



## 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>

M 2223 REVUE 1/98

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-les-Nancy

Institut National de la  
Recherche Agronomique  
Département de Recherches sur les Systèmes  
Agraires et le Développement  
Unité Versailles / Dijon / Mirecourt  
Station de Mirecourt, Domaine du Joly  
88500 Mirecourt

## 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

**Laurence HEYDEL**

## **Diagnostic et maîtrise des contaminations des eaux souterraines par les résidus d'atrazine.**

soutenue publiquement le 4 mai 1998

devant le jury composé de :

M **BABUT**, Ingénieur à l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse (Metz)  
O **BANTON**, Professeur d'Hydrogéologie à l'Université du Québec, INRS-Eau (Canada)  
JP **DEFFONTAINES**, Directeur de Recherche à l'INRA (Versailles)  
M **BENOIT**, Chargé de Recherche à l'INRA (Mirecourt)  
P **RAVANEL**, Maître de Conférences à l'Université J. Fourier (Grenoble)  
B **REAL**, Ingénieur à l'ITCF d'Estrees-Mons  
M **SCHIAVON**, Professeur à l'INPL-ENSAIA (Nancy)



## *Avant-propos*

*En ce jour où ce travail touche à sa fin, je ne peux m'empêcher de passer en revue les nombreux moments forts de la réalisation de cet ouvrage ainsi que l'ensemble des personnes qui m'ont apporté leur aide. Aussi, c'est avec plaisir que je tiens à remercier :*

*Michel Schiavon, directeur de thèse attentif et toujours disponible malgré ses nombreuses responsabilités.*

*Marc Benoît, initiateur de ce travail et source intarissable d'idées.*

*Pour leur participation motivée ainsi que leur accueil :*

*Le personnel du domaine du Joly (INRA) et tout particulièrement Marie-Noëlle Anfrie (à la cartographie), Jean -Emmanuel Etienne (au champ), Damien Foissy (au champ et à l'informatique), Catherine Mignolet (aux statistiques et à la relecture), Corine Poinot (à la bibliographie) et Jean-Marie trommenschlager (à l'informatique et aux statistiques).*

*Toutes les personnes du laboratoire Sols et Environnement de l'ENSAIA avec plus spécialement Marion Bellot (à la combustion), Richard Cherrier (à l'extraction), Louis Florentin (à la pédologie), Bernard Colin (à la pelle mécanique), Salem Hayar (à l'HPLC), Nicole Jolain (à la bibliographie) et Eric Lichtfouse (à la traduction).*

*Au CNRS-Centre de Pédologie Biologique avec Jean-Marie Portal, Bernadette Gérard et Thérèse Orel.*

*Le personnel du laboratoire de Sciences Animales de l'ENSAIA et tout particulièrement Michel Marie.*

*Les agriculteurs des plateaux du Haut-Saintois ainsi que les techniciens et ingénieurs des organismes professionnels agricoles.*

*Pour leur financement :*

*L'Agence de l'Eau Rhin-Meuse représentée par Marc Babut dont l'esprit critique fut d'une grande utilité.*

*L'Institut National de la Recherche Agronomique.*

*Pour leur conseil, lors des comités de pilotage : Messieurs M. Babut, R. Bélamie, M. Benoît, R. Calvet, B. Réal et M. Schiavon.*

*J'ai soin de ne pas oublier dans mes remerciements Christelle, Matthieu et Dominique pour leur amitié et leur relecture, Catherine, Damien, Julien et Etienne pour leur hospitalité, ainsi que Philippe et Ambroise pour leur patience.*

*Enfin, pour avoir accepté de porter leur caution à ce travail, je voudrais remercier l'ensemble des membres du jury : Messieurs M. Babut, O. Banton, M. Benoît, J.P. Deffontaines, P. Ravanel, B. Réal et M. Schiavon.*

*A tous merci.*

*P.S. Je tiens également à remercier tous ceux qui prendront le temps de lire cet ouvrage.*



## **Sommaire**



## Sommaire

<b>I. INTRODUCTION GÉNÉRALE</b>	<b>1</b>
<b>II. D'UNE QUESTION A UN TERRAIN DE RECHERCHE EXPLOITE PAR DES AGRICULTEURS.</b>	<b>5</b>
<b>A. Une question de recherche à l'échelle des bassins d'alimentation</b>	<b>5</b>
1. Le problème de recherche	5
2. Les hypothèses de recherche	7
3. Les choix méthodologiques	8
<b>B. Présentation du milieu : un territoire agricole situé en milieu karstique isolé</b>	<b>8</b>
1. Deux plateaux karstiques réservoirs d'eau	8
2. Pratiques agricoles et entrées d'atrazine	9
a) Occupation des sols	10
(1) Méthode d'investigation	10
(2) Evolution de l'occupation des sols depuis 1955	13
b) Apports de produits phytosanitaires	14
(1) Méthode d'investigation	14
(2) Evolution des produits et quantités utilisés	15
(3) Conclusions	18
<b>C. Transferts d'eau dans les bassins d'alimentation</b>	<b>18</b>
1. Géologie	18
a) Géologie régionale	18
b) Géologie locale	19
2. Hydrogéologie	20
a) Aspects régionaux	20
b) Les plateaux du Haut-Saintois	20
c) Représentativité des plateaux du Haut-Saintois	21
3. Couverture pédologique	22
a) Atlas des sols de Lorraine	22
b) Carte des bassins	22
4. Contexte climatique	25
5. Conclusions	26
<b>D. Potentialités de modification des apports de produits phytosanitaires</b>	<b>27</b>
1. Méthode d'investigation	27
2. Possibilité d'évolution des pratiques	28
a) Les pratiques actuelles	28
(1) Le groupe des novateurs (quatre agriculteurs)	28
(2) Le groupe des suiveurs (treize agriculteurs)	28
(3) Réflexions communes aux deux groupes	29
b) Attitude face à la pollution	29
c) Vers de nouvelles pratiques	30
d) Et les techniciens, qu'en pensent-ils?	30
3. Conclusions : Des changements de pratiques envisageables	31
<b>E. Conclusion de la première partie</b>	<b>32</b>
<b>III. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE : DEVENIR DE L'ATRAZINE APRES SON APPLICATION AU CHAMP</b>	<b>33</b>
<b>A. L'immobilisation de l'atrazine et de ses produits de dégradation</b>	<b>33</b>
1. Description mathématique et modèles	33
a) Cinétique d'adsorption	33
b) Isothermes d'adsorption	34
2. Propriétés de l'atrazine	34
3. Propriétés de l'adsorbant	35
a) Matière organique des sols	35
(1) Teneur en matière organique	35
(2) Nature de la matière organique	36



b) Nature minéralogique des argiles	36
(1) Rôle de la teneur en argile dans l'adsorption	36
(2) Importance de la nature des argiles	37
c) Oxydes et hydroxydes (métaux)	37
d) Conclusions	37
4. Propriétés du milieu	38
a) Température	38
b) Teneur en eau du sol	38
c) pH	38
d) Teneur en matière organique dissoute	39
e) Structure du sol	39
5. Conclusions	39
<b>B. Désorption et formation de résidus non extractibles</b>	<b>40</b>
1. Définitions	40
2. Modèles de désorption	40
3. Quantification des résidus non-extractibles	41
4. Nature des résidus non-extractibles	41
5. Localisation des résidus non-extractibles	42
6. Stabilité des résidus non-extractibles	42
7. Conclusions	42
<b>C. Dégradation de l'atrazine</b>	<b>43</b>
1. Dégradation abiotique	43
2. Dégradation biologique	44
3. Minéralisation	44
4. Cinétique de dégradation	44
a) Description mathématique et modèles	44
b) Influence de la température et de l'humidité	45
c) Influence des propriétés du sol	45
5. Notion de persistance	46
6. Conclusions	47
<b>D. Transfert des résidus d'atrazine</b>	<b>47</b>
1. Définitions	47
2. Méthodes de suivi de la contamination des eaux	48
a) A l'échelle de la parcelle	48
(1) Utilisation et installation	48
(2) Représentativité des échantillons	49
(a) Origine	49
(b) Composition	50
(3) Conclusions	51
b) A l'échelle du bassin d'alimentation	51
(1) Les différentes méthodes de mesure d'un flux de polluant et d'estimation du risque lié au dépassement d'une concentration	51
(2) Précision des méthodes	51
3. Contamination des eaux	51
4. Facteurs influençant les mouvements des résidus	52
a) par ruissellement	52
b) par lessivage	52
5. Conclusions	53
<b>E. Conclusion de la synthèse bibliographique</b>	<b>54</b>
<b>IV. SPATIALISATION DE L'IMMOBILISATION ET DE LA DEGRADATION DE L'ATRAZINE DANS LES SOLS DES PLATEAUX DU HAUT-SAINTOIS</b>	<b>55</b>
<b>A. Immobilisation de l'atrazine</b>	<b>55</b>
1. Matériel et méthodes	55
a) Sols étudiés	55
b) Cinétique d'adsorption	56
c) Isotherme d'adsorption	57

