainsi 145 g de terre par microlysimeètre.

La surface de la terre est alors recouverte d'un filtre en tissu identique à celui placé au fond du microlysimeètre. Une couche de bille de verre de 5 mm de diamètre est déposée sur le filtre. L'ensemble filtre+billes permet d'éviter des phénomènes d'éclaboussures lors de fortes pluies et la formation d'une croûte de battance, tout en rendant possible une bonne infiltration de l'eau à travers le sol. Le système empêche notamment une circulation préférentielle de l'eau sur les bords des microlysimeètres.

Deux expérimentations ont été mises en place.



Pour la première expérimentation, le traitement a été effectué le 17 septembre 1994 à l'aide d'une solution de trifluraline technique (produit pur) apportant  $1,0 \times 10^6$  Bq de radioactivité. Le traitement pour la deuxième expérimentation a eu lieu le 30 août 1995 et a apporté  $2,7 \times 10^6$  Bq selon deux modalités : produit formulé (Brassix, Sipcam-phyteurop) ou technique.

### **3 - Mise en place du dispositif**

Après traitement, les colonnes ont été placées à l'extérieur (Vandœuvre-54-France) sur des portoirs permettant de maintenir à l'obscurité les flacons de récupération des eaux de percolation, ceci afin d'éviter des phénomènes de photodégradation. Des filets à oiseaux protègent chaque portoir d'éventuelles intrusions, les billes pouvant avoir un effet attractif sur certains animaux.

### **4 - Suivi des résidus dans le sol**

La procédure d'extraction et de concentration des résidus en vue de l'analyse est représentée par la figure 18.

Pour la première expérimentation, 3 microlysismètres sont prélevés aux temps 1; 2; 3; 4,5; 6; 9; 12; 15; 18; 21 et 24 mois après le traitement. Pour la deuxième expérimentation, seuls deux prélèvements de 4 microlysismètres par modalité sont effectués après 6 et 12 mois. Un temps "zéro" a été obtenu par extraction directe de 145 g de terre immédiatement après le traitement pour chaque modalité (3 répétitions).

La totalité de la terre d'un microlysismètre est transvasée dans un pot à centrifuger de 250 ml. Cette terre subit 2 extractions successives par une solution aqueuse de  $\text{CaCl}_2$  (0,01 M) pour évaluer les quantités de résidus facilement disponibles, puis 8 extractions successives par 150 ml de méthanol. A chaque extraction, le solvant est récupéré par centrifugation à 5000 g pendant 20 min., puis son volume est ajusté à 150 ml et sa radioactivité est déterminée par comptage en scintillation liquide.

Lors de chaque prélèvement la structure en PVC des microlysismètres ainsi que les filtres en tissu sont rincés avec du méthanol et la radioactivité ainsi récupérée est évaluée par comptage en scintillation liquide afin de corriger le bilan.

A titre de vérification, la structure des 4 microlysismètres de la deuxième expérimentation (produit technique), prélevés 6 mois après le traitement, a été découpée en morceaux. Ces morceaux ont été regroupés dans un flacon en polyéthylène de 2 l à col large puis extraits par agitation pendant 16 heures par 1 l de méthanol. Cette opération a permis de contrôler la radioactivité éventuellement adsorbée sur le PVC. Toutefois, l'opération étant longue et destructive, elle n'a pas été réalisée à chaque prélèvement.

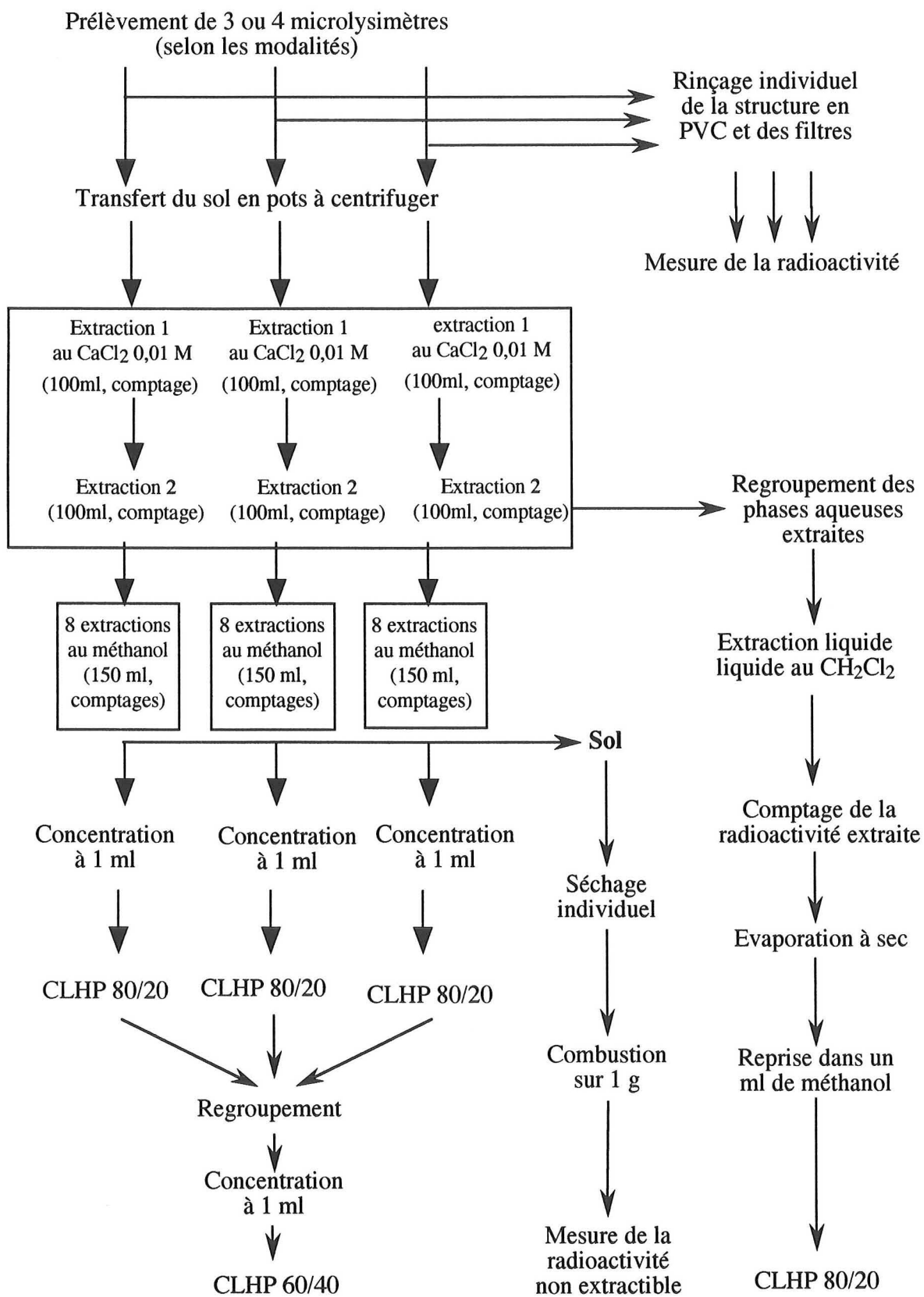


Figure 18 : Protocole d'extraction et d'analyse du sol des microlysimètres

Les extraits obtenus par la solution aqueuse de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M d'un même prélèvement et d'une même modalité sont regroupés et extraits 3 fois par 100 ml de dichlorométhane. La radioactivité extraite est mesurée par comptage en scintillation liquide. Le dichlorométhane est ensuite évaporé à l'évaporateur rotatif à 30°C et les résidus extraits par ce solvant sont repris dans 1 ml de méthanol en vue de l'analyse chromatographique.

Parallèlement, les extraits méthanoliques successifs d'un même échantillon sont regroupés et concentrés à 5 ml sous flux d'air avant analyse.

Après extraction exhaustive des résidus, le sol est séché et broyé. La radioactivité liée de chaque échantillon est déterminée sur 1 g de sol par combustion à 950°C sous flux d'oxygène et dosage du  $^{14}\text{CO}_2$  dégagé.

### **5 - Suivi des résidus dans l'eau de percolation**

Les percolats sont récupérés individuellement dans les flacons après chaque épisode pluvieux (un épisode pluvieux s'achève après 48 heures sans précipitation). Le volume d'eau recueilli pour chaque microlysimètre est mesuré et la teneur en résidus est déterminée par mesure de la radioactivité en scintillation liquide sur deux aliquotes d'un millilitre.

Parallèlement, la pluviométrie ainsi que la température et l'humidité de l'air sont enregistrées. A partir des enregistrements, la pluviométrie journalière est déterminée ainsi que les températures maximum et minimum de la journée. La température moyenne du jour est obtenue par calcul de la moyenne de ces deux valeurs.

Ces suivis sont effectués sur 2 ans pour la première expérimentation et 1 an pour la deuxième.

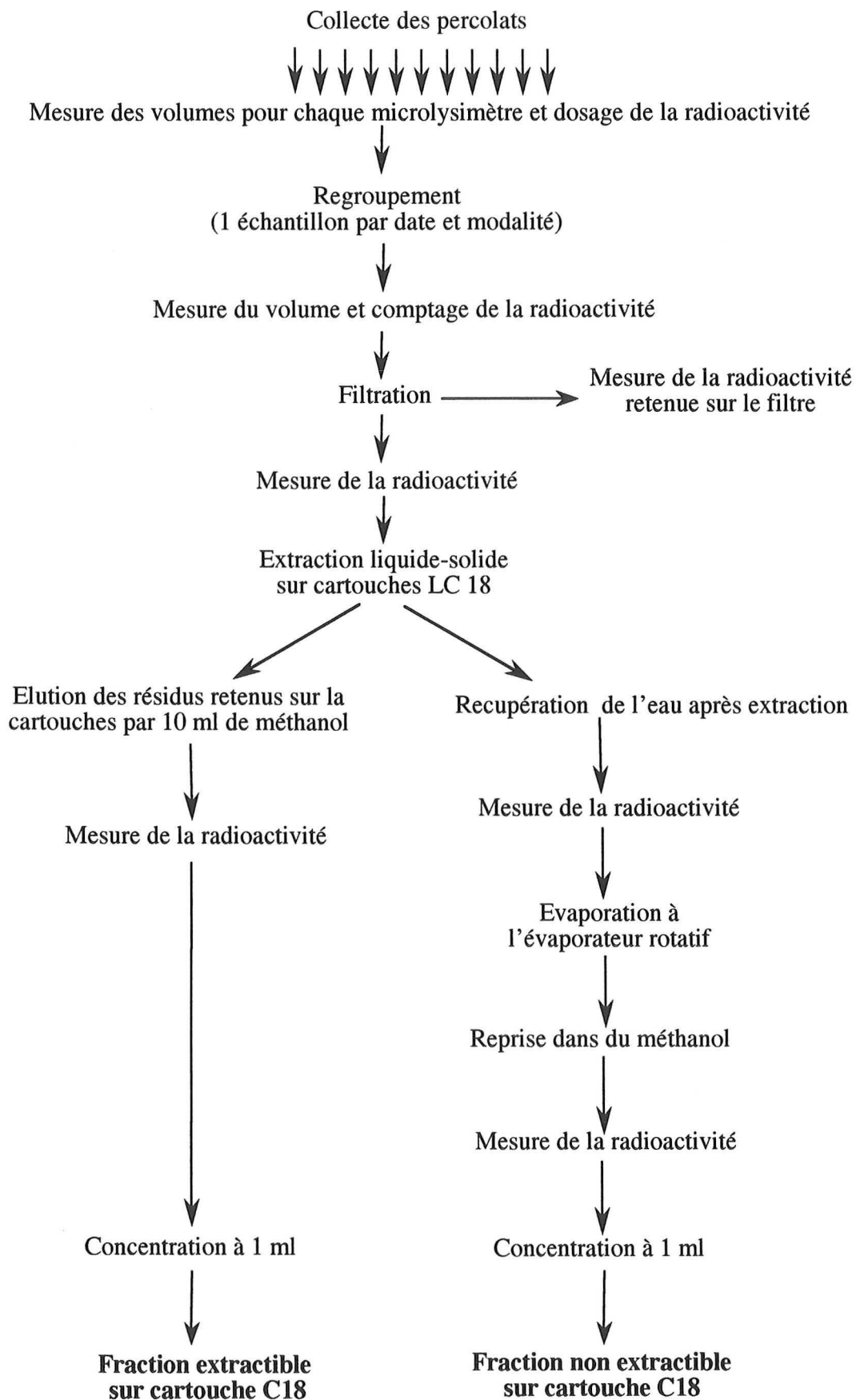
La procédure d'extraction et de concentration des résidus en vue de l'analyse est représentée par la figure 19.

En vue des analyses qualitatives des résidus, les percolats des microlysimètres d'un même prélèvement et d'une même modalité sont regroupés :

\* pour la première expérimentation : 26 percolats sont regroupés entre 0 et 3 mois, 10 entre 4 et 6 mois, 8 entre 7 et 18 mois, 6 entre 19 et 21 mois, 3 entre 22 et 24 mois.

\* pour la deuxième expérimentation : 8 entre 0 et 6 mois, 4 entre 7 et 12 mois

Les mélanges ainsi obtenus sont filtrés sur filtres en laine de verre (Wattman) avant extraction liquide-solide sur cartouches LC18 de 3 ml (Supelco). Plusieurs cartouches LC18 peuvent être utilisées en fonction du volume d'eau de percolation obtenu, dans la mesure où une cartouche sert à l'extraction de seulement 250 ml de percolat. Les résidus retenus par chaque cartouche sont élués par 10 ml de méthanol puis regroupés et concentrés à 1 ml dans du méthanol.



**Figure 19** : Procédure d'extraction et de concentration des résidus dans l'eau en vue de l'analyse.



Comme il reste de la radioactivité dans l'eau après extraction, celle-ci est recueillie pour être évaporée à sec à l'évaporateur rotatif, à 40°C, sous pression réduite. Les résidus obtenus par cette voie sont également repris dans 1 ml de méthanol.

A chaque étape, la radioactivité est vérifiée afin de déterminer les pertes sur les filtres ainsi que les rendements d'élution des cartouches d'extraction, d'évaporation et *in fine* d'extraction.

Dans certaines conditions, et afin d'atteindre un niveau de radioactivité suffisant pour l'analyse par chromatographie en phase liquide, les extraits de différents percolats consécutifs, issus des mêmes microlysimètres, sont regroupés et le volume ramené à 1 ml. Les fractions extractibles et non-extractibles par extraction liquide-solide sont cependant toujours analysées de manière séparée.

## 6 - Analyses

Les analyses sont effectuées par chromatographie en phase liquide haute performance dans des conditions proches de celles décrites pour les incubations : même colonne, même détecteur, mêmes flux de solvant et scintillant. Cependant le système utilisé (Spectra-Physics, SP 8770) ne permettait pas la réalisation d'un gradient d'élution. Les analyses ont donc été effectuées par étapes. Les volumes injectés ont été de 10  $\mu$ l.

Dans un premier temps, les proportions de métabolites et trifluraline ont été déterminées pour tous les extraits en utilisant comme éluant un mélange acétonitrile/eau 80/20 (v/v). Le temps de rétention de la trifluraline est, dans ces conditions, de 10 min.

Des investigations supplémentaires ont été effectuées selon différentes méthodes afin de mieux séparer les produits de dégradation polaires, élués avant la trifluraline dans notre méthode :

- Les 2 types d'extraits de percolats ont été analysés en utilisant comme éluant un mélange acétonitrile/eau 55/45 (v/v). Ces conditions ont permis de séparer suffisamment les métabolites polaires afin d'en effectuer une intégration séparée. La trifluraline est alors éluee très tardivement (86 min.).

- Les extraits méthanoliques du sol d'un même prélèvement ont été regroupés, concentrés à 1 ml puis analysés en utilisant comme éluant un mélange acétonitrile/eau 60/40 (v/v). Les métabolites les plus polaires sont alors mal séparés, il n'est pas possible de les intégrer séparément, mais le temps de rétention de la trifluraline reste "raisonnable" : 50 min.

En dernier lieu, à la suite de l'acquisition d'un CLHP à gradient d'élution et afin de mieux préciser la composition des percolats, l'ensemble des extraits d'un même type est regroupé de manière séparée puis analysé avec le système CLHP utilisé lors des incubations avec le gradient acétonitrile/eau (v/v) suivant : 0-5 min., 40/60 ; 5-15 min., passage à 80/20 de façon linéaire ; 15-25 min., passage à 90/10 de façon linéaire ; 25-40 min. : 90/10. Ces analyses

complémentaires, réalisées longtemps après les premières injections, doivent être considérées seulement de manière qualitative.

## II - Résultats et discussion

### *1 - Suivi dans le sol*

#### *Remarque préliminaire : Adsorption sur la structure des colonnes*

Le rinçage de la structure en PVC et des filtres ne libère que peu de radioactivité (de 0,2 à 0,7 % de la radioactivité initiale). L'essai avec découpage et extraction du PVC confirme que l'adsorption est faible (seulement 0,3 %). La majeure partie de la radioactivité ainsi retrouvée, peut être imputée à la présence de particules de sol restant adhérentes au plastique et aux filtres. Il n'y a donc pas d'artefact expérimental lié à l'utilisation de matières plastiques dans le dispositif.

#### **a - Résidus facilement disponibles et extractibles à l'eau**

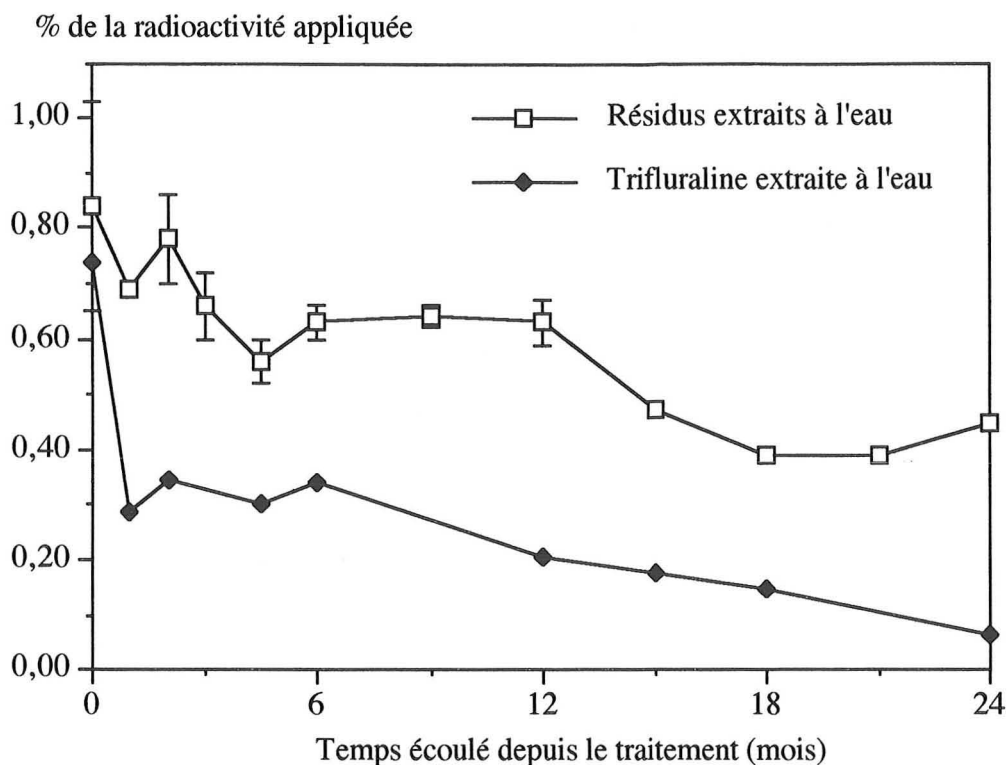
Immédiatement après le traitement, moins de 1 % de la radioactivité appliquée est extractible à l'eau (figure 20). Comparées à des produits comme l'atrazine ou l'isoproturon, ces quantités sont très faibles, d'autant plus qu'elles sont obtenues par deux extractions successives. Etant donné le ratio sol/eau utilisé ici, ces valeurs sont cohérentes avec celles obtenues lors des études d'adsorption et de dégradation par incubation en conditions contrôlées.