d) Isotherme de désorption	57
e) Modélisation des cinétiques et isothermes	57
2. Résultats et discussion	58
a) Cinétique d'adsorption	58
b) Isothermes d'adsorption	62
c) Isothermes de désorption	64
3. Conclusions	66
<b>B. Composition des sols et immobilisation</b>	<b>66</b>
1. Matériel et méthodes	67
a) Identification minéralogique : étude de la fraction argileuse	67
b) Nature de la matière organique	67
(1) Fractionnement physique	67
(2) Extraction des composés humiques	67
(3) Dosage du carbone et de l'azote des fractions organiques	68
c) Traitement statistique	68
2. Résultats et discussion	68
a) Composition des sols	68
b) Analyse en Composantes Principales Centrées Réduites (ACPR)	69
(1) ACPCR sans tenir compte de la composition des fractions argileuse et organique	69
(2) ACPCR sur la composition des fractions argileuse et organique	73
3. Conclusions	75
<b>C. Dégradation de l'atrazine</b>	<b>75</b>
1. Matériel et méthodes	75
a) Sols étudiés	75
b) Mise en place de l'incubation	77
c) Suivi de la minéralisation du carbone organique des sols et de l'atrazine	77
d) Dosage des résidus dans le sol	77
(1) Résidus extractibles	77
(2) Résidus non-extraits	79
(3) Localisation des résidus non-extraits au sein de la matière organique des sols	79
2. Résultats et discussion	79
a) Cinétique de minéralisation	79
(1) Minéralisation du carbone organique	79
(2) Minéralisation du <sup>14</sup> C de l'atrazine marquée sur le cycle	82
b) Disponibilité des résidus dans le sol	84
(1) Extractibilité des résidus	84
(a) Extraits aqueux	84
(b) Extraits méthanoliques	85
(2) Composition des extraits	86
(3) Résidus non-extractibles	88
(a) cinétique de l'immobilisation des résidus d'atrazine	88
(b) Localisation des résidus non-extractibles	90
c) Persistance et rémanence	90
3. Conclusions	92
<b>D. Conclusion sur le comportement de l'atrazine dans les sols des plateaux du Haut-Saintois.</b>	<b>93</b>
<b>V. CONTAMINATION PAR L'ATRAZINE ET SES METABOLITES DES EAUX SOUTERRAINES DES PLATEAUX DU HAUT-SAINTOIS.</b>	<b>95</b>
<b>A. Fonctionnement hydrodynamique des bassins</b>	<b>95</b>
1. Le bassin des sources de Grimonviller (V19, V20 et V21)	95
2. Le bassin de la source "Morley" (V6)	97
3. Le bassin de la source "Rognot l'huillier" (V5)	98
4. Conclusions	99
<b>B. Contamination par les résidus d'atrazine</b>	<b>99</b>
1. Matériel et méthodes	99
a) Prélèvement des échantillons d'eau	99
b) Techniques analytiques	100

2. Résultats et discussion	100
a) Concentration en résidus des eaux	100
(1) L'atrazine	101
(2) La dé-éthyl-atrazine	102
b) Variations de l'indice DAR`	103
c) Flux de résidus	105
d) Variation et conditions de milieu	106
e) Estimation du risque de dépassement d'une concentration	108
<b>C. Conclusion sur la contamination par l'atrazine des eaux souterraines des plateaux du Haut-Santois : Une nécessaire évolution des pratiques agricoles</b>	<b>110</b>
<b>VI. DESHERBAGE DU MAÏS : DE L'INTERET D'UTILISER DES TRAITEMENTS ALTERNATIFS.</b>	<b>113</b>
<b>A. Matériel et méthodes</b>	<b>114</b>
1. Caractéristiques et équipement du site d'expérimentation	114
2. Conduite agronomique	115
3. Prélèvement de la solution du sol et techniques analytiques	116
a) Installation des bougies poreuses	116
b) Prélèvement de la solution du sol par les bougies poreuses	117
c) Conservation et analyse des échantillons	117
4. Rendement et adventices	117
5. Estimation des charges	117
6. Traitement statistique	118
<b>B. Résultats et discussion</b>	<b>118</b>
1. Concentrations en résidus d'atrazine des eaux du sol	118
a) Evolution des concentrations en résidus d'atrazine au cours des trois années	118
b) Comparaison des teneurs en résidus des eaux prélevées à 40 et 80 cm de profondeur.	121
c) Comparaison des teneurs en résidus selon la technique de désherbage	121
2. Rendement	123
3. Adventices	124
4. Charges	128
<b>C. Conclusions</b>	<b>130</b>
<b>VII. CONCLUSION GÉNÉRALE</b>	<b>131</b>
<b>VIII. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>135</b>
<b>IX. ANNEXES :</b>	<b>143</b>
1. : Esquisse structurale de la région des plateaux du Haut-Santois	143
2. : Carte géologique détaillée des plateaux du Haut-Santois	143
3. : Echelle Lithostratigraphique	144
4. : Les sols des plateaux du Haut-Santois	145
5. : Perception des pratiques de traitement phytosanitaire du maïs et de leurs possibilités d'évolution par les agriculteurs exploitant les plateaux du Haut-Santois	154
<b>X. LISTE DES TABLEAUX</b>	<b>155</b>
<b>XI. LISTE DES FIGURES</b>	<b>159</b>

## **Introduction générale**



## I. INTRODUCTION GÉNÉRALE

La pollution des eaux souterraines et superficielles par les produits phytosanitaires est aujourd'hui un fait connu et reconnu par les pouvoirs publics (CORPEN, 1993). En France, l'analyse des eaux de captages a montré la présence de pesticides en Lorraine (DDASS 55, 1997 ; Babut *et al.*, 1996 ; Heydel *et al.*, 1996 ; Portal *et al.*, 1992) en Bretagne (Giovanni, 1996) et dans la région Centre (Baran, 1996). Des contaminations du même type sont observées dans l'ensemble de l'Europe avec la présence de triazines dans les eaux souterraines en Suisse (Kozel, 1997), en Belgique (Dejonckheere *et al.*, 1996 a et b), en Italie (Brambilla *et al.*, 1993), en Allemagne (Schlet *et al.*, 1996) et dans le monde : Egypte (Dogheim *et al.*, 1996), Etats Unis état d'Iowa (Weed *et al.*, 1995) et d'Arkansas (Senseman *et al.*, 1997), Québec (Hy *et al.*, 1995).

Ces constats alimentent des débats dans la presse. Ils traduisent l'inquiétude de la population face à l'augmentation du nombre de produits auxquels nous sommes exposés, dont certains sont connus pour leurs effets néfastes (WHOP-UNEP, cité par Werf, 1996). Cette pollution des eaux, considérée aujourd'hui comme inacceptable, n'est pas récente. En effet dès la fin des années 1960, des traces de produits phytosanitaires ont été détectées dans les eaux de drainage (Schiavon et Jacquin, 1973) et les eaux de ruissellement (White *et al.* 1967). Bien que n'étant pas la seule utilisatrice de ces produits, l'agriculture est souvent incriminée. Cependant, en améliorant la sécurité et les gains de productivité, la phytopharmacie a largement contribué au développement agricole et à l'expansion économique. Aujourd'hui la plupart des agriculteurs emploient ces substances, en espèrent de plus performantes et n'envisagent pas de les délaissier car, d'une part, elles protègent les cultures et d'autre part, selon Johnen et Urech (1997), elles préservent la qualité des aliments produits. En parallèle, les firmes de l'agrochimie ainsi que l'ensemble des fournisseurs du monde agricole incitent à leur utilisation, car ces produits représentent, en France, un marché de plus de 12 milliards de francs (données UIPP 1996, Auber et Decoin, 1997).