L'emploi du produit formulé ne modifie pas les quantités de trifluraline disponibles à l'eau et donc susceptibles d'être dégradées et/ou entraînées (tableau 2).

La faible disponibilité à l'eau est confirmée tout au long de l'expérimentation. En effet, les quantités de résidus extractibles à l'eau diminuent au cours du temps pour atteindre 0,4 % de la dose appliquée après 18 mois, puis se stabilisent et augmentent légèrement à 24 mois, en fin d'expérimentation.

La trifluraline est le principal composé des extraits aqueux en début d'expérimentation. Après une chute rapide lors du premier mois, la tendance générale est à la diminution lente des quantités de trifluraline extraites. Au 12<sup>ème</sup> mois elle représente encore 0,20 % de la dose appliquée, 0,14 % après 18 mois et 0,06 % de la radioactivité initiale à 24 mois en fin d'expérimentation.

Bien que peu disponible immédiatement après application, la trifluraline et ses résidus présentent sur une longue période un petit pool qui peut être entraîné par l'eau.



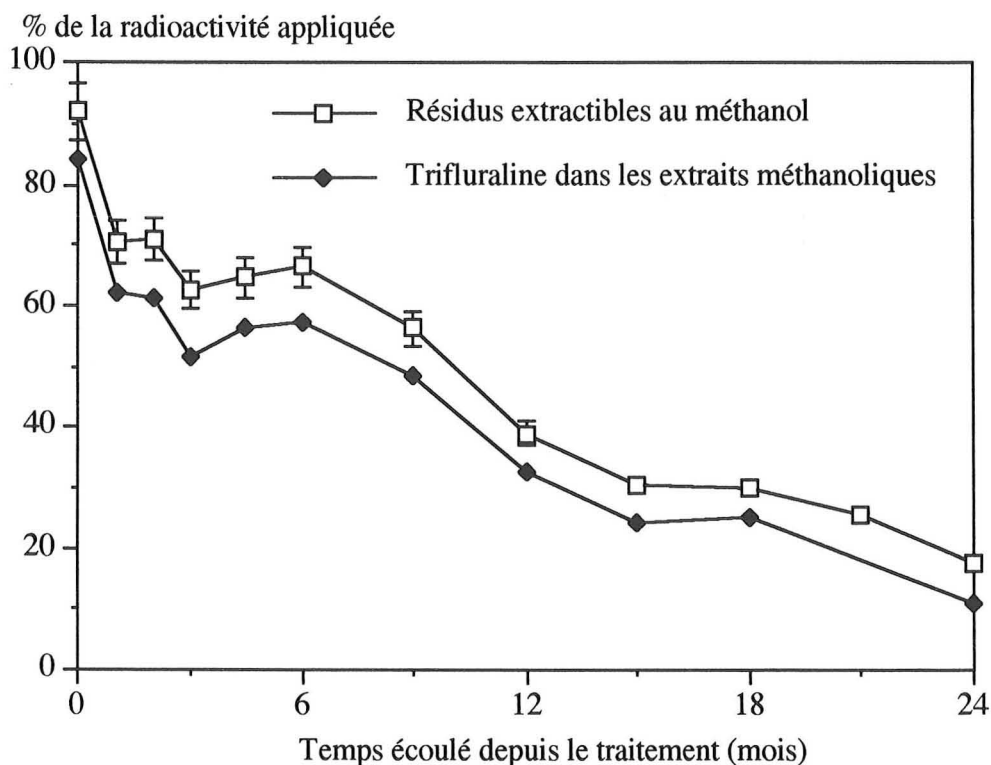
**Figure 20** : Evolution des résidus extractibles à l'eau lors de la première expérimentation en microlysismètres. Les valeurs sont exprimées en pourcentage par rapport à la dose appliquée. Les barres d'erreur représentent l'intervalle de confiance calculé au seuil de 5 %.

**Tableau 2** : Comparaison des résultats obtenus avec les produits technique et formulé lors de la deuxième expérimentation en microlysismètres. Les valeurs sont données en % de la radioactivité  $\pm$  l'intervalle de confiance calculé au seuil de 5 %.

	Résidus extraits à l'eau	Résidus extraits au méthanol	Trifluraline dans les extraits méthanoliques	Résidus non extractibles
Trifluraline technique, 0 mois	0,84 $\pm$ 0,19	92,2 $\pm$ 4,4	84,1 $\pm$ 3,6	0,5 $\pm$ 0,1
Trifluraline formulée, 0 mois	0,91 $\pm$ 0,03	92,3 $\pm$ 2,5	82,1 $\pm$ 1,5	0,5 $\pm$ 0,2
Trifluraline technique, 6 mois	0,68 $\pm$ 0,03	77,4 $\pm$ 6,4	60,5 $\pm$ 5,2	3,8 $\pm$ 0,4
Trifluraline formulée, 6 mois	0,65 $\pm$ 0,02	75,0 $\pm$ 1,4	64,6 $\pm$ 1,2	3,0 $\pm$ 0,4
Trifluraline technique, 12 mois	0,85 $\pm$ 0,03	44,6 $\pm$ 3,5	32,06 $\pm$ 5,7	11,7 $\pm$ 0,3
Trifluraline formulée, 12 mois	0,85 $\pm$ 0,07	41,4 $\pm$ 5,2	30,8 $\pm$ 0,8	11,3 $\pm$ 0,8

### b - Résidus disponibles et extractibles au méthanol

Ils sont présents en quantités élevées. La proportion de trifluraline dans les extraits est élevée, souvent supérieure à 80 %, ce qui indique une forte persistance de la molécule dans le sol. Sa demi-vie, calculée en utilisant un modèle exponentiel, est de 10 à 11 mois (figure 21).



**Figure 21** : Evolution des résidus extractibles au méthanol lors de la première expérimentation en microlysimètres. Les valeurs sont exprimées en pourcentage par rapport à la dose appliquée. Les barres d'erreur représentent l'intervalle de confiance calculé au seuil de 5 %.

Les courbes de dissipation de la radioactivité extractible au méthanol (résidus dans leur ensemble) et de la trifluraline présentent chacune deux plateaux entre 2 et 6 mois puis entre 15 et 18 mois après le traitement. Cela correspond aux périodes hivernales où la température est souvent inférieure à 0°C. Les températures faibles limitent les processus de dégradation (Probst *et al.*, 1967). Nos résultats sont donc concordants avec les durées de demi-vie observées en climat froid (Jolley *et al.*, 1990 ; Braunschweiler, 1992).

La deuxième expérimentation confirme la forte persistance de la trifluraline (tableau 2). Aucune différence n'est observée entre le produit formulé et le produit technique.

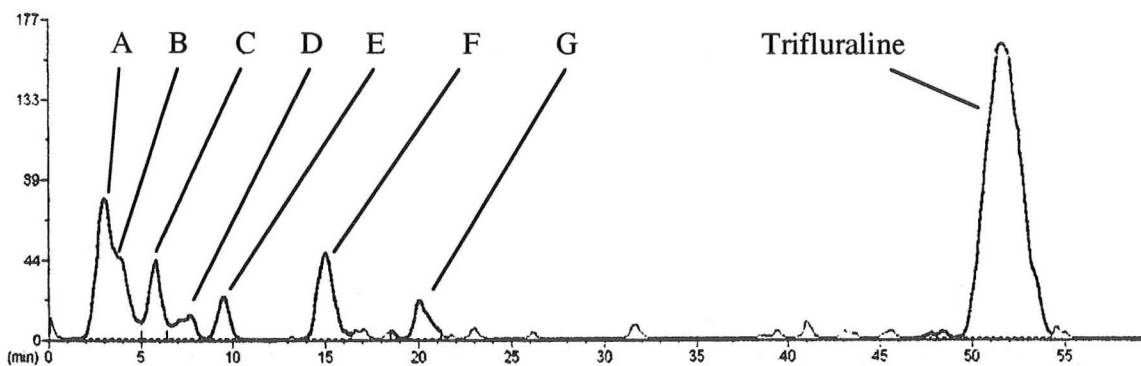
### c - Nature des résidus extraits au méthanol

Au cours de la procédure d'extraction et de concentration des extraits pour les échantillons servant de temps zéro, il a été observé l'apparition de produits de dégradation. En considérant

que cette dégradation correspond à un artefact méthodologique et qu'elle est proportionnelle à la trifluraline extraite, les quantités de résidus réellement présents dans le sol ont été calculées en prenant en compte ce paramètre.

Comme lors des incubations, 7 pics sont observés. Mais étant donné que les performances chromatographiques sont différentes, les pics A et B sont très mal séparés, et intégrés ensemble (figure 22). Aucun produit de dégradation ou mélange de produits de dégradation n'excède 2 % de la radioactivité appliquée. Ainsi on observe qu'il n'y a pas d'accumulation de produit de dégradation, ce qui est en accord avec les observations antérieures (incubations ; Golab *et al.*, 1979 ; Smith et Muir, 1984). Enfin on remarquera qu'il n'y a pas de produit élué après la trifluraline.

Si on considère l'évolution de l'herbicide au cours du temps, il n'est pas possible de décrire de cinétique de formation de ses produits de dégradation du fait de leur lente formation mais aussi du fait de leur lessivage progressif et différentiel par les eaux de percolation au cours du temps (figure 23). Cet aspect sera détaillé ultérieurement.

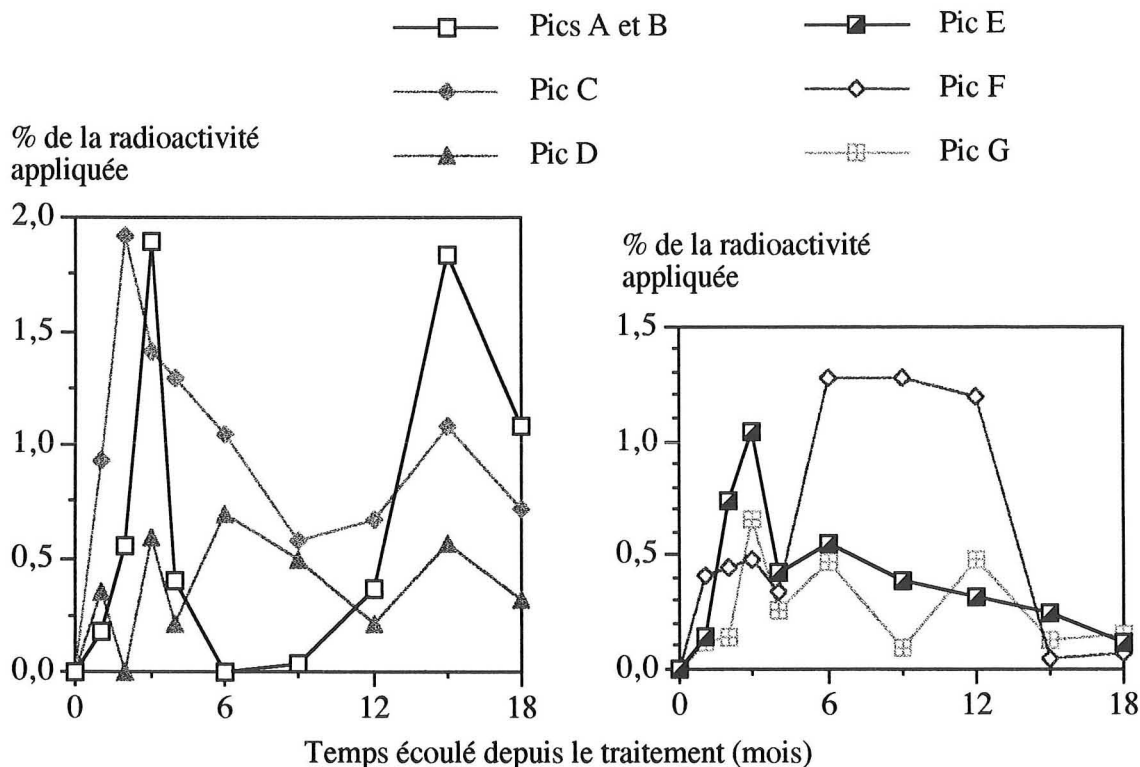


**Figure 22 :**  $^{14}\text{C}$ -chromatogramme caractéristique des échantillons de sol des microlysimètres. (Eluant acétonitrile/eau 60/40).

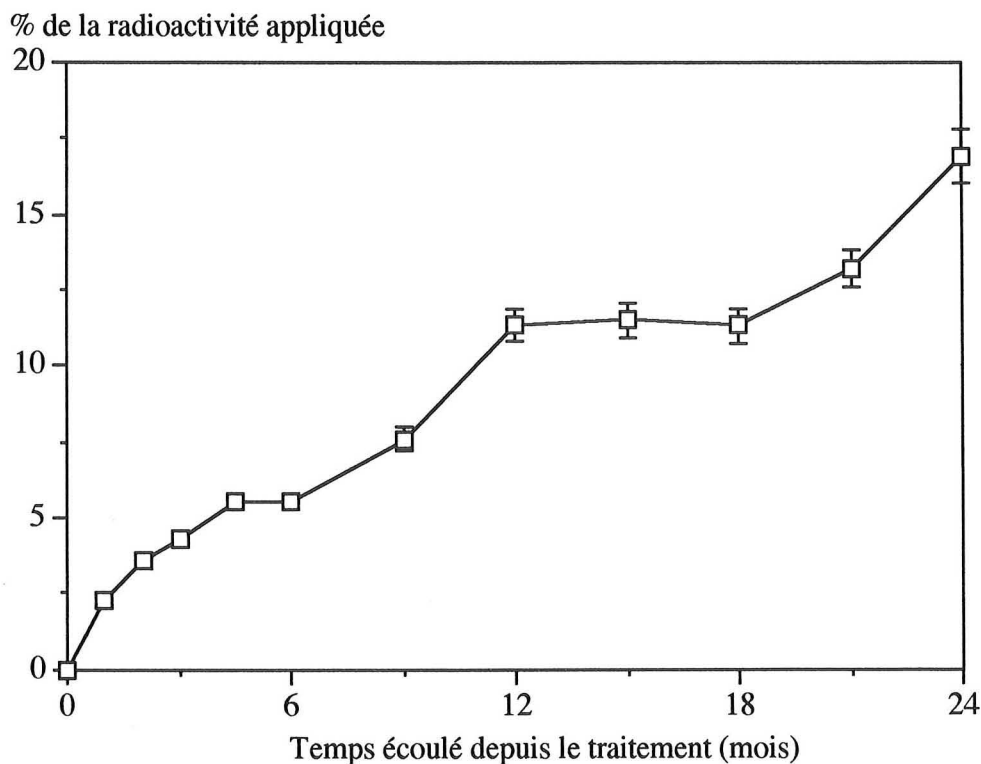
#### d - Résidus non extractibles

Les quantités de résidus non extractibles formés au cours du temps sont faibles. Elles atteignent 11,4 % et 16,9 % après respectivement un et 2 ans d'expérience (figure 24). Ces valeurs se situent parmi les plus faibles de la littérature pour la trifluraline (du même ordre que celles données par Smith et Muir, (1984)). Elles peuvent s'expliquer par le faible taux de matière organique du sol étudié et par la bonne efficacité des 8 extractions successives au méthanol.

Les deux plateaux observés pour la trifluraline et les résidus extractibles au méthanol sont également observables pour cette catégorie de résidus, même si celui survenant au cours du premier hiver n'est pas très net (entre 4,5 et 6 mois après le traitement).



**Figure 23 :** Evolution des produits de dégradation de la trifluraline lors de la première expérimentation en microlysismètres. Les valeurs sont exprimées en pourcentage par rapport à la dose appliquée. Les barres d'erreur représentent l'intervalle de confiance calculé au seuil de 5 %.



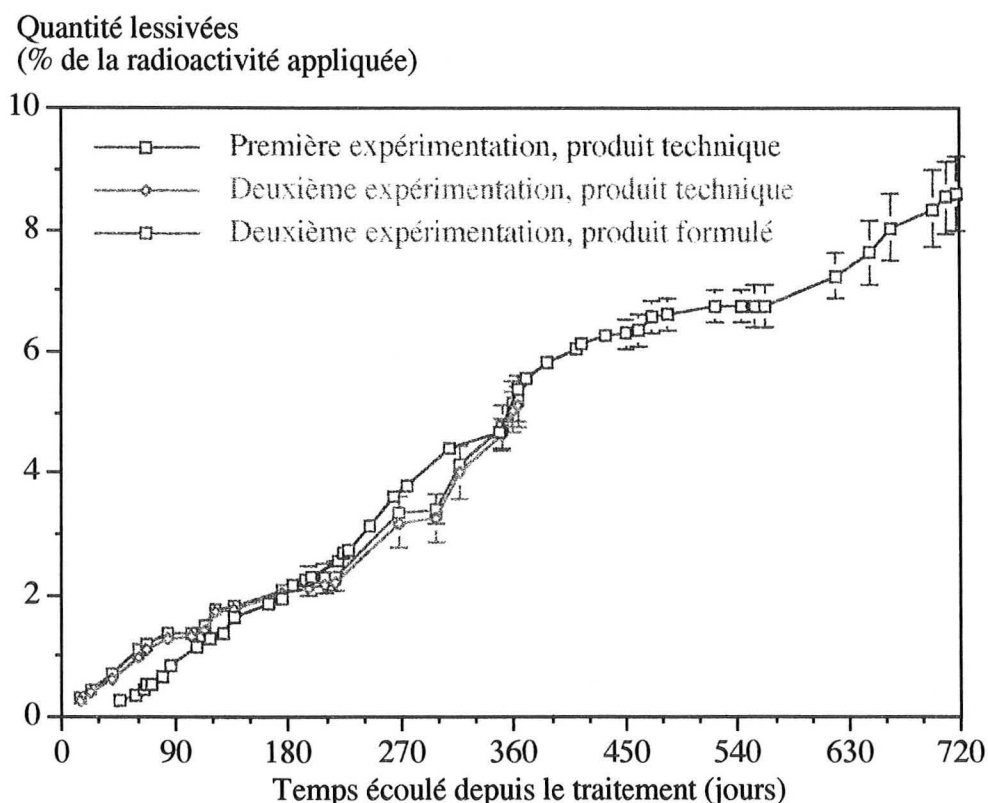
**Figure 24 :** Evolution des résidus non-extractibles lors de la première expérimentation en microlysismètres. Les valeurs sont exprimées en pourcentage par rapport à la dose appliquée. Les barres d'erreur représentent l'intervalle de confiance calculé au seuil de 5 %.

## 2 - Suivi des résidus présents dans l'eau de percolation

### a - Aspect quantitatif

Pour la première expérimentation, du fait d'une pluviométrie insuffisante, il n'y a pas de percolats au cours des premiers mois (figure 25). Par la suite, des percolats sont régulièrement collectés. Les quantités cumulées de résidus lessivés sont faibles, même au cours de la première expérimentation, alors que la pluviométrie est plus forte que la moyenne annuelle et que celle intervenue au cours de la 2<sup>ème</sup> année. Les quantités de résidus lessivés représentent 2,2; 5,4; 6,7 et 8,6 % de la radioactivité appliquée après, respectivement, 6, 12, 18, et 24 mois d'expérimentation. Le potentiel de lessivage des résidus de trifluraline est très faible, de 5 à 15 fois moins que ceux de l'isoproturon, l'atrazine ou le metsulfuron-méthyl qui ont été étudiés à l'aide du même dispositif, sur le même site et sous des conditions climatiques comparables.

Pour la deuxième expérimentation (figure 25), le lessivage commence rapidement après le traitement, suite à des précipitations précoces. Comme il était possible de le prévoir à partir des résultats obtenus par extraction à l'eau des différents échantillons, il n'y a pas de différence d'intensité de lessivage entre les produits pur et formulé. Après 6 et 12 mois les quantités lessivées sont très proches d'une modalité à l'autre mais aussi d'une expérimentation à l'autre malgré une pluviométrie différente.