Afin de protéger l'homme des risques multiples liés à l'utilisation ces substances chimiques en agriculture, les Etats Unis ont adopté une loi sur l'eau (Federal Water Pollution Act) en 1972, contraignant à l'identification des pollutions diffuses d'origine agricole et à la mise en place de techniques d'analyses et de contrôle. Tripp, cité par Kauark Leite (1990), définit la pollution diffuse des eaux comme originaire des activités dispersées utilisatrices du sol qui peuvent occasionner la dégradation de la qualité des eaux. En 1975, la CEE (directive 75/440/CEE) prévoit que la concentration totale de parathion, lindane et diéldrine ne doit pas être supérieure à 5 µg/l dans les eaux potabilisables. Depuis 1989, la concentration maximale admissible par substance individualisée

est de 0,1 µg/l, et de 0,5 µg/l pour le total des résidus (transposition en droit français de la directive 80/778/CEE, décret 89.3). Ces maxima ont été définis par la limite moyenne de détection lors de la prise de décision, sans tenir compte des risques toxicologiques. Parallèlement, l'Organisation Mondiale de la Santé a élaboré une liste de composés chimiques dont les valeurs limites sont établies à partir de la notion de risque toxicologique et des caractéristiques de chaque composé. Par exemple, la limite a été fixée à 2 µg/l pour l'atrazine. De la même manière, l'US Environmental Protection Agency (Office of Drinking Water) a abouti à des valeurs similaires à celles de l'OMS, soit 2,5 µg/l pour l'atrazine. En France, bien que les distributeurs d'eau aient tenté d'obtenir la révision de la directive "eaux de boisson" 80/778 CEE (My, 1993), celle-ci a été renforcée par l'extension de la norme de 0,1µg/l (par substance individualisée) aux métabolites.

Afin de lutter contre ces pollutions dont l'origine est essentiellement diffuse et dont les pratiques agricoles constituent sans doute la source principale, les ministres chargés de la santé, de l'environnement et de l'agriculture ont créé en 1992 le comité de liaison "eaux - produits anti-parasitaires". Il a été institué afin de renforcer la cohérence des actions relatives à l'eau et aux produits phytosanitaires et afin d'étendre le champ des compétences du Comité d'Orientation pour la Réduction de la Pollution des Eaux par les Nitrates (CORPEN), créé en 1984 par les ministres chargés de l'environnement et de l'agriculture. L'objectif principal de ces comités est d'élaborer ou d'approuver des "outils" servant aux agriculteurs pour modifier leurs pratiques en vue de préserver la qualité de l'eau compte tenu de leurs contraintes techniques et financières (L'écho des nitrates et des phytos, 1997).

Le grand défi qui est posé aujourd'hui n'est plus de "produire plus" mais de "produire mieux". En effet, le caractère essentiellement diffus de ces pollutions implique, dans l'objectif d'une amélioration de la qualité de l'eau, de contrôler les émissions de polluants. Ceci suppose de clarifier les relations entre les pratiques agricoles et la dégradation de la qualité des eaux.

L'objectif de notre travail vise à contribuer, à élucider les relations qui existent entre des systèmes de culture et la dégradation de la qualité des eaux par les résidus de produits phytosanitaires, afin de proposer des modifications des pratiques agricoles et des systèmes de production qui seraient susceptibles de se traduire par des teneurs acceptables en résidus de produits phytosanitaires dans les eaux, tout en analysant les conditions d'acceptation de tels changements des pratiques par l'ensemble des acteurs concernés.

Ce travail a été réalisé dans une région de polyculture et d'élevage du nord-est de la France, sur les plateaux karstiques du Haut Saintois en Lorraine. Nous avons retenu ce site car il est

constitué des calcaires fissurés du Dogger où l'alimentation des nappes se fait exclusivement par l'infiltration des pluies. Ce système hydrogéologique, décrit par Salou en 1992, a le mérite de former un milieu isolé qui délimite un réservoir suspendu dont la qualité de l'eau n'est influencée que par les activités exercées sur les plateaux, ces dernières étant exclusivement agricole et forestière. De plus, les exutoires des nappes captées étant destinés à l'alimentation en eau potable des communes avoisinantes, la qualité des eaux de ces plateaux représente des enjeux sanitaire et économique locaux, car plus de 120 000 m<sup>3</sup> sont consommés chaque année (Salou, 1992). Enfin, la protection des aquifères karstiques est l'un des enjeux prioritaires identifiés par le Schéma Directeur d'Aménagement et de Gestion des Eaux (SDAGE) Rhin-Meuse (Gouverne, 1995).

Clarifier les relations entre les pratiques agricoles et la dégradation de la qualité des eaux, implique de travailler en conditions naturelles. A l'aide de suivis de parcelles et de cases lysimétriques, de nombreux auteurs ont tenté de comprendre et de décrire les phénomènes affectant les produits phytosanitaires après leur application. L'ensemble des résultats obtenus dépend des caractéristiques de la parcelle (historique, localisation, types de sol) ; ils ne sont donc pas généralisables à une plus grande échelle. De plus, en se limitant à la parcelle, la zone qui alimente en eaux les cours d'eau ou la nappe souterraine n'est pas prise en compte dans son ensemble. Enfin, ces travaux réalisés sur de courtes périodes, n'intègrent ni la durée totale du phénomène de transfert, ni les évolutions des pratiques agricoles. Afin d'avoir une perception de ces phénomènes sur des temps et des espaces plus importants, il convient de travailler au niveau du bassin d'alimentation (unité de base de l'hydrologie) en tenant compte de l'historique des pratiques agricoles.

C'est pourquoi, afin tout d'abord de clarifier les relations entre les pratiques agricoles et la dégradation de la qualité des eaux puis ensuite de proposer des modifications des pratiques agricoles, **il nous a paru opportun :**

**- de travailler à trois échelles différentes : la molécule, la parcelle agricole et le bassin d'alimentation.**

**- de retracer l'historique de l'utilisation des produits phytosanitaires agricoles à l'échelle de la parcelle et du bassin d'alimentation et ce depuis leur première application.**

Avant d'aborder le plan de cette thèse, nous voudrions souligner le caractère pluridisciplinaire de ce travail, qui n'est pas l'œuvre d'un spécialiste des produits phytosanitaires ni même celle d'un sociologue mais plutôt celle d'un agronome qui a essayé de tenir compte de la globalité du système, de sa complexité et des relations entre les partenaires.



Dans la première partie de ce mémoire, nous présentons la problématique de cette thèse à partir d'une bibliographie centrée sur les relations entre des pratiques agricoles et la dégradation de la qualité des eaux par les résidus de produits phytosanitaires. Puis, nous décrivons le site retenu pour ce travail. Enfin, après avoir retracé l'évolution récente des pratiques de désherbage, nous étudions les perceptions qu'ont les agriculteurs du problème de la contamination des eaux par les résidus de produits phytosanitaires, ainsi que leurs logiques d'utilisation de ces produits, afin de définir les potentialités de modifications des pratiques agricoles.

Le travail présenté dans la seconde partie répond à un souci de synthèse bibliographique sur le comportement de l'atrazine, molécule la plus utilisée sur le site étudié. Après une brève description des phénomènes affectant la molécule dès son arrivée au sol, l'ensemble des éléments influant sur le transfert de cette molécule vers les aquifères est détaillé : sa dégradation, son immobilisation et ses potentialités de transport horizontal puis vertical, ceci en insistant sur l'influence des conditions de milieu.

Dans une troisième partie, nous testons en conditions contrôlées l'influence de la variable sol sur la dégradation et l'immobilisation de l'atrazine, ceci afin de montrer la variabilité du comportement de cette molécule au sein des sols des plateaux du Haut-Santois.

La quatrième partie est consacrée à l'observation à l'échelle des bassins d'alimentation, de l'influence des pratiques agricoles sur la qualité des eaux souterraines. Dans cette partie, nous nous interrogeons sur les liens entre les teneurs observées et les pratiques agricoles, ainsi que sur les possibilités d'évolution de la qualité de l'eau.

Enfin, dans la dernière partie nous testons à l'échelle de la parcelle l'influence des techniques culturales sur la contamination de la solution du sol, afin de répondre à l'interrogation suivante : "Est-il possible de produire du maïs ensilage en Lorraine, en limitant la contamination de la solution du sol, tout en maintenant la productivité des parcelles et sans trop alourdir les coûts de production ?"

A chaque étape, nous nous sommes attachés à tirer des conclusions sur les possibilités d'évolution de la qualité de l'eau sur le site étudié. Ainsi, les résultats obtenus devraient fournir quelques éléments de réflexion nécessaires aux gestionnaires de l'eau et aux agriculteurs pour procéder à des choix sur l'évolution des pratiques agricoles en prenant en compte la qualité de l'eau.

**D'une question à un terrain de recherche exploité par des  
agriculteurs**



## II. D'une question à un terrain de recherche exploité par des agriculteurs.

### A. Une question de recherche à l'échelle des bassins d'alimentation

#### 1. Le problème de recherche

La question initiatrice de ce travail était la suivante : " **Comment réduire la contamination des eaux souterraines par les produits phytosanitaires ?** ".

Dupraz (1984) définit le bassin versant comme l'unité géographique où l'eau des précipitations rejoint un réseau hydrographique dont l'exutoire est unique. On distingue les bassins versants de surface qui évacuent les eaux superficielles, des bassins versants souterrains, également appelés bassins d'alimentation, qui évacuent les eaux souterraines. A partir de cette définition et pour répondre à la question posée, il semble nécessaire de travailler à l'échelle des bassins d'alimentation et tout particulièrement de ceux fournissant des eaux destinées à la consommation humaine.

Or, les études à l'échelle des bassins d'alimentation sont relativement peu mises en œuvre. Cela tient à la lourdeur de l'approche mais aussi à la difficulté de trouver des bassins dont les caractéristiques répondent aux besoins des expérimentations. Deux approches méthodologiques sont utilisées dans l'étude des bassins.

- L'approche par bassins comparatifs : Elle consiste à comparer de façon synchrone des bassins contrastés quant aux variables étudiées. Elle nécessite de trouver des bassins "comparables", c'est à dire similaires quant aux caractéristiques non étudiées.
- L'approche par bassins expérimentaux : Elle consiste à mesurer de façon diachrone l'impact d'une pratique après un suivi préalable.

Ces deux approches nécessitent des expérimentations de longue durée, afin d'atténuer l'impact des facteurs climatiques sur les variables étudiées.

Selon Pierre (1987), la taille d'un bassin doit être adaptée à l'objectif visé. L'influence des techniques culturales peut être observée ou même expérimentée à l'échelle de petits bassins élémentaires dont la taille est de quelques hectares à quelques dizaines d'hectares (Hascouet *et al.*, 1987). Des bassins dont la superficie varie de quelques centaines à quelques milliers d'hectares nivellent l'hétérogénéité des pratiques agricoles. Au-delà, à l'échelle régionale, les études de bassins

évaluent l'influence du type d'agriculture et des autres activités humaines (Ramon, 1987).

Les travaux réalisés à l'échelle des bassins tiennent plus du constat de la contamination que de l'expérimentation. Ainsi, Portal *et al.* (1992) observent une contamination quasi permanente du captage de la butte Sainte-Geneviève en Lorraine par les résidus de s-triazines sans lien apparent avec les pratiques agricoles. Baran (1996) conclut à l'importance du mode de circulation des eaux et de l'occupation des sols sur le transfert de l'atrazine et de l'isoproturon depuis la surface des sols jusqu'aux exutoires des nappes. Cependant cet auteur ne peut expliquer, à l'aide des pratiques agricoles actuelles, la présence permanente dans les prélèvements des résidus de s-triazines. Seul un certain recul historique pourrait permettre d'apprécier réellement l'effet des pratiques agricoles. De plus, tout comme pour les travaux d'Adamski *et al.* (1996), l'hétérogénéité des pratiques agricoles dissimule les éventuels liens entre une pratique agricole donnée et une qualité d'eau.

Selon Bélamie (1986), la nature des approches est souvent trop déséquilibrée. Par exemple, si l'étude est hydrologique, les données concernant l'activité agricole sont trop fragmentaires voire inexistantes. Un autre problème est posé par la prise en compte de l'hétérogénéité spatiale des bassins dont les mécanismes de transfert de l'eau et des xénobiotiques sont imparfaitement connus.

L'utilisation d'un bassin à des fins expérimentales peut également se heurter à l'activité humaine et agricole déjà existante. Afin d'éviter un tel écueil, une éventualité consiste en la prise en compte de la globalité du système, de sa complexité et des relations entre les partenaires. Ces principes, énoncés par Brossier et Deffontaines (1990), considèrent les différents aspects du problème en eux-mêmes, et surtout dans leurs interactions. Ils prennent également en compte, comme objets de recherche, les stratégies des acteurs concernés. Ils impliquent la mobilisation de deux ensembles de connaissances qui ne peuvent, en aucune façon être dissociés. Le premier concerne les mécanismes bio-physico-chimiques, techniques et économiques. Il permet l'élaboration de propositions ajustées aux situations. Le second résulte de l'analyse des morphologies sociales et des systèmes de pensée des acteurs en cause, notamment les agriculteurs. Il fournit les éléments nécessaires en vue d'une négociation des nouvelles pratiques proposées.

Par rapport aux études qui ont été précédemment réalisées à l'échelle des bassins, les travaux de Brossier et Deffontaines incitent à prendre en compte l'aspect humain du phénomène de contamination. C'est ce que nous nous proposons de faire en nous intéressant à la fois au **devenir des produits phytosanitaires après leurs applications mais aussi à ce qui a motivé leur utilisation**. Car c'est la compréhension des motivations d'un acte qui permet de trouver les arguments nécessaires pour le modifier.

Les objectifs de ce travail de thèse sont donc :

- **d'identifier les pratiques agricoles susceptibles d'être à l'origine d'une dégradation de la qualité des eaux souterraines par des résidus de produits phytosanitaires ;**
- **de comprendre la prise de décision de l'agriculteur, afin d'appréhender les réticences et les motivations face à des changements de pratiques ;**
- **de caractériser les phénomènes naturels influants sur le transfert des polluants du sol vers les aquifères ;**
- **de rechercher des alternatives moins dommageables pour la qualité des eaux souterraines et acceptables par les agriculteurs.**

## 2. Les hypothèses de recherche

Quatre hypothèses, essentiellement méthodologiques, constituent le fondement de l'étude :

- **Première hypothèse :** La qualité de l'eau souterraine est le résultat de l'histoire «agro-pédo-climatique» du territoire qui correspond à son bassin d'alimentation. En particulier, sur le site étudié, les variations des teneurs en résidus de produits phytosanitaires dans les eaux souterraines sont dues aux modifications des pratiques agricoles. Ceci sous-entend que l'utilisation des produits phytosanitaires à des fins non agricoles n'influe pas sur la qualité des eaux souterraines.
- **Deuxième hypothèse :** Un bassin karstique peut être considéré comme une «boîte noire» (ou plusieurs «boîtes noires» juxtaposées en fonction des entités présentes) où il est possible de quantifier et dater les entrées et sorties de polluants. Ceci sous-entend une bonne connaissance des flux de polluants aux exutoires des bassins, ainsi qu'une évaluation précise des apports ponctuels de polluants en considérant comme négligeables les exportations par les cultures et les pertes atmosphériques.
- **Troisième hypothèse :** La mise en relation des pratiques culturales avec la qualité de l'eau souterraine implique de prendre en compte les unités de base de l'hydrogéologie, de l'agronomie et de la pédologie que sont le bassin d'alimentation, la parcelle et le type de sol. Cette hypothèse suppose de pouvoir travailler à ces trois niveaux, en considérant le bassin d'alimentation comme un ensemble de parcelles et de types de sol.