**Figure 25** : Cumul des résidus lessivés des microlysismètres selon les modalités. Les valeurs sont exprimées en pourcentage par rapport à la dose appliquée. Les barres d'erreur représentent l'intervalle de confiance calculé au seuil de 5 %.



## b - Nature des produits lessivés

La méthode d'extraction liquide-solide sur cartouche C18 utilisée permet, à partir d'une solution de trifluraline pure, de retenir 100 % du produit sur la phase C18. Cependant, il y a formation de liaisons irréversibles ce qui conduit à un rendement d'extraction de 70 % (30 % de trifluraline restant immobilisés dans la cartouche). Lorsque l'extraction est effectuée à partir de percolats, seulement 50 % de la radioactivité sont retenus par la phase C18 et le reste demeure dans l'eau. Mais dans ces conditions, la totalité des résidus fixés par la phase C18 est désorbable.

Ce type de résultats indique déjà qu'une faible, voire même très faible proportion de trifluraline était présente dans les percolats. Il faut également préciser ici, que lors d'essais d'extraction en liquide-liquide au dichlorométhane, le rendement était encore plus faible.

D'autre part, l'étape de filtration des percolats n'entraîne pas de perte de radioactivité, les quantités retrouvées sur les filtres en fibre de verre sont très faibles et souvent même, non détectables. L'entraînement sous forme adsorbée à des particules de terre est donc, dans nos expérimentations, négligeable.

L'analyse chromatographique par CLHP avec le mélange acétonitrile eau 80/20 confirme la faible part de la trifluraline dans les percolats. La molécule mère n'est détectée que dans quelques échantillons. Les produits présents sont des produits plus polaires.

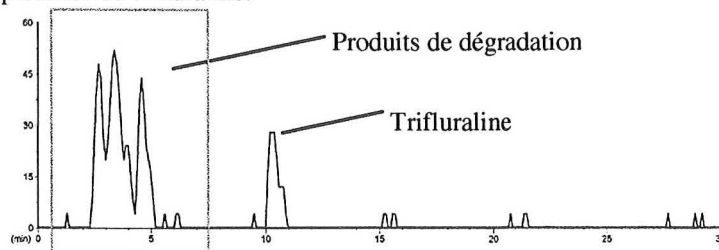
La deuxième méthode d'analyse permet de préciser la nature des produits lessivés. Dans la fraction extractible par la phase C18, les pics A et B sont clairement détectés et intégrables séparément. Les autres produits trouvés dans le sol sont également présents mais mal identifiés car en très faible concentration. La quantité de leur ensemble est évaluée de manière globale par détermination de la radioactivité éluée après le produit B.

L'évaporation de l'eau après extraction sur C18 permet l'analyse de la fraction non extractible et à forte affinité pour l'eau, malgré des pertes importantes lors du processus de concentration des résidus. En effet, seulement 50 à 60 % de la radioactivité présente avant évaporation est recouvrée après reprise dans du méthanol. Seul le pic A est observé lors de l'analyse en chromatographie (figure 26).

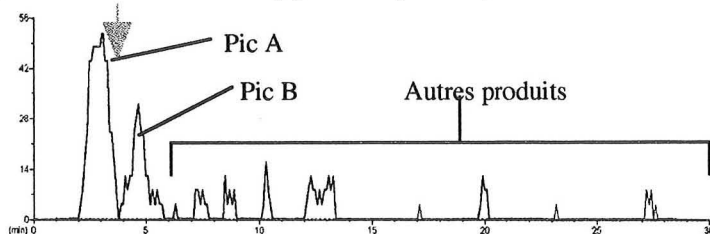
En faisant l'hypothèse que l'évaporation ne modifie pas la composition de l'extrait, il est possible de calculer les quantités lessivées produit par produit (ou plus exactement pic par pic). (figure 27). Le pic A représente 80 % de la radioactivité lessivée, le pic B de l'ordre de 10 % et les autres produits de dégradation également 10 % environ. Ces proportions sont relativement stables d'une période à l'autre et d'une année à l'autre. Encore une fois, l'utilisation du produit formulé n'a pas d'influence.



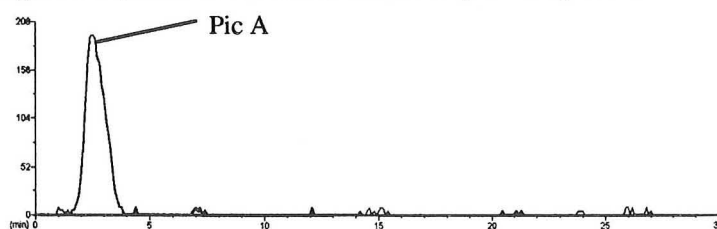
Percolat, fraction extractible : analyse globale, acétonitrile eau 80/20  
Remarque : ce chromatogramme est en fait une exception de par la présence de trifluraline.



Percolat, fraction extractible : séparation des produits de dégradation, acétonitrile/eau 55/45. La trifluraline, lorsqu'elle est présente est éluée beaucoup plus tard (86 min.).



Percolat, fraction non-extractible : séparation des produits de dégradation, acétonitrile/eau 55/45. Seul de pic A est présent.



**Figure 26** : Exemples de chromatogrammes d'analyse des percolats.

Les 2 analyses supplémentaires effectuées sur des échantillons regroupés et très concentrés permettent de mieux préciser la nature des produits lessivés. Dans la fraction extractible en liquide-solide, uniquement les produits B à G sont détectés. Le pic A se décompose en deux pics, A1 et A2, mais selon une répartition différente en fonction de l'origine de l'extrait. La fraction extractible renferme majoritairement le produit A2.

C'est le contraire pour la fraction non-extractible (figure 28). Cette répartition s'explique par la polarité plus grande de A1, élué plus rapidement en CLHP et donc moins retenu sur les C18 d'extraction.

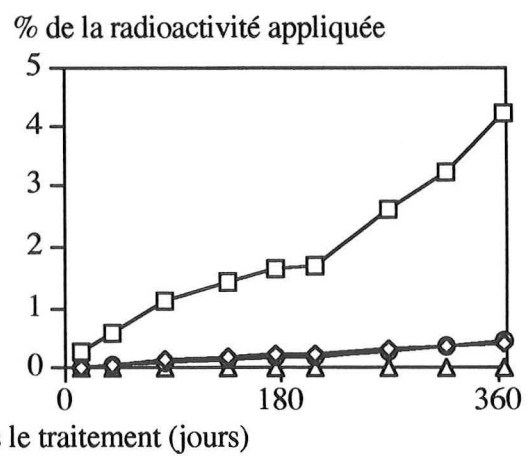
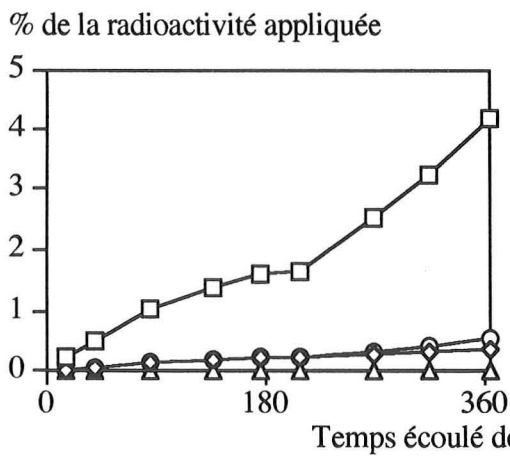
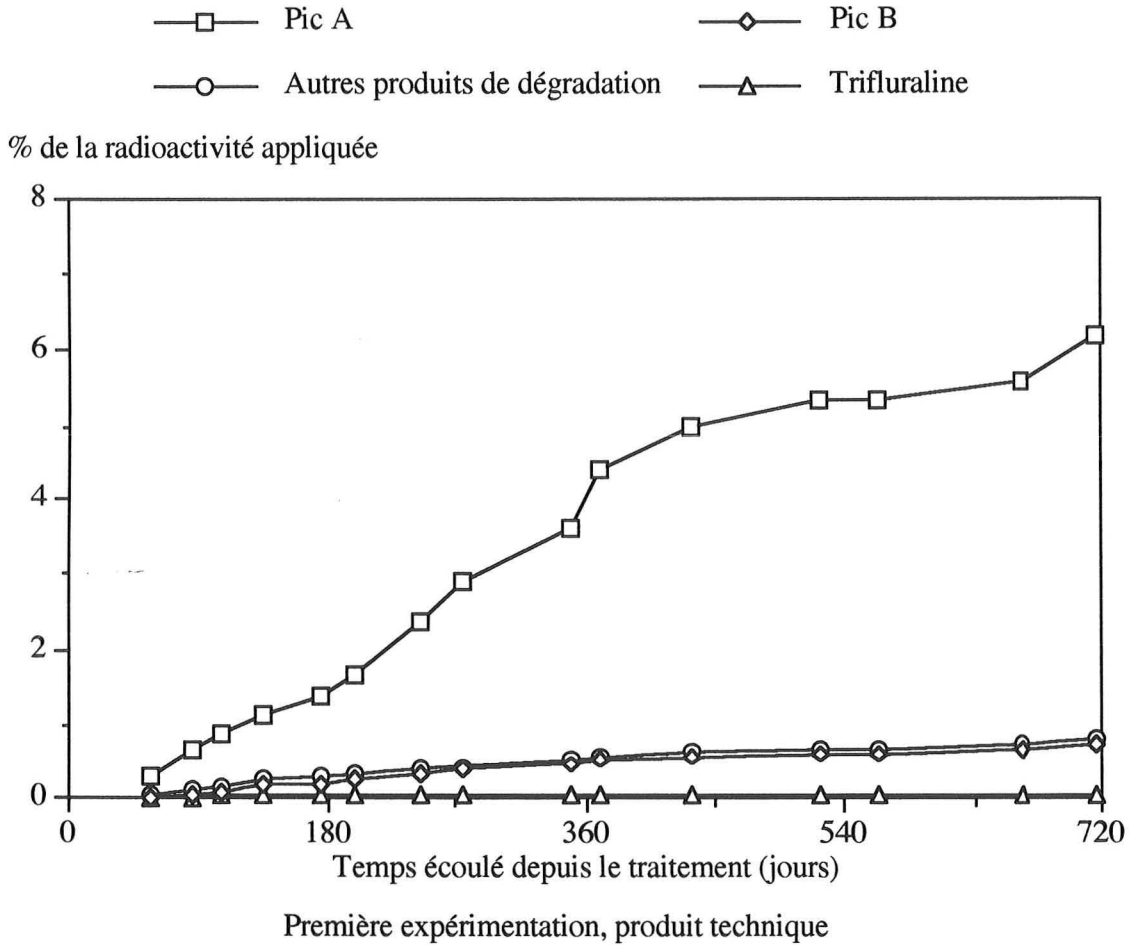
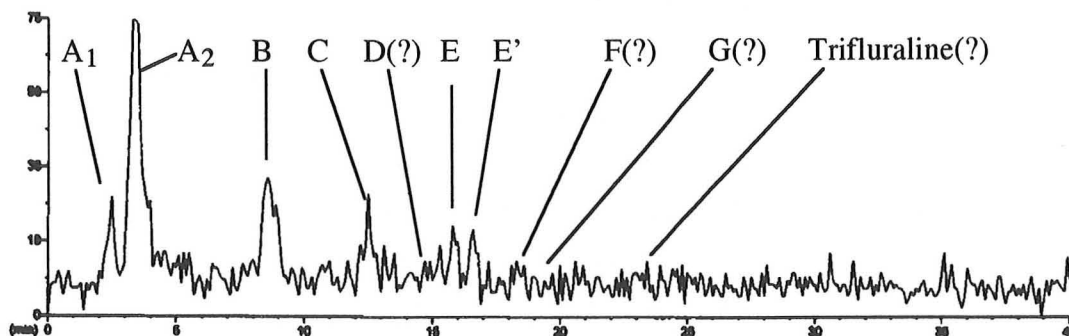
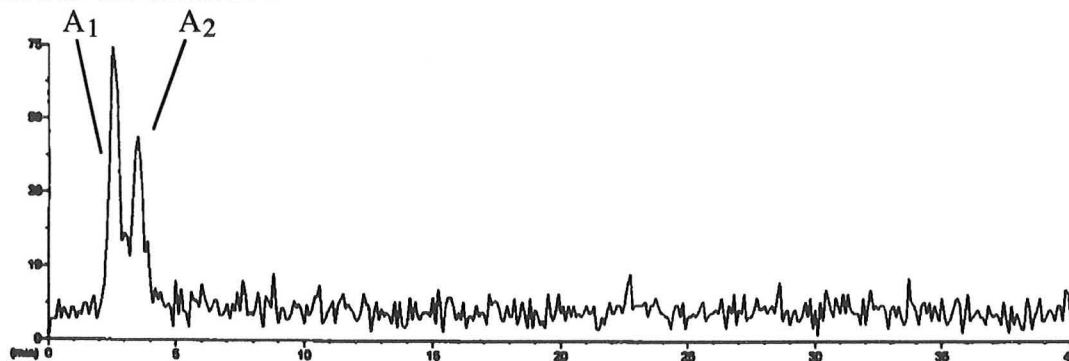


Figure 27 : Quantités cumulées de radioactivité lessivée à partir des microlysismètres en fonction de la nature des produits.

## Fraction extractible



## Fraction non extractible



**Figure 28 :**  $^{14}\text{C}$ -chromatogrammes des extraits regroupés issus des percolats des microlysismètres. Il s'agit de chromatogrammes bruts, non lissés, non intégrés, d'où les différences d'allure par rapport aux figures précédentes. Les pics sont identifiés par des lettres et sont suivis d'un point d'interrogation quant la présence est incertaine. Le pic E' n'apparaît que sur le chromatogramme où il est signalé (et sur aucun autre).

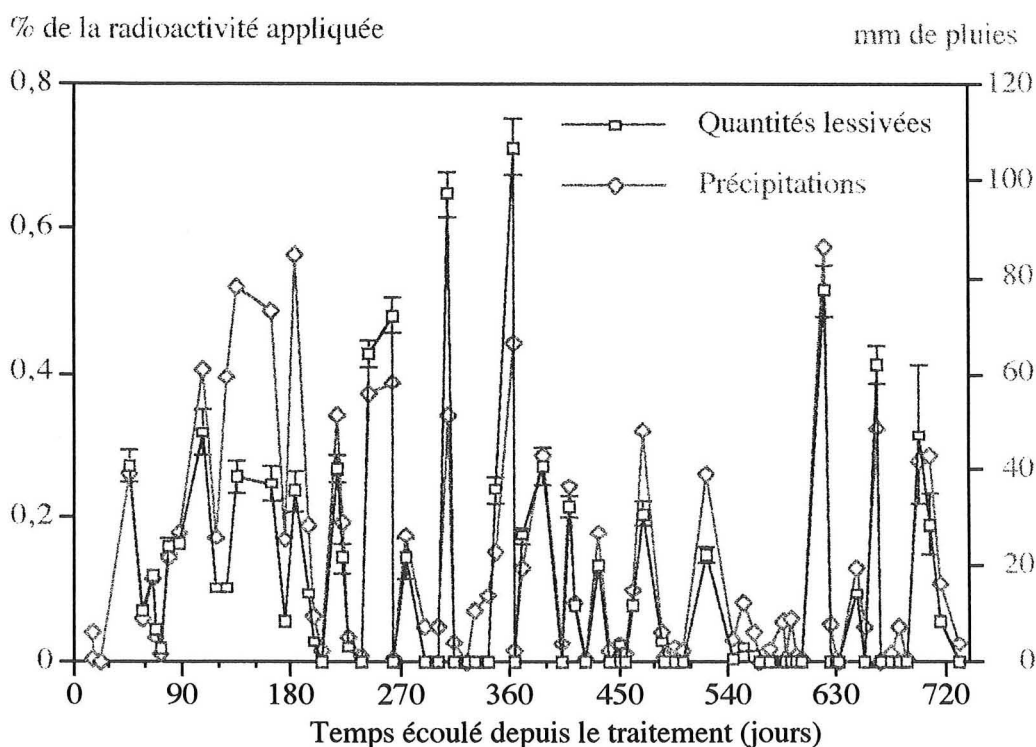
La trifluraline n'est détectée que dans la fraction extractible par la phase C18 et sur une période courte, entre 2 et 6 mois après le traitement lors de la première expérimentation. Elle représente moins de 1 % du total lessivé, soit au total 0,06 % de la radioactivité appliquée. Ainsi, contrairement à l'isoproturon, à l'atrazine et au metsulfuron-méthyl, la part de la trifluraline dans les quantités lessivées est très faible à nulle bien que la trifluraline soit toujours présente dans le sol et une partie soit extractible à l'eau.

La dynamique particulière de l'eau dans les microlysismètres permet d'expliquer en partie le faible entraînement de la molécule mère. En effet, la terre utilisée est constituée d'agrégats calibrés, ce qui favorise la circulation de l'eau *via* la macroporosité. Ainsi, le temps de contact eau-pesticide est limité et compte tenu de la forte adsorption du produit sur les constituants du sol, la désorption est extrêmement faible. Les résultats obtenus lors des expériences d'adsorption/désorption confirment cette hypothèse, l'adsorption étant rapide, importante, et difficilement réversible.

### c - Influence des conditions climatiques sur le lessivage

Un des objectifs de l'expérimentation était de mettre en relation les transferts de résidus avec les paramètres climatiques. Ainsi les quantités lessivées ont été mises en parallèle avec les précipitations (figure 29). On observe que plus les précipitations sont importantes, plus le lessivage est intense. Pour affiner la relation, un paramètre appelé "intensité du lessivage" correspondant au % de radioactivité lessivé par mm de pluie est défini. En début d'expérience, l'intensité du lessivage augmente, en particulier lors de la deuxième expérimentation où le lessivage intervient rapidement après l'application du produit.

Mais on observe également un effet saisonnier sensiblement reproductible au cours des deux expérimentations (figure 30) : après le traitement, l'intensité du lessivage diminue de l'automne à l'hiver puis augmente du début du printemps à l'été.

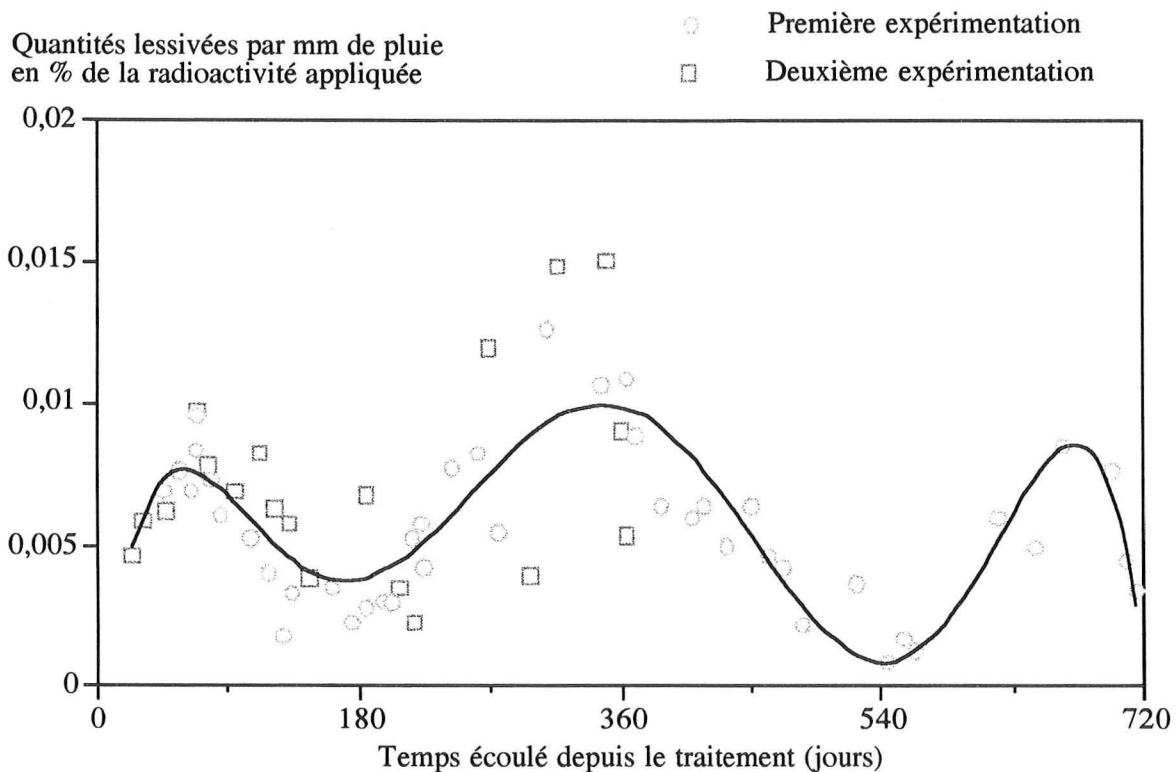


**Figure 29** : Quantités lessivées à partir des microlysismètres et précipitations correspondantes lors de la première expérimentation. Les valeurs sont exprimées en pourcentage par rapport à la dose appliquée. Les barres d'erreur représentent l'intervalle de confiance calculé au seuil de 5 %.