- **Quatrième hypothèse** : Les phénomènes de transfert dans les sols peuvent être considérés comme "rapides". L'effet d'un changement des pratiques agricoles devrait se traduire par une modification de la qualité de l'eau à l'échelle de la parcelle. Ceci suppose des phénomènes limités de stockage / déstockage des polluants dans les sols. La «non-validation» de cette dernière hypothèse hypothéquerait la possibilité de proposition de changements des pratiques à l'issue de ces travaux.

Ces hypothèses, essentiellement d'ordre méthodologique, seront étudiées et discutées par la suite. La première d'entre elles est traitée dans les paragraphes B et C de cette partie.

### **3. Les choix méthodologiques**

Des observations ont été réalisées à la fois sur un site et en laboratoire. Celles réalisées *in situ* ont permis, d'une part, de prendre en compte les logiques des différents acteurs et, d'autre part, d'enregistrer sur une longue période, à des pas de temps réguliers, les conséquences des pratiques agricoles sur la qualité des eaux souterraines. La démarche a donc été à la fois historique et fonctionnelle. Les observations réalisées en laboratoire ont permis de comprendre le devenir des résidus dans les différents sols.

En complément, l'expérimentation a permis de comparer différentes pratiques. Cette expérimentation a été réalisée à l'échelle de la parcelle. Le choix de cette échelle a été motivé par l'impossibilité de réaliser ces expérimentations sur des bassins car d'une part, nous avons choisi d'observer les pratiques des agriculteurs, et d'autre part le temps de latence entre la mise en place de l'expérimentation sur un bassin d'alimentation et l'observation de résultats significatifs aurait été trop long.

#### **B. Présentation du milieu : un territoire agricole situé en milieu karstique isolé**

##### **1. Deux plateaux karstiques réservoirs d'eau**

Localisés dans les départements de Meurthe-et-Moselle et des Vosges, à une cinquantaine de kilomètres au sud de Nancy, les plateaux du Haut-Saintois sont situés entre le ruisseau de l'Aroffe au nord et le Vair au sud, affluents de la Meuse. Ces plateaux d'une superficie globale de 2 200 hectares appartiennent à onze communes (Aroffe, Maconcourt, Pleuvezain, Vicherey, Soncourt dans le département des Vosges ; Aboncourt, Beuvezin, Grimonviller, Tramont-Saint-André, Tramont-Emy, Tramont-Lassus en Meurthe-et-Moselle).

La partie sommitale des plateaux (altitudes comprises entre 430 et 495 m), d'une superficie d'environ mille hectares, constitue l'impluvium des sources. Le réseau hydrographique est inexistant, et le pendage est inférieur à 5%. Sur les versants, où naissent l'essentiel des sources, le pendage peut atteindre 30%.

Dans les secteurs déprimés qui entourent les plateaux et dont l'altitude est inférieure à 400 mètres, le réseau hydrographique est permanent et le pendage inférieur à 5%.

Au pied des plateaux, 17 sources alimentent 5 syndicats intercommunaux et une régie communale. Sur les 5 000 abonnés, alimentés par ces sources, 1 000 d'entre eux consomment exclusivement l'eau issue des plateaux. Bien que le nombre de consommateurs soit relativement important et que la zone d'alimentation des eaux souterraines soit située en zone agricole intensive, très peu de recherches de résidus de produits phytosanitaires ont été effectuées dans ces eaux. Cependant en 1991 et 1992, les recherches de pesticides dans 173 captages d'adduction d'eau potable en Lorraine, réalisée sur l'initiative des Ministres de l'Agriculture, de l'Environnement et de la Santé (tous trois représentés par les instances locales : Chambre d'Agriculture de Lorraine, Région, DRASS, Agence de l'Eau, Babut *et al.*, 1992 et 1996), ont permis de détecter des traces de pesticides dans des eaux issues des plateaux du Haut-Saintois. Depuis, nous avons réalisé un suivi régulier de 5 sources de ces plateaux, ce qui nous a permis de confirmer la présence de résidus d'atrazine dans ces sources (Heydel *et al.*, 1996). Afin d'expliquer cette pollution, nous nous sommes intéressés aux pratiques agricoles usitées sur les plateaux du Haut-Saintois.

## 2. Pratiques agricoles et entrées d'atrazine

Les activités humaines sur les plateaux du Haut-Saintois sont essentiellement orientées vers la polyculture et l'élevage. La surface agricole utile est estimée à 71 % de la surface totale des sols. Le reste correspond principalement aux forêts (28%), ainsi qu'au bâti et aux routes communales (1%). L'ensemble se situe à l'écart des grandes voies de communication.

Trente exploitations agricoles se partagent les terres cultivées des plateaux du Haut-Saintois. La majorité d'entre elles sont à orientation laitière (pie-noire), avec de fréquents ateliers viande. Les systèmes fourragers sont essentiellement basés sur le maïs ensilage et le foin.

L'objectif des paragraphes suivants est d'étudier la dynamique d'utilisation des plateaux du Haut-Saintois, afin **d'identifier et de quantifier l'ensemble des pratiques phytosanitaires usitées**. Cette identification et cette quantification permettront par la suite d'évaluer les potentialités de modification des pratiques phytosanitaires.



Pour cela nous avons développé une démarche fondée sur l'utilisation simultanée d'enquêtes de terrain, d'images aériennes et des résultats des Recensements Généraux Agricoles (R.G.A.). Dans une première partie, à l'aide de ces trois outils, nous avons décrit l'évolution de l'occupation des sols. Ensuite, une deuxième partie est consacrée à l'évolution des pratiques phytosanitaires.

#### a) *Occupation des sols*

L'atrazine, molécule dont les résidus ont été retrouvés dans les eaux des sources des plateaux, est utilisée essentiellement pour le désherbage de la culture du maïs. Cette culture et l'utilisation de l'atrazine se sont développées en Lorraine entre les années 1960 et 1970. Nous nous sommes donc proposés de retracer l'évolution de l'occupation agricole du sol depuis cette époque.

##### (1) Méthode d'investigation

Quatre méthodes ont été utilisées.

- La première a consisté en l'observation visuelle des couverts végétaux. A bord d'un véhicule, un observateur a noté les cultures de chaque parcelle sur un transparent rhodoïd fixé sur une photographie aérienne récente. Cette technique, utilisée par Gaury (1992), ne permet pas de connaître l'occupation du sol des années antérieures, mais elle donne rapidement et avec précision celle de l'année en cours ainsi que le parcellaire. C'est ainsi que l'occupation des sols des plateaux du Haut-Saintois (mille hectares) a été suivie annuellement depuis 1990.
- La deuxième méthode a reposé sur l'interprétation de photographies aériennes. Les cultures sont identifiées à l'aide des teintes, des structures et des textures qui les caractérisent à une date donnée (Girard et Girard, 1989). La date de prise de vues joue un très grand rôle dans la différenciation des espèces végétales. Seules des images aériennes, prises du mois de juin au mois d'août, permettent dans cette région de distinguer le maïs et les céréales à pailles (céréales). Nous avons interprété les missions aériennes de juillet 1979 et 1988 ainsi que celles prises au mois d'août 1987, 1993 et 1994. L'identification a été faite principalement à l'aide de la teinte. Celle-ci est d'autant plus foncée que les végétaux sont riches en chlorophylle. Aux mois de juillet et août, le maïs étant en pleine croissance, il est riche en chlorophylle et donc de teinte foncée sur les photographies aériennes. Tandis que les céréales sont claires, car elles ont commencé à jaunir. Des critères de structure ont facilité l'identification des céréales. Par exemple, les traces des passages de roues apparaissent sous la forme de lignes parallèles un peu plus claires tant que la parcelle n'est pas moissonnée. Après la moisson, des bottes de paille peuvent être observées occasionnellement. Le maïs est distingué des autres couverts chlorophylliens par sa texture

marbrée. Cette méthode est moins précise et plus fastidieuse que la précédente, mais elle permet de connaître l'occupation des sols des années passées.