Les différences dans la répartition des précipitations d'une année à l'autre permettent d'expliquer pourquoi les quantités lessivées sont presque identiques dans nos deux expérimentations alors que le cumul des pluies est très différent. Pour la première expérimentation, les pluies les plus importantes ont eu lieu au cours de l'hiver, alors que les possibilités de lessivage sont faibles puisque l'activité des microorganismes est réduite et que

peu de métabolites sont disponibles. Mais, pour la deuxième expérimentation, l'essentiel du lessivage a eu lieu très vite après le traitement, alors que la sorption du produit n'est certainement pas encore à l'équilibre (Calderbank, 1989) et/ou que l'activité des microorganismes est efficace.

Ces variations sont confortées par les résultats obtenus dans le sol. Durant les hivers la dégradation est lente, le stock de produit lessivable s'épuise très vite sous l'effet des pluies. L'intensité du lessivage diminue de ce fait. Le phénomène inverse intervient au printemps et en été où la dégradation étant plus forte les résidus mobiles se forment plus rapidement.



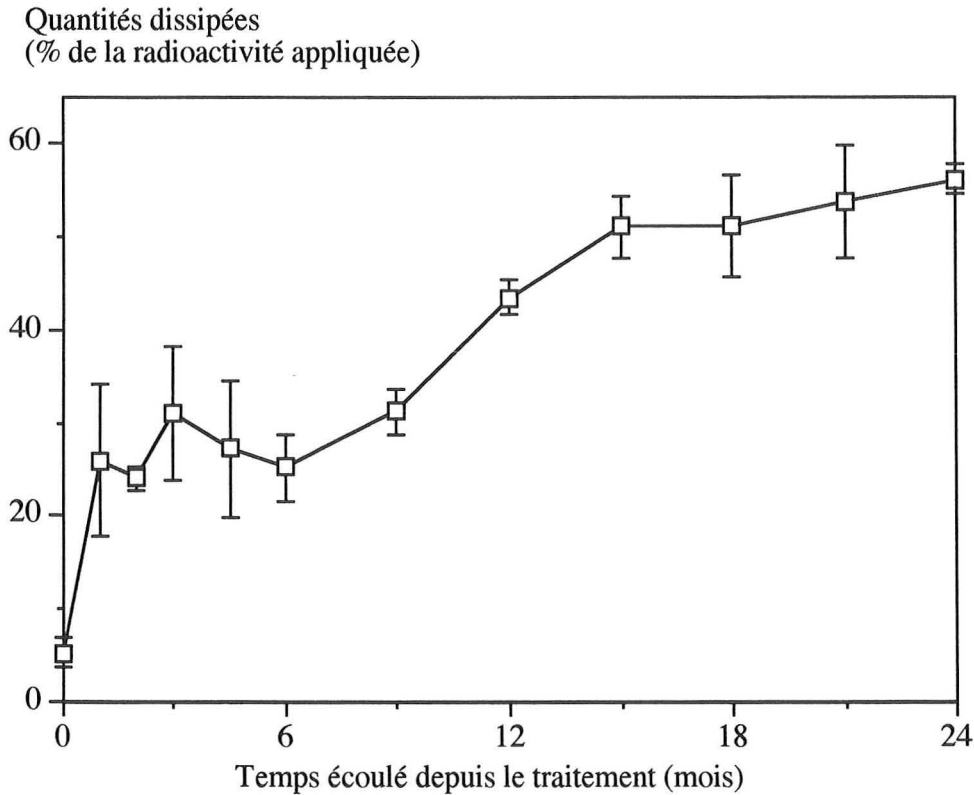
**Figure 30** : Variation de l'intensité du lessivage en fonction du temps écoulé depuis le traitement pour les deux expériences. Les valeurs pour la deuxième expérience correspondent à la moyenne entre les deux modalités. La courbe (en noir) est obtenue par régression avec un polynôme d'ordre 6.

### 3 - Bilan

L'ensemble des données recueillies permet d'établir un bilan des quantités de  $^{14}\text{C}$  dissipées du sol en plus du lessivage (figure 31). Elles correspondent à la minéralisation en  $^{14}\text{CO}_2$  et à la volatilisation.

En faisant le bilan à chaque date de prélèvement de microlysimètres, excepté au cours du premier mois qui suit le traitement où plus de 20 % de la radioactivité n'est pas retrouvée, on

constate que la dissipation de la trifluraline est lente, en particulier pendant les périodes hivernales.



**Figure 31** : Dissipation de la radioactivité appliquée lors de la première expérimentation.

Dans la mesure où nos résultats concernant la dégradation du produit en conditions favorables de laboratoire ont montré que seulement 0,5 % de la trifluraline était minéralisée en un mois, la volatilisation explique la plus grande part de la dissipation, en particulier en début d'expérience. Cette hypothèse est confirmée par les travaux de Wheeler *et al.* (1979) où après 83 jours d'incubation, 10 % de la radioactivité sont volatilisés alors que seulement 3 % sont dissipés sous forme de  $^{14}\text{CO}_2$ .

### III - Conclusion

Cette étude montre que la trifluraline a une persistance élevée dans le sol, sous conditions naturelles (10-11 mois). La dégradation est particulièrement lente (moins de 10 % de métabolites présents dans le sol lors du prélèvement des échantillons aux différents temps), en particulier lorsque les températures sont basses. Il semble donc que la principale voie de dissipation du produit, notamment en début d'expérience, soit la volatilisation, même si elle est mise en évidence de façon indirecte.

La deuxième expérimentation où du produit formulé est utilisé, valide la première. Les produits de formulation ne modifient ni la disponibilité de la molécule, ni sa dégradation ni donc le lessivage.

Le lessivage est faible au-delà des 5 centimètres de la couche de terre (environ 8 % de résidus lessivés en 2 ans à la suite d'un traitement unique) et corrélé aux paramètres climatiques (précipitations et température-activité biologique).

Mais l'ensemble de ces résultats ne peut donner qu'une tendance quant au comportement possible de la trifluraline, et en particulier sur sols drainés où l'écoulement des excès d'eau est facilité. En effet, on rappellera que dans ce modèle, la circulation de l'eau est amplement favorisée par une macroporosité importante du fait de la taille des agrégats (1-5 mm) adoptée lors de la mise en place des microlysismètres. En conditions de plein champ, et pour des sols non drainés, la vitesse d'infiltration de l'eau est définie par la conductivité hydraulique des horizons sous-jacents qui est considérablement plus faible que dans la couche de labour. Ceci modifie par conséquent les processus d'adsorption/désorption (temps de contact sol-eau plus long) ainsi que les possibilités de dégradation.

Pour mieux cerner le potentiel de contamination des eaux profondes par la trifluraline et ses dérivés, il convenait donc d'adopter un modèle expérimental prenant en compte l'ensemble du profil du sol en respectant sa structure naturelle, dans la mesure où celle-ci définit la porosité et les possibilités d'infiltration de l'eau.





---

**ETUDE DU TRANSFERT ET DE LA  
DEGRADATION DE LA TRIFLURALINE SOUS  
CONDITIONS NATURELLES A L'AIDE DE  
COLONNES DE SOL  
A STRUCTURE NON PERTURBEE**

---





---

# ETUDE DU TRANSFERT ET DE LA DEGRADATION DE LA TRIFLURALINE SOUS CONDITIONS NATURELLES A L'AIDE DE COLONNES DE SOL A STRUCTURE NON PERTURBEE

---

Les colonnes de sol à structure non perturbée rendent possible la mesure de la résultante de l'ensemble des processus qui interviennent au sein du profil du sol sur la dégradation de la molécule et la migration des résidus. En relation avec les conditions climatiques, elles permettent, d'une part, d'apprécier les transferts en profondeur et en particulier vers les nappes phréatiques et d'autre part, d'examiner les possibilités de contamination du sol dans ses horizons inférieurs.

## **I - Matériel et méthodes**

Les colonnes de sol sont conduites, autant que possible, de la même manière que les microlysismètres. L'objectif de cette partie de matériel et méthodes est de souligner les traitements spécifiques qui leur sont appliqués.

### ***1 - Dispositif expérimental***

Les colonnes de sol sont constituées par des tuyaux en PVC de 70 cm de longueur et 8 cm de diamètre interne. Le bord inférieur de chaque tube est biseauté afin de faciliter sa pénétration dans le sol.

Au sein de la parcelle où le prélèvement de sol est effectué, deux tranchées parallèles de 80 cm de profondeur sont creusées à la pelle mécanique de façon à dégager une bande de sol de 1 m de large. Les vingt premiers centimètres de terre, qui correspondent à l'horizon labouré, sont écartés. Chaque tube est enfoncé, dans la bande de sol, à l'aide d'un vérin et par étapes successives. La terre située autour de la colonne en cours de constitution est progressivement éliminée de manière à réduire au maximum la résistance à l'enfoncement et à ne pas altérer la

structure naturelle du sol. Après le prélèvement des horizons inférieurs, la couche de labour est reconstituée par remplissage de chaque colonne avec la terre précédemment écartée.

Le traitement à la trifluraline, effectué le 17 septembre 1994, apporte l'équivalent de 1200 g/ha de matière active comportant  $12,8 \times 10^6$  Bq de produit marqué au  $^{14}\text{C}$  sur le noyau benzénique. L'apport de l'herbicide est effectué dans 10 ml de méthanol déposés au goutte à goutte à la surface du sol. L'incorporation est assurée, après évaporation du méthanol, par ajout de 100 g de terre à la surface des colonnes.

Les colonnes, équipées à leur base d'un entonnoir rempli de gravier et aboutissant dans un flacon en verre fumé d'un litre, sont placées à l'extérieur, à côté des microlysimètres, dans un bloc de sol assurant l'isolation thermique du dispositif afin de limiter les variations de température du sol des colonnes et de rester aussi proche que possible des conditions naturelles.

## **2 - Suivi des résidus de trifluraline dans le sol**

La procédure d'extraction et de concentration des résidus en vue de l'analyse est représentée par la figure 32.

Une colonne est prélevée au bout de 3, 6, 9, 18 et 24 mois après le traitement. Un prélèvement de 3 colonnes, qui seront analysées individuellement par la suite, est réalisé après 12 mois.

Afin de suivre l'évolution des résidus en fonction de la profondeur, chaque colonne est découpée en 10 segments (0-2,5 cm; 2,5-5 cm; 5-7,5 cm; 7,5-10 cm; 10-15 cm; 15-20 cm; 20-30 cm; 30-40 cm; 40-50 cm et 50-65 cm). La terre de chaque segment est séchée à l'air libre, pesée, broyée et homogénéisée. Sur 100 g de terre de chaque segment, l'extraction des résidus libres du sol est effectuée 2 fois par 100 ml d'eau distillée additionnée de  $\text{CaCl}_2$  à 0,01 M (résidus facilement disponibles) puis par 100 ml de méthanol jusqu'à épuisement de la radioactivité extractible (résidus disponibles). Le nombre d'extractions au méthanol nécessaires pour arriver à l'épuisement varie de 10, pour les deux segments de surface, à 2, pour les segments les plus profonds. A chaque extraction, la radioactivité extraite est mesurée par comptage en scintillation liquide.

Les extraits méthanoliques sont concentrés sous flux d'air à des volumes compris entre 1 et 5 ml selon le niveau de radioactivité. Les extraits des segments 10-15 cm et 15-20 cm sont regroupés ainsi que ceux des segments : 20-30 cm; 30-40 cm; 40-50 cm et 50-66 cm.

Les analyses sont effectuées par CLHP.

Les extraits sont tous analysés en utilisant comme éluant un mélange acétonitrile/eau 80/20 (v/v). Les extraits méthanoliques des deux premiers segments (0-2,5 cm; 2,5-5 cm) de chaque colonne sont concentrés à 1 ml avant d'être analysés en utilisant le mélange acétonitrile/eau 60/40.



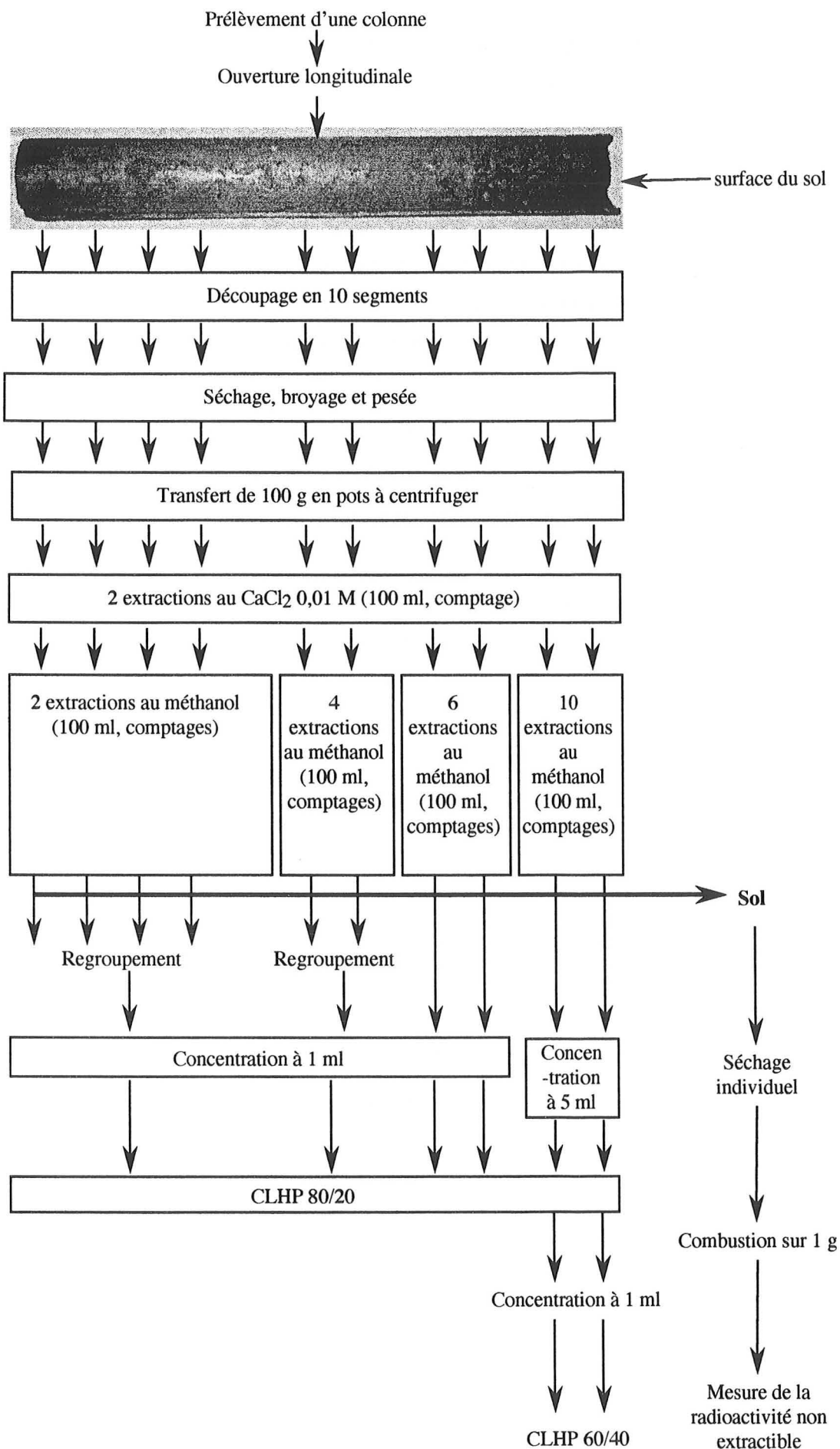


Figure 32 : Procédure d'extraction et de concentration des résidus en vue de l'analyse.

Après extraction exhaustive des résidus, le sol est séché et broyé. La radioactivité liée de chaque échantillon est déterminée sur 1 g de sol par combustion à 950°C sous flux d'oxygène et dosage du  $^{14}\text{CO}_2$  dégagé.

### **3 - Suivi des résidus de trifluraline dans l'eau**

Les percolats sont récupérés individuellement dans les flacons après chaque épisode pluvieux selon le même rythme que les microlysismètres. Le volume d'eau recueilli pour chaque colonne est mesuré et la teneur en résidus est déterminée par mesure de la radioactivité en scintillation liquide.

Les conditions climatiques sont les mêmes que celles subies par les microlysismètres.

Les percolats de trois colonnes sont regroupés, puis extraits par extraction liquide-solide sur phase C18 selon la même méthodologie que pour les microlysismètres. Toutefois, l'eau n'est pas évaporée après extraction.

Vu la faible radioactivité lessivée, les extraits obtenus la première année sont regroupés et concentrés sous flux d'air à 1 ml. Il en est de même pour les extraits des percolats recueillis entre 12 et 18 mois. Ces deux extraits sont analysés en CLHP avec pour éluant un mélange acétonitrile/eau 80/20 (v/v).

Après 18 mois d'expérimentation, les percolats sont simplement recueillis et la radioactivité lessivée mesurée. Ce suivi est effectué jusqu'en septembre 97, c'est-à-dire trois ans après le traitement.

## **II - Résultats et discussion**

### **1 - Suivi des résidus dans le sol**

La répartition des résidus dans les grandes colonnes en fonction de leur disponibilité à l'eau ou au méthanol et en fonction de leur nature, sera examinée dans un premier temps globalement dans les segments 0-2,5 et 2,5-5 cm; ceci afin de pouvoir effectuer une comparaison avec les résultats obtenus avec les microlysismètres, où seuls les 5 premiers centimètres sont pris en compte. On examinera ensuite la répartition sur l'ensemble du profil du sol.

#### **a - Devenir de la trifluraline dans le niveau d'incorporation (0-5 cm)**

Les quantités de résidus retrouvées dans le niveau 0-5 cm sont comparables à celles observées avec les microlysismètres (tableau 3). Les fractions extractibles à l'eau et non extractibles sont

présentes en quantités sensiblement identiques au cours du temps. On observe seulement des différences ponctuelles pour les résidus non extractibles à 3 et 18 mois après le traitement.