Les résultats obtenus par ces deux méthodes ont été cartographiés à l'aide d'un système d'information géographique (Arc Info), afin d'obtenir l'occupation des sols à diverses dates.

- La troisième méthode a consisté en l'utilisation des données brutes des Recensements Généraux Agricoles (RGA). Ces données ont l'avantage d'être disponibles sur les quatre dernières décennies (1955 à 1988). Elles ont été utilisées par Rouse (1994) pour reconstituer l'occupation des sols du département de Seine-Maritime et par Morange et Salleron (1982) pour établir l'inventaire des modes d'occupation des sols du bassin versant de la Moselle. Ces données ont cependant l'inconvénient d'être anciennes, car le dernier Recensement Général Agricole date de 1988.
- La dernière méthode a consisté en l'ajustement de ces mêmes données. Car selon Gaury (1992), les données des RGA ne seraient pas utilisables pour déterminer l'occupation des sols de régions de quelques centaines d'hectares. En effet, ces données ne renseignent pas sur la localisation des parcelles, car les superficies par culture sont indiquées pour les exploitations qui ont leur siège sur la commune, quelle que soit la localisation des parcelles à l'intérieur ou à l'extérieur du finage communal. De plus, les renseignements qui concernent moins de trois exploitations par commune tombent sous le sceau du secret statistique. Nous n'avons pas été concernés par cette dernière restriction car nous avons eu accès à l'ensemble des données pour les villages exploitant les plateaux sur la période de 1955 à 1988.

Nous avons ajusté les données du RGA en considérant les particularités du site :

- Les sols des plateaux sont limono-sableux et se travaillent plus facilement que les sols argileux des plaines. Cette particularité a été confirmée par les agriculteurs interrogés : "Les terres des plateaux se réchauffent plus vite, on peut y aller juste après une pluie, ce n'est pas comme les terres lourdes de la vallée".
- 10 communes, soit 30 agriculteurs se partagent de façon inégale les terres des plateaux. On a pu séparer les agriculteurs des communes en deux catégories :
  - \* Ceux qui ont l'ensemble de leurs terres labourables sur les plateaux, ainsi que quelques prairies. Ces agriculteurs exploitent plus de 60 % des terres, ils représentent 2 communes.
  - \* Ceux qui n'ont qu'une partie de leurs terres labourables sur les plateaux. Ils n'y installent pas de prairies mais uniquement des cultures assolées. Ils complètent les besoins en fourrage

(maïs ensilage) de leurs animaux en installant des cultures assolées dans les plaines. Ces agriculteurs appartiennent aux huit autres communes et exploitent moins de 40 % des terres des plateaux.

- La Surface Agricole Utile (SAU) de chaque commune a été stable dans le temps. Les agriculteurs ont préféré céder leurs terres dans la commune plutôt qu'à l'extérieur.

Ces particularités ont été vérifiées auprès des agriculteurs de l'ensemble des communes exploitant les plateaux. Elles ont permis d'ajuster les données du RGA selon le critère : "proportion de terres labourables sur les plateaux et dans les plaines".

On a supposé que les agriculteurs avaient l'ensemble de leurs terres labourables sur les plateaux si la surface exploitée par l'ensemble des agriculteurs d'une commune était supérieure à leur surface en terre labourable, soit :

$$T_{pi} > T_{li} \text{ avec,}$$

**$T_{pi}$**  : surface de **terre exploitée** sur les plateaux par les agriculteurs de la commune  **$i$** .

**$T_{li}$**  : surface de **terre labourable** exploitée par les agriculteurs de la commune  **$i$**  (SAU - STH : "Surface Agricole Utile moins Surface Toujours en Herbe").

Pour les communes ayant l'ensemble de leurs terres labourables sur les plateaux, on a supposé que l'ensemble des céréales à paille et le maïs étaient cultivés sur les plateaux, soit :

$$M_{pi} = M_i \text{ et } C_{pi} = C_i, \text{ avec}$$

**$M_i$  ( $C_i$ )** : **surface totale exploitée en maïs** (en céréales à paille) par les agriculteurs de la commune  **$i$** .

**$M_{pi}$  ( $C_{pi}$ )** : surface exploitée en maïs (en céréales à paille) sur les plateaux par les agriculteurs de la commune  **$i$** .

Pour les autres communes, on a supposé que les agriculteurs implantaient indifféremment leurs cultures sur les plateaux et dans les plaines, sans installer de prairies sur les plateaux, soit :

$$M_{pi} = M_i \times T_{pi} / T_{li} \text{ et } C_{pi} = C_i \times T_{pi} / T_{li}$$

La somme des surfaces exploitées en maïs sur les plateaux par les agriculteurs de chaque commune a été considérée égale à la surface totale en maïs sur ces derniers. Il en a été de même pour les céréales, soit :

$$\sum M_{pi} = M_p \text{ et } \sum C_{pi} = C_p, \text{ avec}$$

**$M_p$  ( $C_p$ )** : surface totale exploitée sur les plateaux en maïs (en céréales).

Ces relations ont permis d'estimer les surfaces en maïs et en céréales des plateaux pour les années où les données du RGA sont disponibles, soit : 1955, 1970, 1979 et 1988. Pour les années intermédiaires, on a supposé une évolution linéaire des surfaces (interpolation linéaire entre 1970 et 1979 et entre 1979 et 1988). Par commodité, on a considéré la surface en maïs comme négligeable avant 1970. Selon les agriculteurs, le maïs est réellement apparu sur les plateaux entre les années 1962 et 1965, mais sa production a été négligeable jusqu'aux années 1970.

(2) Evolution de l'occupation des sols depuis 1955

Les résultats de ces travaux ont été publiés (Heydel *et al.*, 1997). Ici, nous ne présentons que les résultats concernant la culture du maïs, seule mise en cause dans la contamination des eaux par l'atrazine (Tableau II-1).

**Tableau II-1:** Evolution du pourcentage de la surface agricole utile cultivée en maïs selon quatre méthodes : l'observation directe, les photographies aériennes, les données du Recensement Général Agricole et les données ajustées du Recensement Général Agricole (les valeurs sont données en pourcentage de la surface agricole utile de la zone étudiée).

année	surface cultivée en maïs en pourcentage de la Surface Agricole Utile			
	observation directe	photographie aérienne	Recensement Général Agricole	Recensement Général Agricole ajusté
1955			0	0
1970			0,5	1
1979		<b>14</b>	4	<b>13</b>
1987		<b>26</b>	7	<b>23</b>
1988		<b>27</b>	8	<b>27</b>
1990	<b>27</b>			
1991	27			
1992	28			
1993	<b>27</b>	<b>27</b>		
1994	<b>26</b>	<b>26</b>		
1995	28			
1996	26			
1997	30			

La similitude des résultats issus de l'interprétation des images aériennes et des observations de terrain pour les années 1993 et 1994 a permis de supposer que ces deux techniques d'évaluation des surfaces en maïs et en céréales donnaient des résultats équivalents et représentatifs.

Par contre, la discordance entre les résultats des photographies aériennes et les données brutes du RGA nous a amené à rejeter les données brutes du RGA. Cependant, après ajustement selon la méthode mise au point précédemment, les résultats concordent à plus de 98% avec les interprétations des images aériennes. Ceci nous a permis de conclure que la méthode d'ajustement pouvait être considérée comme convenable.

Finalement, avec trois méthodes d'évaluation de l'occupation des sols, il nous a été possible de reconstituer l'assolement depuis 1955.

Cette reconstitution a mis en évidence le développement de la culture du maïs aux dépens des autres cultures fourragères (betteraves et choux fourragers). Dès 1988, le maïs occupe plus de 25% des terres labourables. Ces résultats peuvent être rapprochés de ceux décrits par Gaury (1992) pour la région de Vittel. Selon Maigrot (cité par Gaury), "jusqu'en 1970, ce n'est pas l'intensification de la production fourragère, mais l'enherbement qui répond à la montée en puissance de l'élevage et ce, depuis le début du siècle". Avec l'apparition du maïs sur le plateau de Vittel en 1970 (moins de 4 ha) grâce à la découverte de nouvelles variétés plus adaptées au climat lorrain, **une nouvelle révolution fourragère commence**. Le maïs est implanté aux dépens de la luzerne et des prairies jusqu'en 1988 où il occupe plus de 380 hectares sur un territoire d'environ 4 000 hectares.