**Tableau 3** : Comparaison des résidus extraits des 5 premiers centimètres des colonnes de sol et des microlysismètres. (GC : colonnes de sol, ML : microlysismètres,  $\Delta$  : différence entre ML et GC. Les valeurs sont exprimées en % de la radioactivité appliquée)

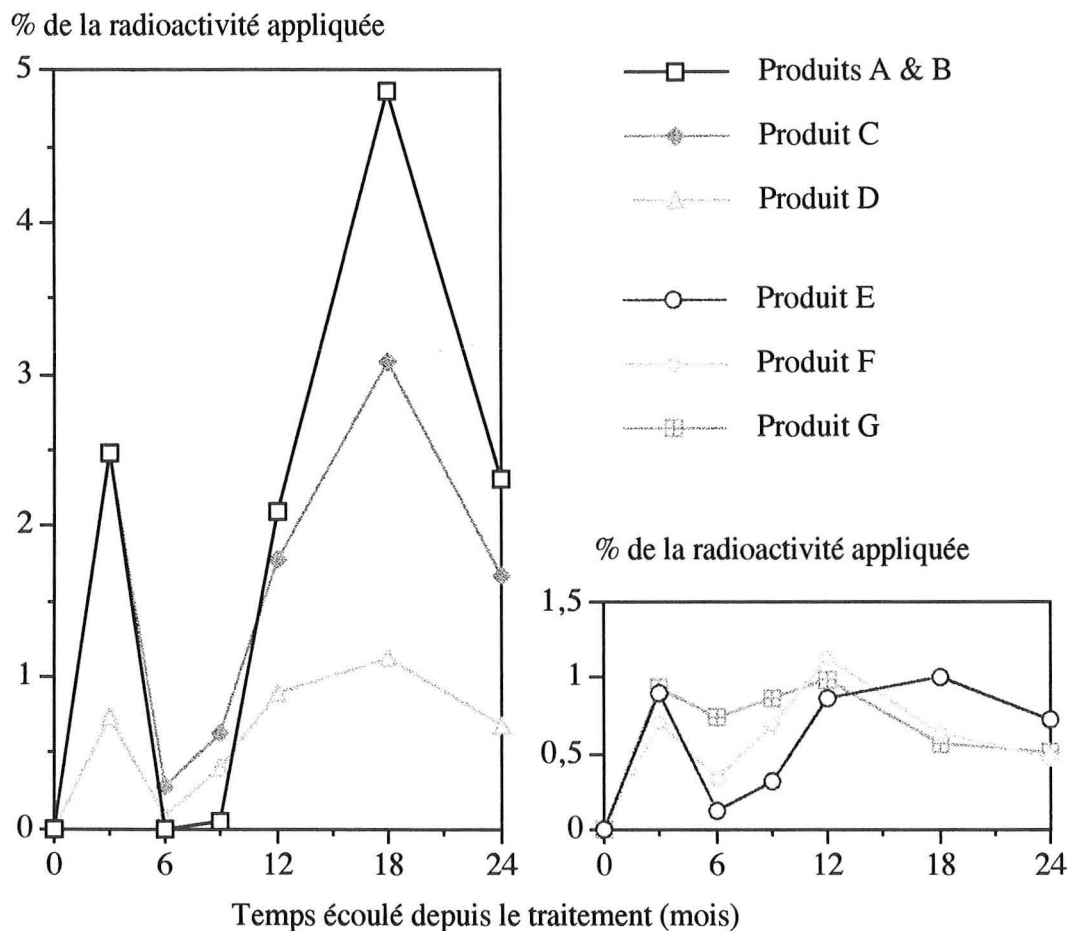
Temps écoulé depuis le traitement  (mois)	Résidus extractibles à l'eau		Résidus extractibles au méthanol			Trifluraline extraite au méthanol			Résidus non extractible			Total des résidus		
	GC	ML	GC	ML	$\Delta$	GC	ML	$\Delta$	GC	ML	$\Delta$	GC	ML	$\Delta$
3	0,74	0,66	54,1	62,6	8,5	45,7	56,5	10,8	7,1	4,3	-2,8	61,9	67,6	5,6
6	0,66	0,63	49,4	66,6	17,2	50,2	63,2	13	4,2	5,5	1,3	54,3	72,7	18,5
9	0,71	0,64	34,6	56,3	21,7	32,1	53,4	21,3	7,2	7,6	0,4	42,5	64,5	22,0
12	0,65	0,63	23,9	39,0	15,1	16,1	35,7	19,6	9,7	11,3	1,6	34,3	50,9	16,7
18	0,53	0,39	22,8	30,0	7,2	11,5	27,5	16	14,9	11,3	3,6	38,2	41,7	3,5
24	0,49	0,45	13,2	17,8	4,6	6,8	15,3	8,5	14,2	16,9	2,7	27,9	35,2	7,3

En ce qui concerne les résidus extraits au méthanol, la diminution des quantités est plus rapide dans le cas des colonnes de sol que pour les microlysismètres. Si on s'intéresse à la trifluraline présente dans ces extraits, la différence est encore plus forte, en particulier après 12 mois d'expérimentation.

Deux hypothèses complémentaires permettent d'expliquer ce décalage entre les deux dispositifs. D'une part, il intervient des pertes qui affectent prioritairement la trifluraline lors du séchage du sol des colonnes au cours du conditionnement en vue de l'extraction. On rappellera que la terre des microlysismètres est extraite sans séchage préalable. D'autre part, on observe que la dégradation est plus intense dans le sol des colonnes que dans celui des microlysismètres, en particulier lors de la deuxième année d'expérience. Au cours de cette période, du fait d'une dégradation plus intense de la trifluraline, les quantités de matière active dans le sol sont plus faibles, ainsi les pertes par volatilisation lors du séchage sont de plus en plus limitées. De ce fait, l'écart entre les quantités de résidus extractibles s'estompe dans la mesure où les métabolites ne sont pas volatiles, alors qu'il reste une différence importante pour la trifluraline.

On note également une relative accumulation des produits de dégradation dans le niveau 0-5 cm après 12 mois d'expérience (figure 33). Cette accumulation proviendrait d'un ralentissement de la circulation de l'eau par rapport à celle enregistrée pour les microlysismètres, ce ralentissement

de l'eau étant dû à l'absence de macroporosité dans les niveaux sous-jacents de la colonne de sol.



**Figure 33 :** Evolution des quantités de produits de dégradation dans le niveau 0-5 cm des colonnes de sol.

### b - Répartition des résidus dans le profil de sol

La répartition des différents résidus dans l'ensemble du profil est décrite par la figure 34.

L'ensemble des résultats confirme le faible entraînement en profondeur des résidus. Les quantités entraînées sous le niveau d'incorporation (0-5 cm) représentent au maximum 6,9 % de la radioactivité appliquée (après 18 mois d'expérimentation). Les quantités retrouvées au-delà de 20 cm sont minimales : de 0,3 à 0,7 % de la radioactivité appliquée.

Il est intéressant de remarquer que, plus le niveau étudié est situé en profondeur dans le sol, plus les proportions de résidus non extractibles et aussi de résidus extractibles à l'eau sont élevées par rapport au total des résidus du niveau. Par ailleurs, la trifluraline n'est pas détectée au delà de 10 cm, sauf une fois après 3 mois d'expérimentation (niveaux 10-15 et 15-20 cm), alors que des résidus plus polaires que la molécule mère sont détectés régulièrement et en plus grandes quantités (figure 35).



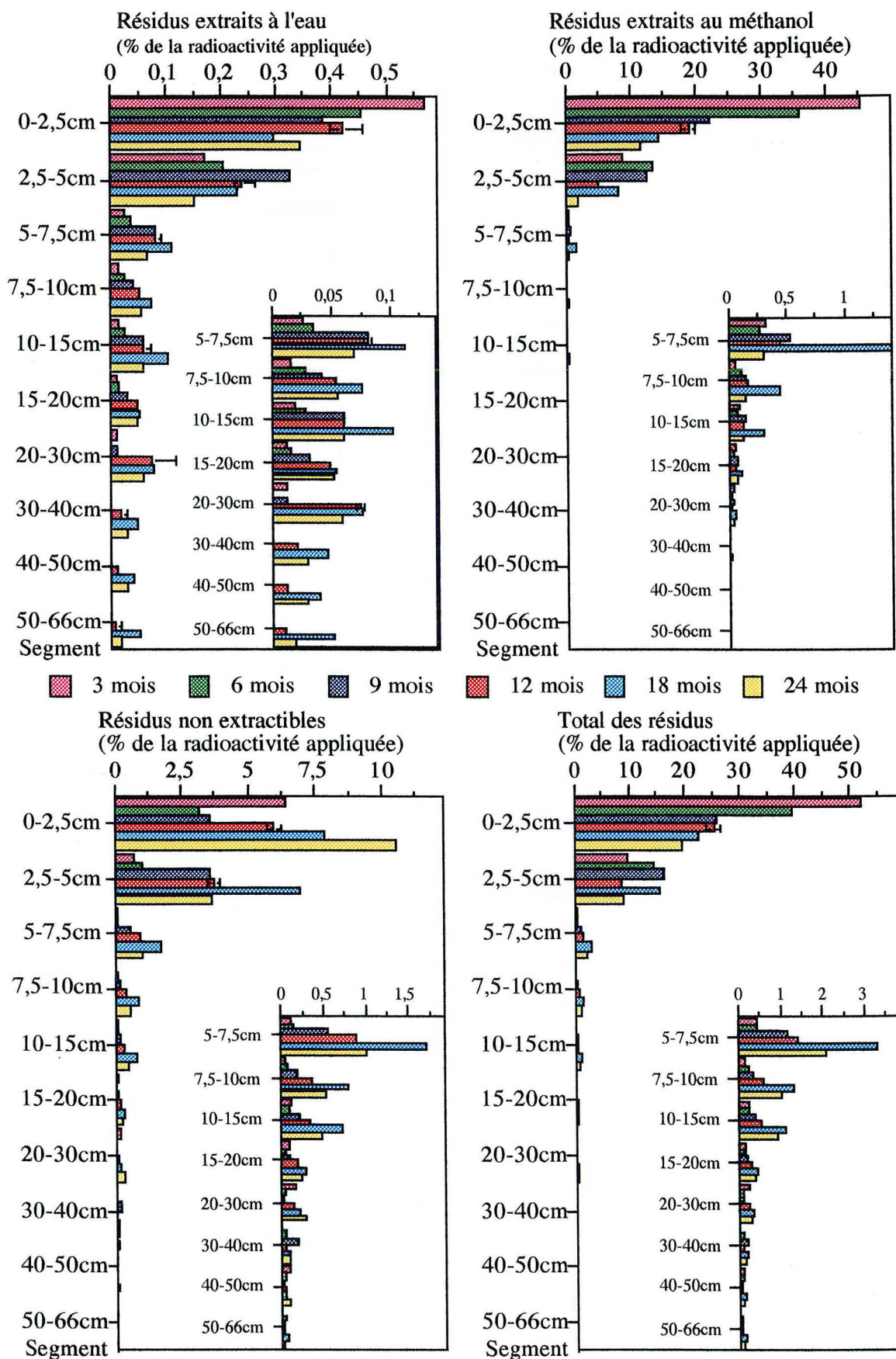
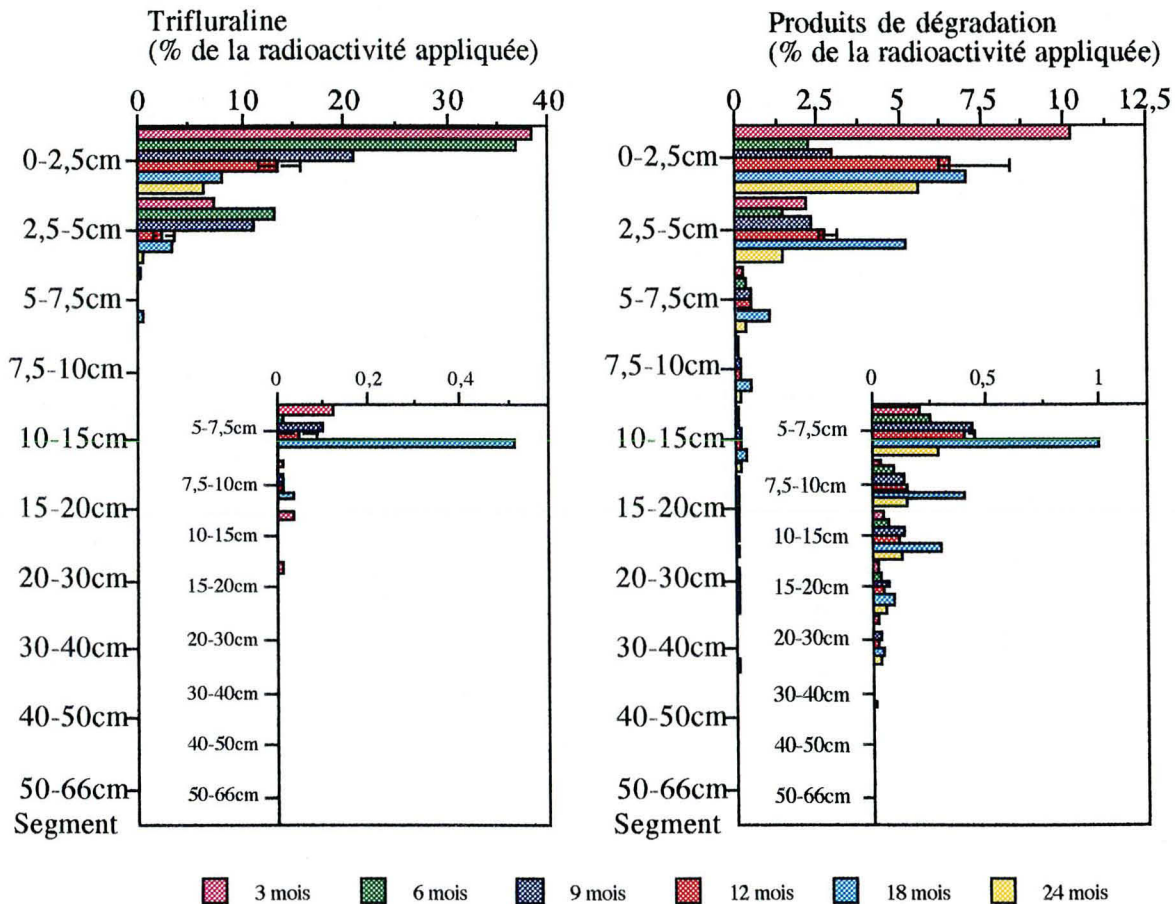


Figure 34 : Répartition des résidus dans le profil de sol en fonction du temps.



**Figure 35 :** Répartition de la trifluraline et de ses produits de dégradation dans le profil de sol en fonction du temps.

Ces constatations confirment les résultats observés en microlysimètres, à savoir que les produits entraînés sont essentiellement les produits de dégradation. Ces produits, plus polaires que la trifluraline, ont une bonne affinité pour l'eau, ce qui explique, en profondeur, leur plus forte proportion dans la fraction extractible à l'eau mais sont également plus aptes à former des résidus non extractibles d'où leur abondance relative.

## 2 - Suivi des résidus dans l'eau

Les deux premiers mois n'ont pas donné lieu à des percolats. Par la suite, les percolats sont régulièrement recueillis mais la radioactivité n'apparaît qu'au bout de 4 mois, à des niveaux très faibles.

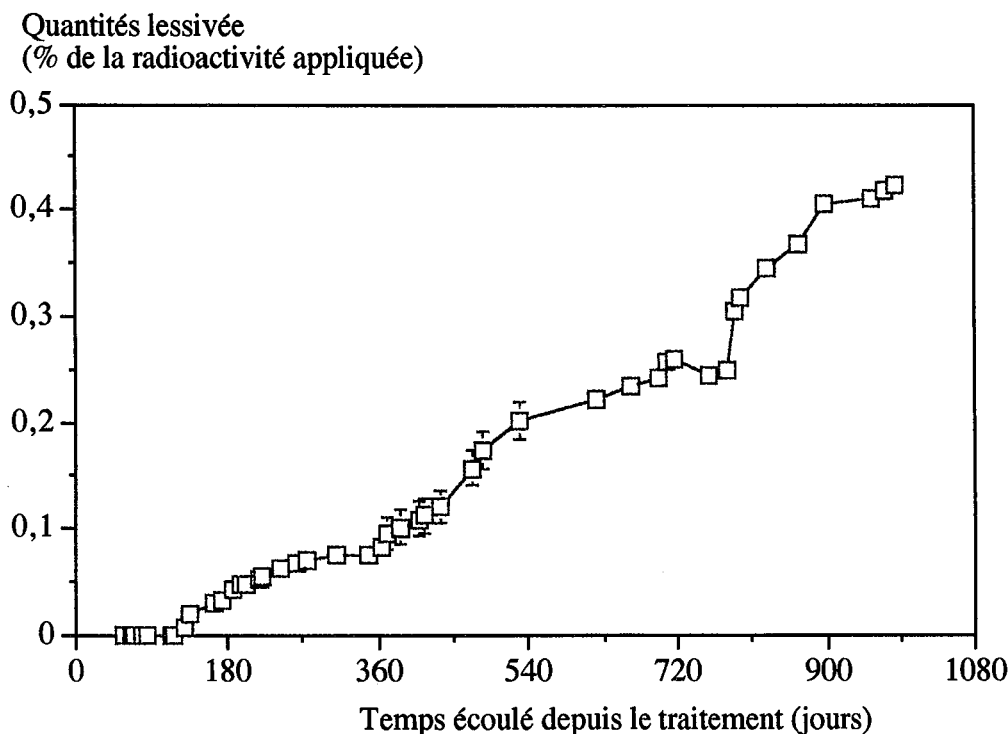
Après 12 mois d'expérimentation, les quantités cumulées de résidus de trifluraline lessivées ne représentent que 0,08 % de la radioactivité initiale appliquée (figure 36). L'analyse chromatographique montre qu'il ne s'agit pas de trifluraline, mais uniquement de produits de dégradation plus polaires que cette dernière.

Les quantités de résidus lessivées sont fortement corrélées aux hauteurs de pluies de la période correspondante ( $\% \text{ lessivé} = 0,00014 * (\text{mm de pluie}) - 0,00072$  ;  $r^2=0,92$ ).

Par la suite, le lessivage devient plus intense, et atteint 0,20 % de la radioactivité appliquée après 18 mois. La relation entre le lessivage et les pluies devient :

$$\% \text{ lessivé} = 0,00028 * (\text{mm de pluie}) - 0,00097 ; r^2=0,92$$

Pour le lessivage qui se poursuit au-delà d'un an et demi, il n'a pas été possible de mettre en évidence de relation avec la pluviométrie. Au bout de deux ans le cumul est de 0,25 % et atteint 0,44 % en juin 97, soit après 2 ans et 9 mois d'expérience. La chute du cumul lessivé après 2 ans est due à un artefact : parmi les deux colonnes qui étaient encore en place à cette époque, seule à été conservée celle qui avait le moins lessivé jusque là, l'autre ayant été prélevée pour analyses.

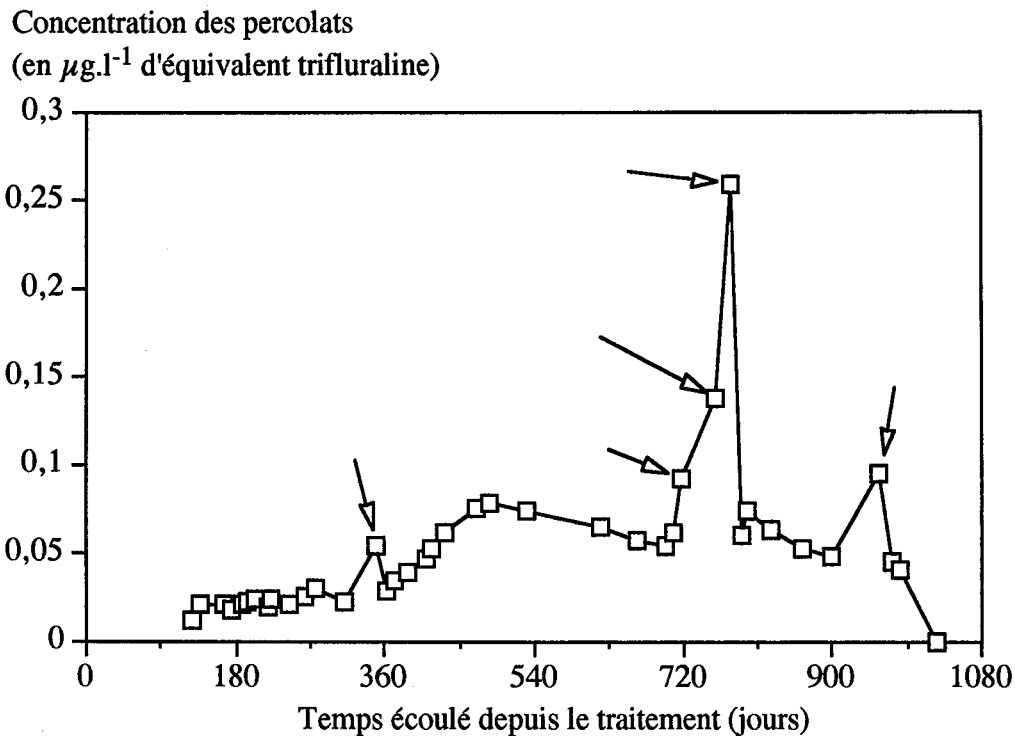


**Figure 36** : Cumul des quantités de résidus lessivés des colonnes de sol. Les barres d'erreur représentent l'intervalle de confiance calculé au seuil de 5 %, après 540 jours elles ne sont plus représentées car, à partir de ce moment là, suite aux prélèvements, il ne reste en place que deux colonnes, puis une seule après 720 jours.