Ainsi dans les régions agricoles des plateaux du Haut-Santois et de Vittel, l'augmentation de la part en maïs dans l'assolement a permis l'intensification de la production de lait et de viande. Parallèlement, l'utilisation des produits phytosanitaires s'est développée pour répondre aux besoins d'une culture (le maïs) sensible à la concurrence des adventices.

#### **b) Apports de produits phytosanitaires**

Le développement intense de la culture du maïs depuis 1970 et la présence de pesticides dans les eaux (Babut *et al.*, 1992 et 1996) nous ont amené à essayer de reconstituer l'évolution des pratiques phytosanitaires depuis cette époque.

##### (1) Méthode d'investigation

Les produits phytosanitaires utilisés sur les plateaux depuis l'avènement de la culture du maïs ont été identifiés et quantifiés à l'aide d'enquêtes réalisées auprès de l'ensemble des agriculteurs (27) du secteur considéré et des techniciens locaux (2), "vendeurs de produits phytosanitaires".

Les entretiens auprès des agriculteurs ont été réalisés en quatre phases :

- Tout d'abord l'agriculteur a localisé sur une photographie aérienne récente l'ensemble des parcelles qu'il exploite.
- Ensuite, pour chacune de ses parcelles, nous avons enregistré quelques caractéristiques (type de sol, surface, nom), la culture en place l'année de l'enquête et les pratiques de protection des cultures associées (noms des produits utilisés, quantité apportée, date d'apport et raison de ses choix). Lorsque la mémoire de l'agriculteur ou des notes le permettaient, nous procédions de même pour les années précédentes.

- Dans une troisième phase, l'agriculteur a été interrogé sur la date de première utilisation de chaque produit et sur son efficacité. En même temps, nous avons tenté de définir les raisons du choix de chaque produit, la méthode d'utilisation et d'entretien du pulvérisateur.

- Enfin, dans une dernière partie, les sources d'information ainsi que les problèmes de pollution ont souvent été abordés spontanément par les agriculteurs. Un tel comportement peut s'expliquer par le suivi déjà régulier de ces agriculteurs dans le cadre de l'opération "ferti-mieux" et des mesures "agri-environnementales".

Cette enquête a été réalisée annuellement depuis 1994. Les différentes phases de l'enquête n'ont pas été imposées dans un ordre précis à l'agriculteur, mais elles ont toujours été abordées.

Les enquêtes auprès des techniciens, "vendeurs de produits phytosanitaires", devaient initialement être réalisées à partir des ventes effectuées aux agriculteurs des plateaux. Ces données ayant une "valeur commerciale", nous n'avons pas pu les obtenir. Cependant, les techniciens ont accepté de nous renseigner sur les problèmes rencontrés sur les plateaux et sur les pratiques généralement employées par les agriculteurs.

## (2) Evolution des produits et quantités utilisés

L'ensemble des agriculteurs exploitant les terres des plateaux a accepté de répondre à notre enquête. L'intégralité de la SAU (parcelle par parcelle) a été couverte par leurs réponses pour les années 1989 à 1996. Pour les années antérieures, seules des données concernant l'exploitation du maïs ont pu être collectées.

**Tableau II-2:** Programmes de traitements conseillés en 1995 sur le maïs et matières actives employées la même année (*les numéros indiquent des programmes de traitement différents*).

Programme de traitement conseillé pour le maïs		
	Désherbants	Insecticides
Prélevée	atrazine 1 kg /ha	4 : carbofuran 0,5 kg/ha 5 : terbuphos 0,24 kg/ha
Postlevée	1 : pyridate 0,45 kg/ha, dicamba 0,24 kg/ha, atrazine 0,5 kg/ha 2 : pyridate 0,7 kg/ha, clopyralid 0,1 kg/ha, atrazine 0,5 kg/ha 3 : pyridate 0,45 kg/ha, fluroxypyr 0,2 kg/ha, atrazine 0,5 kg/ha	6 : deltaméthrine 0,02 kg/ha
Matières actives réellement employées sur le maïs par les agriculteurs		
	Désherbants	Insecticides
Prélevée	atrazine 1 kg /ha	carbofuran 0,5 kg/ha ( <b>sur seulement 10% des parcelles</b> )
Postlevée	pyridate 0,9 kg/ha et atrazine 0,5 kg/ha	<b>pas de traitement pyrale</b>

La comparaison des matières actives et des doses appliquées selon les agriculteurs avec les programmes de traitement fournis par les techniciens (Tableau II-2) montre de fortes différences. Celles-ci s'expliquent par des disparités d'utilisation selon la flore ou les ravageurs réellement présents. En effet, les programmes de traitement indiquent les matières actives à utiliser pour l'ensemble des adventices et ravageurs susceptibles de nuire à la culture. Toutes les matières actives ne sont pas utilisées.

Par exemple, les traitements anti-taupins sont conseillés pour l'ensemble de la surface en maïs (carbofuran ou terbuphos) et ne sont réalisés en moyenne que sur 10% des parcelles en maïs. Par conséquent, la seule utilisation des programmes conseillés de traitement pour évaluer les quantités de produits phytosanitaires appliquées sur un territoire donné se traduit par des surestimations qualitatives et quantitatives des matières actives réellement épandues.

Faute de données fournies par les techniciens vendeurs de produits phytosanitaires, il ne nous a pas été possible de comparer les quantités vendues aux agriculteurs à celles déclarées appliquées par ces derniers. Cependant les techniciens "vendeurs de produits phytosanitaires" ont confirmé la nature des produits et les doses moyennes utilisées. Cette confirmation nous a permis de supposer que les résultats obtenus par les enquêtes de l'ensemble des agriculteurs sur les quantités réellement appliquées sur le territoire étudié sont valides. Les matières actives, utilisées à plus de 20 kg sur l'ensemble de la surface en maïs de la SAU, sont présentées dans le Tableau II-3.

**Tableau II-3 :** Inventaire des matières actives utilisées à plus de 20 kg sur les parcelles en maïs de l'ensemble de la Surface Agricole Utile.

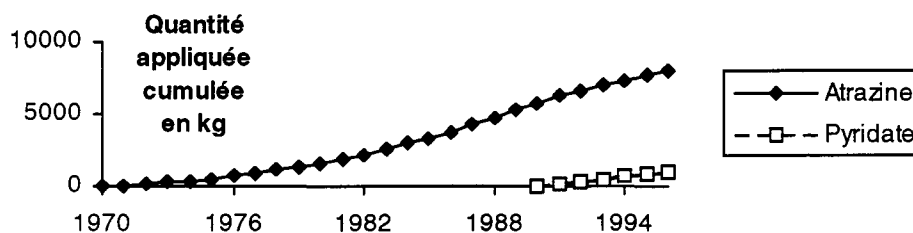
matière active	date de première utilisation	année	surface traitée (en ha) et dose de traitement (en kg/ha)			
			surface	dose minimale	dose la plus fréquente	dose maximale
atrazine	1970	1989	200	2	3	6
		1990	200	2	2,5	5
		1991	210	2	2,3	4
		1992	242	1,5	1,7	3
		1993	241	1,2	1,5	2
		1994	226	1	1,5	2
		1995	248	0,85	1,5	2,25
		1996	232	0,5	1,5	1,5
pyridate	1989	1989	2	0,8	0,9	1
		1990	26	0,8	0,9	1
		1991	98	0,6	0,9	1
		1992	192	0,5	0,9	1
		1993	189	0,5	0,9	0,9
		1994	179	0,5	0,9	0,9
		1995	180	0,45	0,6	1,35
		1996	181	0,45	0,6	1,35

Les enquêtes agricoles ont permis de recenser 34 matières actives utilisées sur les 700 hectares cultivés. Depuis 1989, seules deux d'entre elles ont fait l'objet d'au moins un emploi annuel supérieur à 20 kg sur la surface cultivée en maïs. Ce sont des herbicides : l'atrazine et le pyridate.