Le 7 juillet 97, un percolat a été recueilli mais aucune radioactivité n'a pu être détectée dans l'eau. Ensuite, du fait des conditions climatiques, aucun nouveau percolat n'a été recueilli jusqu'à fin septembre 97, ce qui ne permet pas de confirmer ou d'infirmer l'observation précédente.

Ces résultats montrent que le risque de pollution des nappes d'eau souterraines par la trifluraline elle-même est peu probable. Par contre on observe que le lessivage des produits de dégradation, bien que très réduit, se prolonge dans le temps et sur la durée d'une rotation complète (3 ans).

L'examen des concentrations en résidus des percolats (figure 37), exprimées en équivalent trifluraline, montre que les teneurs en résidus ne dépassent que par deux fois  $0,1 \mu\text{g.l}^{-1}$ . Mais dans ces deux cas, les volumes d'eau restitués à la base de la colonne étaient très faibles (10-20 ml.). Un effet de "concentration" par évaporation de l'eau à partir des flacons utilisés pour recueillir les percolats ne peut être exclu pour expliquer ces teneurs élevées.



**Figure 37** : Evolution de la concentration en résidus des percolats en fonction du temps. Les flèches indiquent les percolats dont les volumes recueillis sont inférieurs à 20 ml.

Afin d'estimer les quantités qui peuvent être potentiellement entraînées par le système de drainage d'une parcelle, les quantités lessivées sont additionnées aux résidus détectés dans les niveaux situés sous la couche de labour, puisque dans un sol drainé les excédents d'eau ne circulent qu'à travers le niveau Ap (Perrin-Ganier, 1995).

Les valeurs ainsi obtenues sont croissantes mais toujours inférieures à 1 % de la dose appliquée (figure 38). De plus il ne s'agit que de produits de dégradation. On montre ainsi que le risque de contamination des eaux superficielles par l'intermédiaire des eaux de drainage est également extrêmement faible.

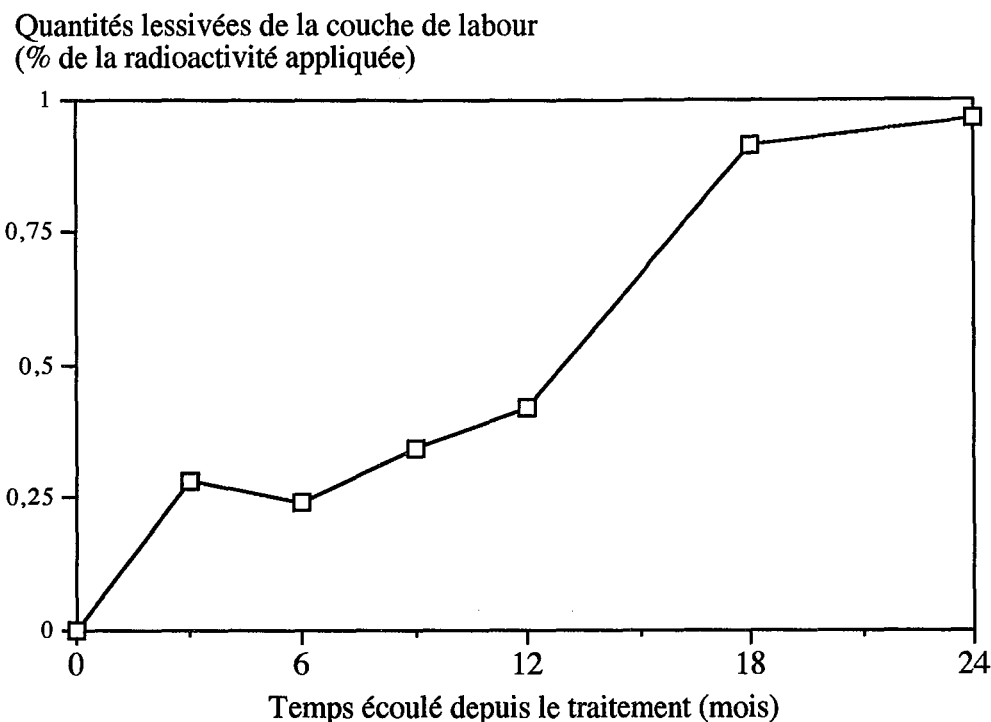


Figure 38: Evolution des quantités de résidus ayant quitté la couche de labour.

### III - Conclusion

Cette étude confirme globalement les résultats obtenus à l'aide des microlysimètres. En effet, on constate que les quantités présentes sous les formes extractibles à l'eau et non extractibles sont sensiblement identiques dans le niveau 0-5 cm quel que soit le modèle expérimental utilisé. La faible différence observée sur la forme extractible au méthanol proviendrait d'un artefact introduit par le conditionnement du sol des colonnes (séchage à l'air avant extraction) et d'une dégradation plus rapide qui modifie au cours du temps le phénomène de volatilisation.

Par ailleurs, observe dans ce niveau 0-5 cm une accumulation des métabolites, en particulier les produits A et B. Ceci serait la conséquence d'un ralentissement de la circulation de l'eau par rapport aux microlysimètres.

Le processus de lessivage est extrêmement réduit. L'essentiel des produits (molécule mère et métabolites) sont rencontrés dans le niveau 0-20 cm. Pour les niveaux inférieurs (20-30, 30-40 et 40-50) les teneurs des différentes formes considérées (extractibles et non extractibles) ne dépassent pas 0,3 à 0,7 % de la dose appliquée. On remarquera cependant que les formes extractibles à l'eau et non extractibles sont majoritaires.

Au niveau des exportations réalisées par l'eau de percolation, trois points sont à souligner :

- les résidus transportés ne comprennent pas de trifluraline,
- les quantités transportées sont minimales (0,44 % de la dose appliquée en près de trois ans,
- leur concentration, tous métabolites confondus, est exceptionnellement supérieure à  $0,1 \mu\text{g.l}^{-1}$ .

L'ensemble de ces résultats tendent à montrer que les risques de pollution de la nappe phréatique par les eaux qui percolent à travers le sol sont minimales, voire nuls pour ce qui concerne la matière active. Ils sont très limités lorsqu'il s'agit des produits de dégradation.



---

**TRANSFERT ET DISSIPATION DE LA  
TRIFLURALINE A L'ECHELLE DE LA PARCELLE**

---





---

## TRANSFERT ET DISSIPATION DE LA TRIFLURALINE A L'ECHELLE DE LA PARCELLE

---

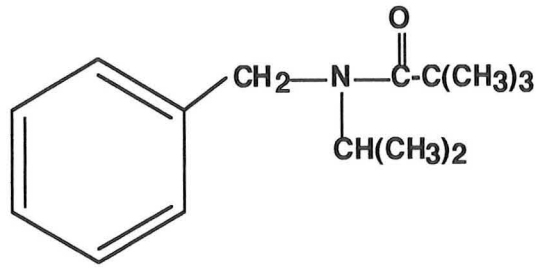
L'originalité de ces suivis est qu'ils permettent d'apprécier le devenir du produit en conditions réelles, à l'échelle de la parcelle, et dans notre cas, de comparer le comportement de la trifluraline à celui de deux autres herbicides du colza très peu étudiés jusqu'ici : le métazachlore et le tébutame.

A cet aspect positif, s'ajoute cependant quelques inconvénients liés aux difficultés d'un échantillonnage représentatif de l'ensemble des variations spatiales de la parcelle, aux limites de détection des produits par voie physico-chimique et au dispositif de suivi lui même; la parcelle drainée étant un système ouvert où la circulation de l'eau n'est pas correctement connue et où, comme pour les colonnes, seulement le passage des pesticides dans l'eau de drainage et leur mouvement dans le sol sont accessibles.

### **I - Matériel et méthodes**

#### ***1 - Les produit étudiés***

La trifluraline a déjà été présentée lors de la synthèse bibliographique. Les caractéristiques physico-chimiques du tébutame et du métazachlore sont données par les figures 39 et 40.



**nom commun** : tébutame.

**nom chimique** : N-benzyl-N-isopropylpivalamide (IUPAC).

**famille chimique** : acétamide.

**formule moléculaire** :  $C_{15}H_{23}NO$ .

**poids moléculaire** : 233,6.

**forme physique** : liquide de couleur ambre avec une odeur aromatique.

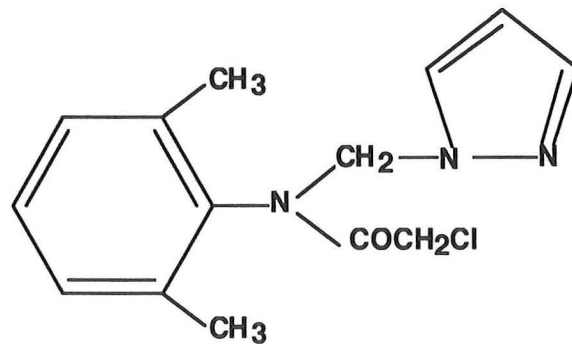
**point d'ébullition** : 95-98°C à 0,1 mm de mercure.

**pression de vapeur** : 13 Pa à 20°C.

**solubilité** : - 1,2 g/Kg dans l'eau à 20°C

- très soluble dans des solvants organiques (>500 g/Kg à 20°C)

**Figure 39** : Principales caractéristiques physico-chimiques du tébutame.



**nom commun** : métazachlore.

**nom chimique** : 2-chloro-N-(pyrazol-1-ylmethyl)acet-2',6'-xylidide (IUPAC).

**famille chimique** : acétamide, pyrazole.

**formule moléculaire** :  $C_{14}H_{16}ClN_3O$ .

**poids moléculaire** : 277,8.

**forme physique** : cristaux jaunâtres.

**point d'ébullition** : 85°C.

**pression de vapeur** : 0,049 mPa à 20°C.

**solubilité** : - 17mg/Kg dans l'eau à 20°C

- très soluble dans des solvants organiques (acétone > 1000, chloroforme > 1000)

**Figure 40** : Principales caractéristiques physico-chimiques du métazachlore.



## 2 - Le dispositif expérimental

Le suivi est effectué en alternance sur deux parcelles contiguës du site expérimental de la ferme de la Bouzule (Champenoux-54-France) (figure 41). Ces parcelles n'ont jamais été cultivées en colza ni traitées avec aucune des trois matières actives. Chaque parcelle est équipée d'un réseau de drainage situé à environ 80 cm de profondeur, relié à un collecteur qui permet les prélèvements d'eau. La culture du colza a été effectuée sur deux campagnes (94/95 et 95/96) avec un programme de désherbage comprenant les trois matières actives étudiées. Le semis a eu lieu le 19 septembre 94 pour la campagne 94/95 et le 25 août 95 pour la campagne 95/96. La trifluraline est apportée et incorporée sur 5 cm juste avant le semis à la dose de 1,2 kg/ha. Le tébutame et le métazachlore sont apportés ensuite aux doses respectives de 3,6 kg/ha et 1,25 kg/ha.



Figure 41 : Vue aérienne du site expérimental de la Bouzule. Parcelle A : 2 ha, suivi 94/95, Parcelle B : 4 ha, suivi 95/96.

## 3 - Les mesures

### a - Dans le sol

Après le semis, des prélèvements réguliers de terre sont effectués au hasard en 6 (campagne 94/95) ou 10 points (campagne 95/96) sur l'ensemble de la surface de la parcelle, de manière à obtenir des échantillons moyens correspondant à 4 niveaux différents (0-5 cm, 5-10 cm, 10-15 cm et 15-20 cm) par date de prélèvement. Juste après le traitement, l'échantillonnage est

réalisé à des dates très proches (8j, 15j, 1 mois), puis de mois en mois, et enfin tous les deux mois.

Les quatre échantillons moyens obtenus sont séchés et broyés très finement pour obtenir des agrégats d'une taille inférieure à 2 mm. 50g de sol sont prélevés pour chacun des 4 échantillons (0-5 cm, 5-10 cm, 10-15 cm, 15-20 cm) et extraits avec 50 ml de méthanol de qualité HPLC. Après une mise en suspension du sol dans le méthanol et une agitation d'une nuit, l'échantillon est centrifugé 30 minutes à 5000 g. Le surnageant est filtré sur sulfate de sodium (de manière à retenir les traces d'eau encore présentes) tandis que le culot est remis en suspension dans une quantité de solvant équivalente et extrait à nouveau selon la procédure décrite. Les 2 surnageants sont réunis puis évaporés à sec au rotovapor. L'extrait sec obtenu est repris dans un volume précis de méthanol de qualité CLHP mais variable en fonction des quantités de résidus présents.

Les extraits ainsi obtenus sont dosés à l'aide d'un chromatographe Varian 3400 équipé d'une colonne capillaire DB5 (30 m, Ø 0,25 mm, film 0,25 µm) et d'un détecteur à ionisation de flamme alcaline (TSD)

#### **b - Dans l'eau de drainage**

Le collecteur du système de drainage de la parcelle étudiée est équipé d'un préleveur automatique Sigma 800. Tous les 3 m<sup>3</sup>, l'appareil prélève 50 ml qui sont stockés dans un flacon en verre. Le cumul de ces échantillons représente donc une valeur moyenne sur une période donnée. Le prélèvement du volume cumulé est effectué régulièrement.

#### **c - Dans les eaux de ruissellement**

Les eaux de ruissellement sont recueillies au niveau d'une mini-parcelle de 18 m<sup>2</sup> située au milieu de la parcelle cultivée en colza (figure 42) et sur laquelle sont effectuées les mesures de teneur en résidus des eaux de drainage. Après chaque phase de ruissellement, survenant seulement après de fortes pluies, le volume récupéré est mesuré et un litre prélevé, pour analyses.

250 ml de chaque échantillon sont traités par extraction liquide-solide sur cartouches C18 Supelco à pH 3. Les produits retenus sur ces dernières sont élués par un volume de 10 ml de méthanol de qualité HPLC. L'extrait ainsi obtenu est évaporé à sec, puis repris dans 1 ml de méthanol de qualité HPLC.

Les échantillons obtenus sont dosés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (Saturn 3-Varian).

Une troisième année de suivi à été effectuée sur la parcelle déjà étudiée en 94/95 (Grébil, 1997). Mais ce travail n'a porté que sur le suivi des résidus dans les eaux de drainage et la dissipation dans le sol, mais pas sur le ruissellement.

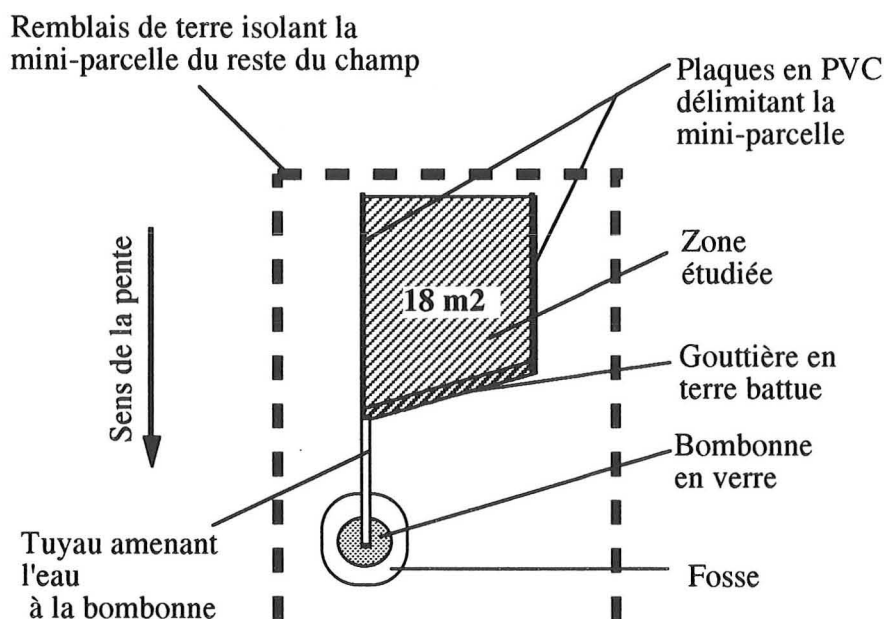


Figure 42 : Schéma de la mini-parcelle utilisée pour le recueil de l'eau de ruissellement

## II - Résultats et discussion

### 1 - Comportement dans le sol

#### a - La persistance

Compte tenu des difficultés d'échantillonnage et donc de la dispersion des valeurs concernant les teneurs en résidus présentes dans le sol (figure 43), l'expression de la persistance en terme de demi-vie est assez délicate.

Le calcul des demi-vies (tableau 4) a été effectué à partir des quantités de produit présentes dans le niveau 0-5 cm en utilisant un modèle de décroissance exponentielle bien que l'ajustement du modèle aux valeurs expérimentales soit mauvais (coefficients de corrélation faibles). La trifluraline est plus persistante que les deux autres molécules quelque soit l'année de suivi. Les demi-vies du tébutame et du métazachlore sont du même ordre (2 mois) Celle de la trifluraline



est entre 4 et 7 mois. La plus grande variabilité observée pour la trifluraline s'explique par sa persistance plus longue, ce qui augmente sa sensibilité aux paramètres climatiques.

**Tableau 4** : Demi-vie des trois matières actives calculée pour les deux campagnes dans le niveau 0-5 cm (valeurs en jours).

Campagne	Trifluraline	Tébutame	Métazachlore
94/95	176	51	65
95/96	136	48	46
96/97	200	60	60

(d'après Grébil, 1997)

#### **b - Le mouvement dans le sol**

Les trois herbicides sont présents essentiellement dans les 5 premiers centimètres du sol, même si de petites quantités sont détectables en profondeur. En effet, quelle que soit la substance, la progression vers les couches plus profondes semble très faible. Ceci reste vrai même pour la trifluraline, bien que sa concentration dans le niveau 5-10 cm soit supérieure à celle des 2 autres produits. Cette teneur plus forte est ici due au fait que cet herbicide est incorporé grossièrement dans les 5 premiers centimètres, avec passage possible dans la couche sous-jacente.

Lors de la campagne 94/95, 120 jours après le semis, les teneurs trouvées en profondeur sont cependant supérieures à celle du niveau 0-5 cm. Ces concentrations élevées en profondeur peuvent s'expliquer par des phénomènes d'érosion et de remaniement de la couche de labour, qui ont été particulièrement importants à la suite de fortes pluies survenues lors d'une période de dégel.

Le dosage des résidus dans les différents niveaux de la couche de labour ne renseigne pas vraiment sur la mobilité des produits. En effet, soit la molécule a effectivement peu migré, soit elle n'a été que partiellement adsorbée au niveau considéré lors de son transfert vers le sous-sol ou les drains. L'appréciation de la mobilité relative de chaque molécule ne peut être perçue que par l'analyse des résidus dans l'eau.

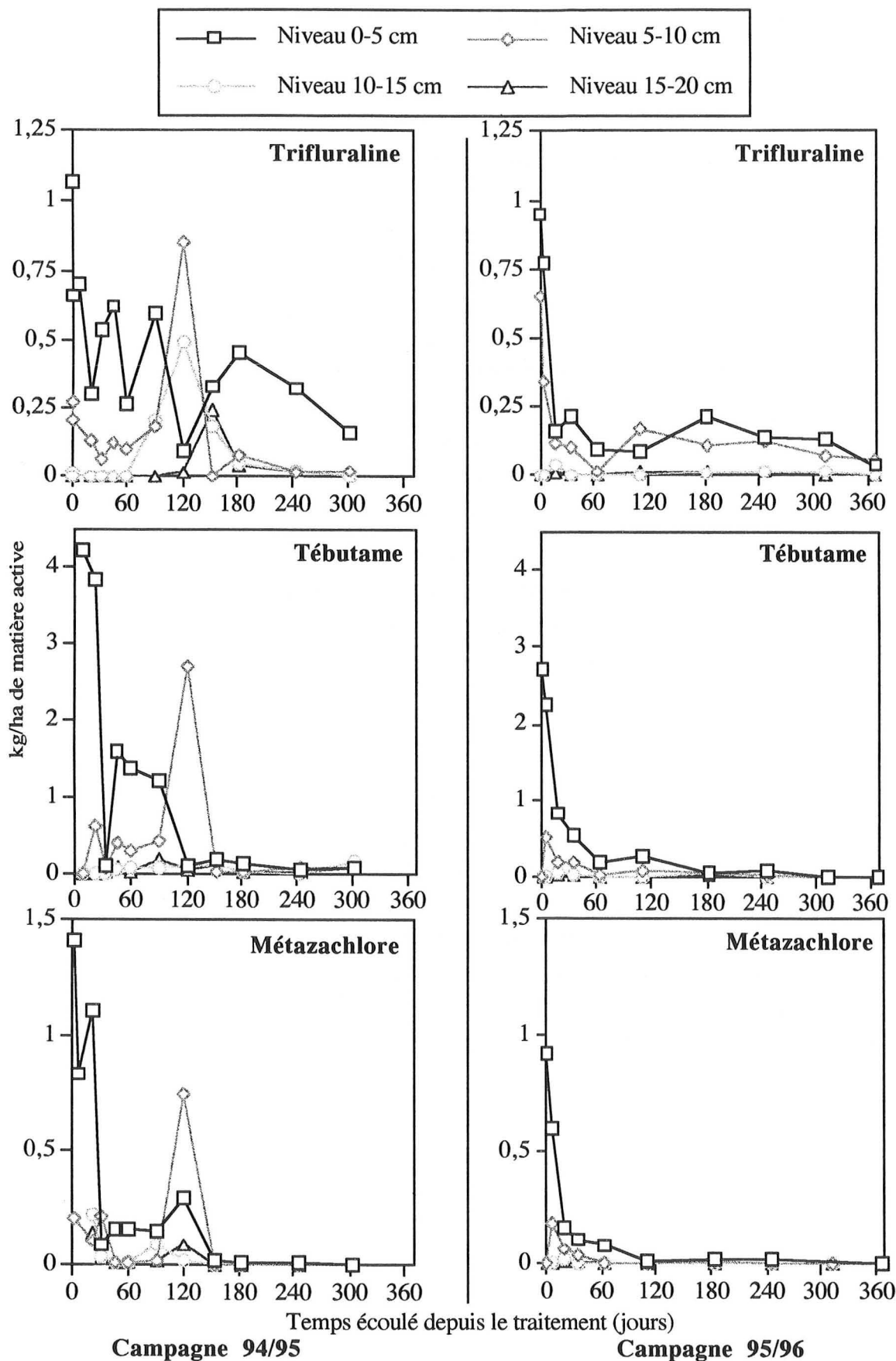


Figure 43 : Evolution des quantités de trifluraline, tébutame et métazachlore dans les différents niveau du sol au cours des campagnes 94/95 et 95/96.

## **2 - Entraînement par l'eau**

### **a - Entraînement par l'eau de drainage**

La pluviométrie lors des deux campagnes a été contrastée avec, lors de la deuxième campagne, une période de sécheresse marquée de janvier à avril 96 : les phases de drainage ont été peu nombreuses cette année là.

Dans l'eau de drainage (tableau 5), la trifluraline n'est détectée qu'une fois à un niveau qualifié de "traces" alors que le métazachlore est présent épisodiquement à des concentrations relativement faibles (de 0,3 à 1,3  $\mu\text{g/l}$ ). Quant au tébutame, il apparaît plus fréquemment et à des teneurs plus élevées (de 14,9 à 35,6  $\mu\text{g/l}$ ) lors de la première campagne (94/95). L'année suivante ce produit n'est détecté qu'une fois sur 7 analyses à une teneur plus faible (1,7  $\mu\text{g/l}$ ). Pour la trifluraline, on remarquera que la seule analyse où elle est détectée correspond à la période où la molécule est également présente dans les percolats issus des microlysismètres et dans le niveau 10-20 cm du sol des colonnes, ce qui tend à montrer qu'il y a une bonne correspondance entre les trois dispositifs.

### **b - Entraînement par l'eau de ruissellement**

L'analyse des eaux de ruissellement recueillies au niveau de la mini-parcelle pour la campagne 94/95 (tableau 6) confirme ces résultats : la trifluraline n'est pas détectée dans les eaux de ruissellement, alors que le tébutame et le métazachlore sont détectés plusieurs fois à des concentrations pouvant atteindre respectivement 389,4 et 3,8  $\mu\text{g/l}$ .

Aucun ruissellement n'a eu lieu lors de la campagne 95/96, aussi bien sur la mini-parcelle que sur l'ensemble du champ.

**Tableau 5** : Résultats des dosages effectués sur les eaux de drainage pour les campagnes 94/95 et 95/96. (valeurs en  $\mu\text{g/l}$ )

<b>Campagne 94/95</b>			
Période de drainage	Trifluraline	Tébutame	Métazachlore
Du 05/12/94 au 12/12/94	0	14,9	0
Du 13/12/94 au 19/12/94	0	18,4	0
Du 19/12/94 au 02/01/95	traces	35,6	0
Du 03/01/95 au 16/01/95	0	26,8	0,3
Du 17/01/95 au 23/01/95	0	traces	0,6
Du 24/01/95 au 03/02/95	0	0	0
Du 04/03/95 au 13/02/95	0	0	0
Du 14/02/95 au 22/02/95	0	0	0
Du 23/02/95 au 28/02/95	0	0	traces
Du 01/02/95 au 09/03/95	0	0	0
Du 10/03/95 au 21/03/95	0	0	0
Du 22/03/95 au 27/03/95	0	0	0
Du 28/03/95 au 03/04/95	0	0	0

<b>Campagne 95/96</b>			
Période de drainage	Trifluraline	Tébutame	Métazachlore
Du 03/10/95 au 09/10/95	0	1,7	0,7
Du 14/10/95 au 20/11/95	0	0	0
Du 26/12/95 au 03/01/96	0	0	0
Du 03/01/96 au 11/01/96	0	0	1,3
Du 11/01/96 au 09/02/96	0	0	0
Du 09/02/96 au 29/02/96	0	0	0

**Tableau 6** : Résultats des dosages effectués sur les eaux de ruissellement pour la campagne 94/95 (Pas d'échantillons pour 95/96). (valeurs en  $\mu\text{g/l}$ )

Date de prélèvement	Trifluraline	Tébutame	Métazachlore
2/01/95	0	0	0
11/01/95	0	389,4	3,8
23/01/95	0	370	1,1
3/02/95	0	0	0,03
21/02/95	0	0	0

### **III - Conclusion**

Cette étude apporte une confirmation des résultats obtenus pour la trifluraline lors des expériences précédentes à l'aide des microlysismètres ou des colonnes de sol, à savoir un très faible entraînement par l'eau malgré une longue persistance du produit dans le sol.

Le métazachlore et surtout le tébutame, qui ont une demi-vie plus courte (environ 2 mois), semblent présenter un potentiel d'entraînement beaucoup plus élevé et donc un risque de pollution du milieu aquatique plus fort, du moins au cours des premières semaines qui suivent le traitement. Des investigations complémentaires paraissent nécessaires pour ces deux produits étant donné le manque de travaux qui leur sont consacrés.



---

## **CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES**

---





---

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

---

Notre étude avait comme objectif l'analyse des processus qui gouvernent le devenir de la trifluraline dans le sol, à savoir : l'adsorption/désorption, la dégradation et le transfert dans le sol et l'eau, ceci afin d'apprécier le risque de contamination du milieu (sol et eau) par ce produit et ses dérivés de dégradation, à court et moyen terme. Pour cela, des expérimentations à différentes échelles complémentaires ont été mises en œuvre :

- étude en conditions contrôlées au laboratoire,
- approche modélisée en colonnes de sol sous conditions naturelles,
- suivi dans le sol et l'eau au niveau de la parcelle agricole. Dans ce cas, le tébutame et le métazachlore, molécules plus récentes, sont alors pris en compte à titre de comparaison, mais aussi dans le cadre d'une démarche exploratoire, étant donné l'absence de travaux sur ces deux herbicides.

Dans le comportement d'un produit, l'adsorption et la désorption jouent un rôle clé. Plus l'adsorption est efficace, plus le produit est soustrait à la dégradation et au transfert à condition que les forces de liaison soient suffisamment énergétiques pour réduire la désorption. Il était donc important que les deux aspects soient étudiés.

Nos travaux ont montré dans un premier temps que le sol utilisé, quoique pauvre en matière organique (1 % de C), pouvait adsorber très fortement la trifluraline puisque le  $K_d$  et le  $K_{oc}$  obtenus ( $K_d$  : 191,  $K_{oc}$  : 19500) sont très élevés par rapport à d'autres pesticides. Ces résultats confirment donc la forte adsorption de la trifluraline déjà signalée dans la littérature.

L'étude de la cinétique du phénomène montre par ailleurs que l'adsorption atteint très vite l'équilibre. En effet, en moins de 10 min. d'agitation, plus de 94% du produit est retenu sur le sol et seulement 13 % des quantités adsorbées ont pu être désorbées après 7 pas successifs de désorption.

Ceci est extrêmement important par rapport aux risques d'entraînement signalés pour beaucoup de produits phytosanitaires à la suite des précipitations qui interviennent dans les jours qui suivent le traitement. Avec la trifluraline nous avons un processus d'adsorption qui est non seulement rapide et très intense mais également peu réversible.

A partir de ces données, on pouvait déjà présumer que la mobilité de la trifluraline, sous forme dissoute, serait extrêmement faible et que sa persistance serait longue en l'absence de

dégradation abiotique. Toutefois cette appréciation devait être vérifiée par des expérimentations plus proches de la réalité.

Ainsi, après traitement sur sol sec, 2 extractions successives à l'eau (145 g de sol, 100 ml d'eau) permettent de recouvrer moins de 1 % de produit quelle que soit sa présentation : technique ou formulé. Ce résultat confirme la très faible disponibilité à l'eau de la trifluraline observée par les isothermes de désorption mais aussi la très faible disponibilité par rapport à un entraînement par l'eau de percolation où les temps de contact eau-herbicide sont courts et où l'équilibre de désorption est peu probable.

La faible disponibilité pour un passage dans la solution du sol, aura également une répercussion sur la biodégradation du produit qui s'en trouve ralentie.

Les résultats obtenus par l'utilisation de 4 modèles expérimentaux différents en vue d'apprécier la biodégradabilité de la trifluraline dans le sol, conduisent à la même conclusion si on se réfère à la demi-vie. En effet, en conditions contrôlées et "favorables" pour l'activité des microorganismes, la demi-vie est de 4 mois. En de plein champ, les valeurs fluctuent entre 4 et 7 mois suivant les conditions climatiques et atteignent 10 mois en microlysismètres ou en colonnes de sol. Par rapport à des herbicides comme l'atrazine, l'isoproturon, le tébutame ou le métazachlore, la trifluraline apparaît comme une molécule peu biodégradable ou peu biodisponible à l'égard de l'activité dégradante des microorganismes.

Cependant, la demi-vie ne constitue pas un bon indicateur des possibilités de dégradation du produit. Suivant le dispositif utilisé, cette valeur recouvre la dégradation plus ou moins partielle de la molécule, mais aussi sa dissipation par lessivage ou par volatilisation. Ainsi la dégradation de la molécule doit être examinée, tant du point de vue dynamique que quantitatif en terme de diversité de métabolites formés au cours du temps et de minéralisation.

En conditions d'incubation, l'utilisation de la trifluraline marquée au  $^{14}\text{C}$  sur le noyau benzénique, partie la plus stable de la molécule, montre que seulement 1,1 % du produit appliqué est minéralisé en 130 jours. Sur cette même période, seulement 8 produits de dégradation sont détectés et, dans ce système fermé qui empêche toute perte, ils ne représentent que 5 % de la dose appliquée au sol dont moins de 30 % sont extractibles à l'eau.

Ainsi, la persistance de la trifluraline s'explique en partie, à la fois par sa forte adsorption et sa faible dégradation. L'autre voie de dissipation qui influe sur la persistance est représentée par le transfert. Plus axé sur la qualité de l'eau, l'aspect lessivage a été examiné à l'aide de microlysismètres, de colonnes de sol ou à l'échelle de la parcelle drainée.

Lorsque la percolation de l'eau est possible, voire même légèrement facilitée, comme c'est le cas pour les expériences en microlysismètres, l'entraînement, mesuré par les quantités retrouvées dans les percolats issus des 5 premiers cm du sol représentent seulement 5,4 % et 8,6 % de la radioactivité appliquée sur une période d'un et deux ans respectivement.

Les résultats obtenus avec les microlysismètres montrent que la trifluraline n'est pratiquement pas entraînée au-delà des 5 premiers centimètres du sol où elle a été appliquée. Seuls les produits de dégradation sont lessivés, en particulier A1, A2 et B et représentent 4,2 % et 0,5 % de la radioactivité appliquée pour respectivement la somme A1 + A2 et B sur une période d'un an. On remarquera qu'au cours du temps, bien que toujours faible, le lessivage s'accroît lorsque les températures sont élevées et les pluies abondantes (conditions favorables à l'activité des microorganismes). Inversement en conditions froides et humides le stock de métabolites dans le sol s'épuise (cas de l'hiver 94/95).

Les observations réalisées à l'aide des colonnes confirment l'absence de trifluraline dans les percolats et lorsqu'on examine son mouvement dans le sol, on observe que sa présence n'est jamais détectée au delà de 20 cm.

A l'échelle de la parcelle, on obtient les mêmes résultats tant pour l'eau de drainage, où elle n'a jamais été détectée, que pour le mouvement dans le sol, où sa présence dans le niveau 5-10 cm est davantage due à la pratique de l'incorporation, ou à un transfert sous forme associée aux particules de sol, lors de sa déstructuration sous l'effet des facteurs climatiques (pluies, gel-dégel), qu'à un transfert sous forme dissoute.

**Il est donc possible de conclure que la trifluraline en tant que matière active présente un risque particulièrement limité de contamination des eaux souterraines.**

Pour les eaux de surface il convient de rester plus nuancé même si la trifluraline, contrairement au métazachlore et surtout au tébutame, n'a pas été détectée au niveau des eaux de ruissellement. En effet, de par la méthodologie d'extraction des échantillons d'eau (en liquide-solide) il n'a été pris en compte que le pesticide à l'état soluble. Or du fait de la très forte adsorption de la molécule, il n'est pas impossible que les particules ou les colloïdes entraînés par érosion renferment des quantités significatives de trifluraline.

Concernant les métabolites on se doit également de rester plus prudent. Le risque est certes limité puisque le total des résidus qui franchissent le profil de sol de 65 centimètres n'est que de 0,4 % sur une période de trois années. Mais l'analyse de leur distribution dans le sol montre que ces composés qui peuvent être entraînés réagissent avec les horizons profonds pour donner les résidus non extractibles, ce qui diminue provisoirement d'autant les quantités entraînées au delà de la couche de labour ou qui atteignent la base des colonnes (65 cm), mais on sait aussi que ces résidus non extractibles sont susceptibles d'être libérés ultérieurement (Damon, 1994). Ainsi, une autre étape dans la connaissance de ce produit serait l'identification des métabolites détectés, en particulier les produits A1 A2 et B qui lessivent de manière préférentielle. Il serait

alors envisageable de suivre ses produits en l'absence de marquage et donc à l'échelle de la parcelle.

Si l'ensemble de nos résultats convergent pour indiquer que la dispersion de la trifluraline et de ses métabolites dans le milieu sous l'action de l'eau et plus particulièrement à l'état dissous n'est que minime par rapport à d'autres produits comme l'atrazine, il convient de s'interroger à la fois sur le rôle du transfert à l'état associée aux colloïdes ou aux particules de sol en relation avec la contamination des eaux de surface, et sur la volatilisation qui semble être un processus majeur dans la dissipation du produit malgré son incorporation au sol. Il conviendrait d'évaluer de manière directe et précise les quantités ainsi dissipées. Cependant, on notera que la trifluraline est photosensible et qu'elle se dégrade rapidement dans l'air (Woodrow *et al.*, 1978).

En conclusion, rappelons que l'utilisation de la trifluraline sur colza semble présenter un risque mineur de pollution de l'environnement malgré les incertitudes qui viennent d'être évoquées.



---

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

---





---

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- BARDSLEY C.E., SAVAGE K.E., WALKER J.C., 1968 : Trifluralin behavior in soil. II Volatilisation as influenced by concentration, time, soil moisture content, and placement. Agronomy Journal 60(1):89-52.
- BARRIUSO E., BAER U., CALVET R., 1992 : Dissolved organic matter and adsorption of dimefuron, atrazine and carbetamide by soils. Journal of Environmental Quality 21:359-367.
- BENOIT P., BARRIUSO E., CALVET R., 1992 : Effet des matières organiques sur la stabilisation des pesticides dans le sol. 22<sup>ème</sup> congrès du GFP 64-72.
- BODE L.E., DAY C.L., GEGHART M.R., GOERING C.E., 1973 : Prediction of trifluralin diffusion coefficients. Weed Science 21(5):485-489.
- BRAUNSCHWEILER H., 1992 : The fate of some pesticides in Finnish cultivated soils. Agric. Sci. Finl. 1:37-55.
- CALDERBANK A., 1989 : The occurrence and significance of bound pesticide residues in soil. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology 108:71-103.
- CALVET R., TERCE M., ARVIEU J.C., 1980 : Mise au point bibliographique. Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. Annales Agronomiques 31(1):33-62, 31(2):125-162, 31(3):239-257, 31(4):385-411, 31(4):413-427.
- CARRINGER R.D., WEBER J.B., MONACO T.J., 1975 : Adsorption-desorption of selected pesticides by organic matter and montmorillonite. Journal of Agricultural and Food Chemistry 23(3):568-572.
- CROSBY D.G., LEITIS E., 1973 : The photodecomposition of trifluralin in water. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 10(4):237-241.
- DEMON M., 1994 : Influence des facteurs climatiques et des constituants du sol sur la dynamique de l'atrazine. Thèse de docteur de l'I.N.P.Lorraine 111 pages.
- DOUSSET S., 1994 : Evaluation des potentialités de lessivage de la terbuthylazine et de l'atrazine dans trois sols de la région centre. Thèse de docteur de l'I.N.P.Lorraine 161 pages.
- DUSEJA D.R., HOLMES E.E., 1978 : Field persistence and movement of trifluralin in two soil types. Soil Science 125(1):41-48.
- FARDEAU J.C., MOREL C., BONIFACE R., 1991 : Cinétiques de transfert des ion phosphate vers la solution du sol : paramètres caractéristiques. Agronomie 11:787-797
- FENDINGER N.J., GLOTFETY F.E., FREEMAN H.P., 1989 : Comparison of two experimental techniques for determining air/water Henry's law constant. Environmental Science and Technology 23(12):1528-1531.
- FRANCIOSO O., BAK E., ROSSI N., SEQUI P., 1992 : Sorption of atrazine and trifluraline in relation to the physio-chemical characteristics of selected soils. The Science of the Total Environment 123/124:503-512.

- GOLAB T., ALTHAUS W.A., WOOTEN H.L., 1979 : Fate of  $^{14}\text{C}$ -Trifluralin in soil. Journal of Agricultural and Food Chemistry 27:163-179.
- GOLAB T., OCCOLOWITZ J.L., 1979 : Soil degradation of trifluralin : mass spectrometry of products and potential products. Biomedical Mass Spectrometry 6(1):1-9.
- GOLFETY F.E., TAYLOR A.W., TURNER B.C. ZOLLER W.H., 1984 : Volatilization of surface applied pesticides from fallow soil. Journal of Agricultural and Food Chemistry 32:638-643.
- GRAHAM R.C., ULERY A.L., NEAL H., TESO R.R., 1992 : Herbicide residue distribution in relation to soil morphology in two California vertisol. Soil Science 153(2):115-121.
- GREBIL G., 1997 : Comportement du tébutame dans le sol et l'eau. DEA de Sciences Agronomiques de l'I.N.P.Lorraine 30 pages.
- GROVER R.; KERR L.A., BROWREN K.E., KHAN S.U., 1988 : Airborne residues of triallate and trifluralin in Saskatchewan. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 40:683-688.
- HARPER L.A., WHITE A.W., BRUCE R.R., THOMAS A.W., LEONARD R.A., 1976 : Soil and microclimate effects on trifluralin volatilisation. Journal of Environmental Quality 5(3):236-242.
- HARVEY R.G., 1974 : Soil adsorption and volatility of dinitroaniline herbicides. Weed Science 22(2):120-124.
- HOLLINGSWORTH E.B., 1980 : Volatility of trifluralin from field soil. Weed Science 28(2):224-228.
- HOLLIST R.L., FOY C.L., 1971 : Trifluralin interaction with soil constituents Weed Science 19:11-16.
- JACQUES G.L., HARVEY R.G., 1979 : Adsorption and diffusion of dinitroaniline herbicides in soils. Weed Science 27(4):450-455.
- JAMET P., THOISY J.C., LAREDO C., 1985 : Etude et modélisation de la cinétique d'adsorption des pesticides dans le sol. Comportement et effet secondaires des pesticides dans le sol. Les colloques INRA 31:135-146.
- JOLLEY A.V., JOHNSTONE P.K., BOS J.A., 1990 : Trifluraline persistence in soil : a review of field studies. Proceeding of the 9th Australian weeds conference - Adelaide-South Australia 5-10 août 1990:299-308.
- JOUANY J.M., DABENE E., 1994 : Classement des substances actives phytosanitaires en vue de la surveillance de la qualité des eaux à l'échelle nationale. Groupe de travail "Listes prioritaires" du Comité de Liaison. CORPEN, 48 pages.
- KHAN S.U., 1973 : Interaction of humic acid with chlorinated phenoxyacetic and benzoic acids. Environmental letters 4(2),141-148.
- KOREN E., 1972 : Leaching of trifluralin and oryzalin in soil with three surfactants. Weed Science 20(3):230-232.
- LEITIS E., CROSBY D.G., 1974 : Photodecomposition of trifluralin. Journal of Agricultural and Food Chemistry 22:842-848.
- LEONARD R.A., LANGDALE G.W., FLEMING W.G., 1979 : Herbicide runoff from upland piedmont watersheds - Data in implication for modeling pesticide. Journal of Environmental Quality 8(2):223-229.
- MALTERRE F., GREBIL G., PIERRE J-G., SCHIAVON M., 1997 : Trifluralin behavior in soil : a microlysimeter study. Chemosphere 34(2), 447-454.

- MARGILIES L., STERN T., RUBIN B., RUZO L.O., 1992. Photostabilisation of trifluralin on a clay matrix. Journal of Agricultural and Food Chemistry 40:152-155.
- MOILLERON R., 1996 : Rétention d'herbicides par les sols. Influence de la matière organique et de la température. Thèse de docteur de l'Université de Franche-Comté 193 pages.
- MOSTAFA I.Y., ZAYED S.M.A.D., ADAM Y.M., ATTABY H.S.H., 1982 : Investigation on trifluralin binding to soil and possible uptake of bound residues by plants. J. Environ. Health. B17(3):265-275.
- MOYER J.R., 1979 : Soil organic matter, moisture and temperature : effect on wild oats control with trifluralin. Can. J. Plant Sci. 59:763-768.
- NASH R.G., GISH T.J., 1989 : Halogenated pesticide volatilization and dissipation from soil under controlled conditions. Chemosphere 18(11/12):2353-2362.
- NASSETA M., REMEDI M.V., ROSSI R.H., 1991 : effect of surfactants on the solubility of herbicides. Journal of Agricultural and Food Chemistry 39:1175-1178
- NATION B.K., HALLBERG G.R., 1992 : Pesticides in Iowa precipitations Journal of Environmental Quality 21(3):486-492
- PERRIN-GANIER C., 1995 : Dispersion et transformation de l'isoproturon dans le sol et l'eau. Thèse de docteur de l'I.N.P.Lorraine 155 pages.
- PERRIN-GANIER C., MALTERRE F., SCHIAVON M., 1997 : A combustion method for quantitative determination of <sup>14</sup>C-bound residues in soil. Soumis à publication dans COST 66 collective book : Research Methods to assess the environmental fate of pesticides. Cornejo J. & Jamet P. Eds.
- PETER C.J., WEBER J.B., 1985 : Adsorption and efficacy of trifluralin and butralin as influenced by soil properties. Weed Science 33:861-867.
- PROBST G.W., GOLAB T., HERBERG R.J., HOLZER F.J., PARKAS J., VAN DER SCHANS C., TEPE J.B., 1967 : Fate of trifluralin in soils and plants. Journal of Agricultural and Food Chemistry 15(4):592-599.
- RAHMAN A., 1973 : Effects of temperature and soil type on the phytotoxicity of trifluralin. Weed Res. 13:267-272.
- SATO Y. 1992 : Degradation of trifluralin by bacteria isolated from soil. Weed Research Japan 37(3):213-219.
- SATO Y., SATO M., SUZUKI T., 1990a : Degradation of pendimethalin by bacteria isolated from soil. Weed Research Japan 35(1):61-67.
- SATO Y., SATO M., SUZUKI T., 1990b : Degradation of four herbicides by bacteria degrading pendimethalin. Weed Research Japan 35(1):68-73.
- SAVAGE K.E., BARRENTINE W.L., 1969 : Trifluralin persistence as affected by depth of soil incorporation. Weed Science 17(3):349-352.
- SCHIAVON M., 1980 : Contribution à l'étude du mouvement et de la dégradation de l'atrazine dans deux types de sols agricoles drainés. Interaction matière organique - herbicide. Thèse d'état de l'INPL-ENSAIA 193 pages.
- SCHIAVON M., BARRIUOSO E., PORTAL J-M., ANDREUX F., BASTIDE J., COSTE C., MILLET A., 1990 : Etude du devenir de deux substances organiques utilisées dans les sols, l'une massivement (l'atrazine) et l'autre à l'état trace (le metsulfuron-méthyl), à l'aide de molécules marquées au <sup>14</sup>C. Rapport SRETIE/MERE 7219, Opération 237018740131. 75 pages.



SMITH A.E., MUIR D.C.G., 1984 : Determination of extractable and non extractable radioactivity from small field plots 45 and 95 weeks after treatment with <sup>14</sup>C-Dicamba, (2,4-Dichloro <sup>14</sup>C-phenoxy) acetic Acid; <sup>14</sup>C-Triallate and <sup>14</sup>C-Trifluralin. Journal of Agricultural and Food Chemistry 32:588-593.

SMITH D.T., WIESE A.F., 1973 : Delayed incorporation of trifluralin and nitratin. Weed Science 21(3):163-165.

SNEGAROFF J., 1979 : Résidus de produits agropharmaceutiques en cases lysimétriques sur sol sableux humifère des landes. Phytiatrie-phytopharmacie 28:123-132.

SODERQUIST C.J., CROSBY D.G., MOILANEN K.W., SEIBER J.N., WOODROW J.E., 1975 : Occurrence of trifluralin and its photoproducts in air. Journal of Agricultural and Food Chemistry 23:304-309.

STRACHAN S.D., HESS F.D., 1982 : Dinitroaniline herbicides adsorb to glass. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 30, 389-391.

STUDER R., WOLFENSBERGER U., 1992 : Biodiesel : bilan énergétique et bilan CO<sub>2</sub> d'un carburant d'origine agricole. Revue Suisse Agricole 24(1):39-43.

The Agrochemicals Handbook, 1994. Third edition, update 5, january 1994. The Royal Society of Chemistry.

WHEELER W.B., STRATTON G.D., TWILLEY R.R., OU L-T., CARLSON D.A., DAVIDSON J.M., 1979 : Trifluralin degradation and binding in soil. Journal of Agricultural and Food Chemistry 27:702-705.

WOODROW J.E., CROSBY D.G., MAST T., MOILANEN K.W., SEIBER J.E. 1978 : Rate of transformation of trifluralin and parathion vapor in air. Journal of Agricultural and Food Chemistry 26(6):1312-1316.

WOODROW J.E., SEIBER J.E., 1991 : Two chamber method for the determination of pesticide flux from contaminated soil and water. Chemosphere 23(3):291-304.

WRIGHT W.L., WARREN G.F., 1965 : Photochemical decomposition of trifluralin. Weeds 13:329-331.

ZEYER J., KEARNEY P.C., 1983 : Microbial dealkylation of trifluralin in pure culture. Pesticide Biochemistry and physiology 20:10-18.

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1 :</b> Equation du modèle hyperbolique décrivant la cinétique d'adsorption d'un pesticide sur le sol.	12
<b>Figure 2 :</b> Modèles de cinétique d'adsorption d'un pesticide sur le sol à deux ou trois compartiments.	12
<b>Figure 3 :</b> Principales caractéristiques physico-chimiques de la trifluraline.	13
<b>Figure 4 :</b> Schéma de dégradation de la trifluraline proposé par Golab <i>et al.</i> (1979).	18
<b>Figure 5 :</b> Evolution des quantités de trifluraline restant en solution en fonction du temps d'agitation pour les deux concentrations de départ.	28
<b>Figure 6 :</b> Evolution des concentrations de trifluraline dans le matériau terreux en fonction de la racine carrée du temps d'agitation (exprimé en minutes).	29
<b>Figure 7 :</b> Isotherme d'adsorption de la trifluraline (20°C). Modèle de Freundlich.	30
<b>Figure 8 :</b> Isothermes de désorption de la trifluraline à 20°C.	32
<b>Figure 9 :</b> Minéralisation cumulée du carbone organique du sol lors de l'incubation.	36
<b>Figure 10 :</b> Minéralisation cumulée de la <sup>14</sup> C-trifluraline au cours de l'incubation.	37
<b>Figure 11 :</b> Evolution des quantités de résidus de trifluraline extraits à l'eau lors de l'incubation et part de la matière active dans chacun des extraits.	38
<b>Figure 12 :</b> Evolution des quantités de résidus extractibles au cours de l'incubation et comparaison des deux protocoles d'extraction.	39
<b>Figure 13 :</b> Chromatogramme caractéristique d'un extrait méthanolique obtenu après 60 jours d'incubation.	40
<b>Figure 14 :</b> Evolution des produits de dégradation de la trifluraline lors de l'incubation.	41
<b>Figure 15 :</b> Evolution des quantités de résidus non extractibles de la trifluraline lors de l'incubation en fonction du protocole d'extraction.	42
<b>Figure 16 :</b> Evolution des quantités de radioactivité non retrouvées lors de l'incubation.	43
<b>Figure 17 :</b> Schéma et photographie de microlysismètres.	48
<b>Figure 18 :</b> Procédure d'extraction et de concentration des résidus dans le sol en vue de l'analyse.	50
<b>Figure 19 :</b> Procédure d'extraction et de concentration des résidus dans l'eau en vue de l'analyse	52
<b>Figure 20 :</b> Evolution des résidus extractibles à l'eau lors de la première expérimentation en microlysismètres.	55
<b>Figure 21 :</b> Evolution des résidus extractibles au méthanol lors de la première expérimentation en microlysismètres.	56



<b>Figure 22</b> : Chromatogramme caractéristique des échantillons de sol des microlysimètres.	57
<b>Figure 23</b> : Evolution des produits de dégradation de la trifluraline lors de la première expérimentation en microlysimètres.	58
<b>Figure 24</b> : Evolution des résidus non-extractibles lors de la première expérimentation en microlysimètres.	58
<b>Figure 25</b> : Cumul des résidus lessivés des microlysimètres selon les modalités.	59
<b>Figure 26</b> : Exemples de chromatogrammes d'analyse des percolats.	61
<b>Figure 27</b> : Quantités cumulées de radioactivité lessivée à partir des microlysimètres en fonction de la nature des produits.	62
<b>Figure 28</b> : Chromatogrammes des extraits regroupés issus des percolats des microlysimètres.	63
<b>Figure 29</b> : Quantités lessivées à partir des microlysimètres et précipitations correspondantes lors de la première expérimentation.	64
<b>Figure 30</b> : Variation de l'intensité du lessivage en fonction du temps écoulé depuis le traitement pour les deux expériences.	65
<b>Figure 31</b> : Dissipation de la radioactivité appliquée lors de la première expérimentation.	66
<b>Figure 32</b> : Procédure d'extraction et de concentration des résidus en vue de l'analyse	73
<b>Figure 33</b> : Evolution des quantités de produits de dégradation dans le niveau 0-5 cm des colonnes de sol.	76
<b>Figure 34</b> : Répartition des résidus dans le profil de sol en fonction du temps.	74
<b>Figure 35</b> : Répartition de la trifluraline et de ses produits de dégradation dans le profil de sol en fonction du temps.	78
<b>Figure 36</b> : Cumul des quantités de résidus lessivés des colonnes de sol.	79
<b>Figure 37</b> : Evolution de la concentration en résidus des percolats en fonction du temps.	80
<b>Figure 38</b> : Evolution des quantités de résidus ayant quitté la couche de labour.	81
<b>Figure 39</b> : Principales caractéristiques physico-chimiques du tébutame.	86
<b>Figure 40</b> : Principales caractéristiques physico-chimiques du métazachlore.	86
<b>Figure 41</b> : Vue aérienne du site expérimental de la bouzule.	87
<b>Figure 42</b> : Schéma de la mini-parcelle utilisée pour le recueil de l'eau de ruissellement.	89
<b>Figure 43</b> : Evolution des quantités de trifluraline, tébutame et métazachlore dans les différents niveaux du sol au cours des campagnes 94/95 et 95/96.	91

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 1</b> : Caractéristiques physico-chimiques de l'horizon 0-20 cm du sol utilisé pour l'ensemble des études présentées.	25
<b>Tableau 2</b> : Comparaison des résultats obtenus avec les produits technique et formulé lors de la deuxième expérimentation en microlysimètres.	55
<b>Tableau 3</b> : Comparaison des résidus extraits des 5 premiers centimètres des colonnes de sol et des microlysimètres.	75
<b>Tableau 4</b> : Demi-vie des trois matières actives calculée pour les deux campagnes dans le niveau 0-5 cm.	90
<b>Tableau 5</b> : Résultats des dosages effectués sur les eaux de drainage pour les campagnes 94/95 et 95/96.	93
<b>Tableau 6</b> : Résultats des dosages effectués sur les eaux de ruissellement pour la campagne 94/95 (Pas d'échantillons pour 95/96).	93



**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE  
DE LORRAINE**

o o o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur COSTE Camille, Professeur, Université de Perpignan,  
Monsieur SOULAS Guy, Directeur de Recherches, INRA Dijon.**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Monsieur MALTERRE Frédéric**

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Impact sur l'environnement d'un herbicide du colza d'hiver : la  
trifluraline".**

en vue de l'obtention du titre de :

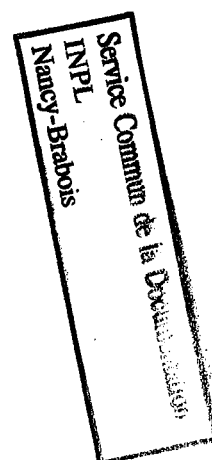
**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

Spécialité : **"SCIENCES AGRONOMIQUES"**

Fait à Vandoeuvre le, 13 Novembre 1997

Le Président de l'INPL.,

  
J. HARDY



NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 5 4 5 0 1  
VANDŒUVRE CEDEX





## RESUME

### IMPACT SUR L'ENVIRONNEMENT D'UN HERBICIDE DU COLZA D'HIVER : LA TRIFLURALINE

Le développement de la culture du colza implique un usage accru de la trifluraline, principal herbicide de cette culture en France. Cette molécule figurant sur les listes de pesticides à surveiller pour ce qui concerne la qualité des eaux, il convenait de préciser son risque d'entraînement depuis le sol vers l'eau par des expérimentations à différentes échelles complémentaires.

Les caractéristiques de l'adsorption du produit sur le sol ont été déterminées à l'aide d'expérimentations en batch, la dégradation a été suivie à la fois en conditions contrôlées lors d'incubation et sous conditions naturelles par la mise en place de microlysismètres et de colonnes de sol. Ces deux derniers dispositifs ont permis d'évaluer l'influence des conditions climatiques sur le lessivage de la molécule mère, mais aussi de ses résidus de dégradation. Enfin, un suivi à l'échelle de la parcelle agricole, a permis de valider les expérimentations précédentes et de comparer la trifluraline à deux autres herbicides du colza : le tébutame et le métazachlore.

Les résultats montrent que l'adsorption de la trifluraline sur le sol est très rapide, intense ( $K_{oc}=19500$ ) et difficilement réversible. Sa dégradation, en conditions contrôlées ou naturelles est lente et conduit à la formation de 8 résidus de dégradation. Ces derniers sont entraînés de façon préférentielle, mais, étant produits en faibles quantités et réagissant avec les horizons profonds du sol, leur entraînement au delà de 20 cm représente moins de 1% de la dose appliquée. L'étude de plein champ confirme ces tendances, la trifluraline n'étant jamais détectée dans les eaux de drainage ou de ruissellement, malgré une demi-vie dans le sol de plus de 4 mois. En revanche, le tébutame et le métazachlore sont entraînés par les eaux de drainage et de ruissellement où leurs concentrations peuvent atteindre respectivement 389 et  $3,8 \mu\text{g.l}^{-1}$ .

S'il est possible de conclure que le risque de contamination des eaux par la trifluraline est très faible, voire même nul, des compléments d'études s'avèrent nécessaires pour le tébutame et le métazachlore, pour lesquels très peu d'informations sont disponibles.

Mots clés : trifluraline, sol, eau, dégradation, transfert, tébutame, métazachlore, colza.

## ABSTRACT

### ENVIRONMENTAL IMPACT OF AN OILSEED RAPE HERBICIDE : TRIFLURALIN

The increase of oilseed-rape farming involves a more intensive use of trifluralin, the most widely used herbicide on this crop in France. Because this product appears on the lists of pesticides to be monitored as far as water quality is concerned, it was necessary to determine the risk of trifluralin transfer from soil to water by experiments at various scales.

Adsorption of the product on soil was determined by batch experiments, its degradation has been followed under controlled conditions in incubators and under outdoor conditions in microlysimeters and soil columns. These two last setups allowed to estimate the influence of climatic conditions on the leaching of the parent product but also on its degradation residues. A field scale monitoring made possible to validate previous experiments and to compare trifluralin behavior with two other oilseed-rape herbicides : tebutam and metazachlore.

The results showed that trifluralin adsorption was very rapid, strong ( $K_{oc}=19500$ ) and hardly reversible. Degradation under controlled or outdoor condition was slow and led to the formation of 8 degradation products. Those products are leaching preferentially but, been produced in small amounts and interacting with deeper soil horizon, their migration under the tillage level is less than 1 % of the applied amounts. Field experiment confirmed those results, no trifluralin been detected in drainage or runoff waters whereas its half life was over 4 months. Tebutam and metazachlor were carried away by drainage and runoff waters. Their concentration was up to 389 and  $3.8 \mu\text{g.l}^{-1}$  respectively.

It is possible to conclude that the risk of water contamination by trifluralin is low or nil, but further experiments are needed on tebutam and metazachlor on which few data are available nowadays.

Key words : trifluralin, soil, water, degradation, transfer, tebutam, metazachlore, oilseed rape.