Seuls deux agriculteurs ont utilisé un cahier ou un registre où sont enregistrés, année après année les traitements phytosanitaires réalisés. Pour les autres, les données sont incertaines, car elles n'ont pas été enregistrées sous forme de notes fiables. L'ensemble des agriculteurs déclare avoir toujours désherbé le maïs par traitement systématique à période et à doses fixes. L'atrazine est la principale matière active employée depuis 1970. Ses doses d'utilisation ont été divisées par deux depuis 1989. Cette diminution a été accompagnée de l'apparition de matières actives dont les spectres d'action sont complémentaires de celui de l'atrazine. Si en 1988, aucune parcelle de maïs n'a reçu d'autres matières actives destinées au désherbage, en 1992, 90% des parcelles ont eu un traitement complémentaire, essentiellement réalisé avec du pyridate.

En 25 ans, environ 8 tonnes d'atrazine ont été appliquées sur les 700 hectares cultivés des plateaux du Haut-Saintois (Figure II-1).

**Figure II-1:** Cumul des quantités d'atrazine et de pyridate appliquées de 1970 à 1996.

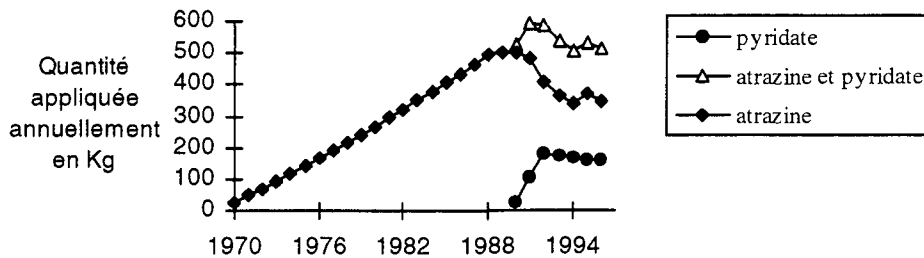


Ainsi, en tenant compte de la rotation des cultures, chaque hectare cultivé a reçu en moyenne un peu plus de 11 kg d'atrazine en 27 ans, soit 400 grammes par hectare et par an. En ce qui concerne le pyridate, dont l'utilisation est en pleine expansion, environ 980 kg de matière active ont été apportés de 1989 à 1996 sur les 200 hectares de maïs. On a observé une évolution inverse de l'utilisation de l'atrazine et du pyridate. En effet, la diminution de l'utilisation de l'atrazine a été compensée quantitativement par l'augmentation de celle du pyridate (Figure II-2).

Ce transfert d'utilisation de l'atrazine vers le pyridate pourrait éventuellement limiter les risques de pollution des eaux. Car d'après Nigitz *et al.* (1992), le pyridate, étant donné sa forte capacité d'adsorption, le caractère négligeable de sa désorption et son instabilité, ne serait pas susceptible d'atteindre les eaux souterraines.



**Figure II-2 :** Quantités d'atrazine et de pyridate appliquées annuellement sur les surfaces en maïs des plateaux du Haut-Santois de 1970 à 1996.



### (3) Conclusions

À l'issue de ces enquêtes, nous pouvons conclure que les pratiques des agriculteurs sur le maïs sont relativement homogènes, et que ces derniers n'ont pas de pratiques à risques particulièrement flagrantes mis à part quelques dépassements occasionnels de doses. Pourtant, la contamination des eaux par les pesticides d'origine agricole est bien réelle. Cette contamination, relevée en 1991, est à mettre en relation avec l'utilisation quasi exclusive d'atrazine depuis plus de 25 ans sur les parcelles en maïs et avec l'expansion de cette culture. D'autres molécules ont été utilisées en grande quantité, comme le pyridate. Mais nous avons choisi de nous limiter à l'étude de l'atrazine, molécule la plus problématique sur ce site. L'atrazine, même peu soluble, est véhiculée dans le sol par l'eau. Sa migration verticale vers les nappes souterraines est donc influencée par les transferts d'eau.

### C. Transferts d'eau dans les bassins d'alimentation

L'objectif des paragraphes suivants est de définir la nature du ou des aquifères et d'évaluer le temps de transfert de l'eau de la surface jusqu'à la nappe .

#### 1. Géologie

##### a) Géologie régionale

La description s'appuie sur la carte géologique régionale de Châtenois (1/50 000). L'évolution géologique de la région correspond globalement à celle de la partie orientale du bassin parisien.

Après l'orogénèse Hercynienne, l'érosion se développe. Au début de l'ère Secondaire la bordure orientale du bassin parisien est une vaste dépression tournée vers l'est. Du Permien au Trias, deux cycles sédimentaires se succèdent. Des dépôts détritiques, calcaires et marneux

s'accumulent en alternance. De la fin du Jurassique, au milieu du Tertiaire, la Lorraine est émergée et soumise à une altération continentale qui aplanit les reliefs. A la fin du Tertiaire, le soulèvement des Vosges incline ces formations secondaires en direction du nord-ouest. Il s'en suit une érosion différentielle qui met en relief les affleurements les plus résistants, tandis que les roches tendres sont évidées.

On aboutit à un paysage rythmé de côtes où trois éléments topographiques sont répétés plusieurs fois d'ouest en est : le plateau généralement calcaire, parfois gréseux ; la côte ou cuesta ; la plaine argileuse ou marneuse.

### b) *Géologie locale*

Les plateaux du Haut-Saintois (également appelés plateaux de Vicherey et d'Aboncourt) constituent un élément de la côte du Dogger (Figure II-3). Ils sont essentiellement formés dans les séries du Bajocien inférieur et moyen.

**Figure II-3** : Carte Stéréoscopique du Sud Lorrain (d'après Salou, 1992)



La carte géologique détaillée des plateaux du Haut-Saintois (en annexe) réalisée par Salou (1992) distingue cinq formations géologiques avec, de la surface vers la profondeur :

- **Les calcaires à polypiers et à entroques**, ils sont constitués de massifs de calcaires très durs en gros bancs plus ou moins fissurés dont l'épaisseur est d'une cinquantaine de mètres.

- **Les calcaires sableux**, ils sont formés par des calcaires gréseux, sableux, cristallins ou terreux disposés en bancs plus ou moins compacts sur une épaisseur d'une dizaine de mètres.
- **Les calcaires coquilliers et marneux**, ils sont constitués de marnes associées à des calcaires compacts diaclasés, de marnes grises et de calcaires grossiers (épaisseur : environ un mètre).
- **Les minerais de fer oolithiques**, ils correspondent à du calcaire marneux ferrugineux plus ou moins cristallin d'une épaisseur de cinq mètres.
- **Les marnes**, elles comprennent l'ensemble du Toarcien formé par des éléments imperméables dont des schistes, des marnes argilo-schisteuses et des marnes argileuses micacées, ainsi que les bancs marneux de l'Aalénien. L'ensemble a une épaisseur de 90 mètres. Ces marnes, par leur caractère imperméable, forment le plancher de la nappe.

## 2. Hydrogéologie

### a) Aspects régionaux

Les plateaux karstiques du Haut-Saintois font partie des formations aquifères du Dogger. Celui-ci s'étend sur 3 500 km<sup>2</sup>. Son épaisseur est comprise entre 110 et 180 mètres maximum.

Ces calcaires sont fissurés et karstifiés en affleurement. L'alimentation de la nappe se fait par l'infiltration des pluies et par la perte des cours d'eau. Le drainage naturel se fait par les cours d'eau qui entaillent ces calcaires profondément, et par des sources en pied de côte au contact des marnes.

### b) Les plateaux du Haut-Saintois

Les plateaux karstiques du Haut-Saintois sont deux éléments distincts essentiellement calcaires et perméables (Figure II-3). Ils reposent sur des marnes et sont séparés par la vallée du Jard, constituée de marnes. Ils constituent donc **deux aquifères indépendants et isolés**. Salou (1992), après avoir réalisé la carte des isohypses du mur de la nappe et la carte piézométrique des plateaux, a délimité 8 bassins versants hydrogéologiques (Figure II-4). Ces bassins ont des caractéristiques physiques variables ; Salou les a regroupés en trois catégories définies par les matériaux de la zone d'infiltration :

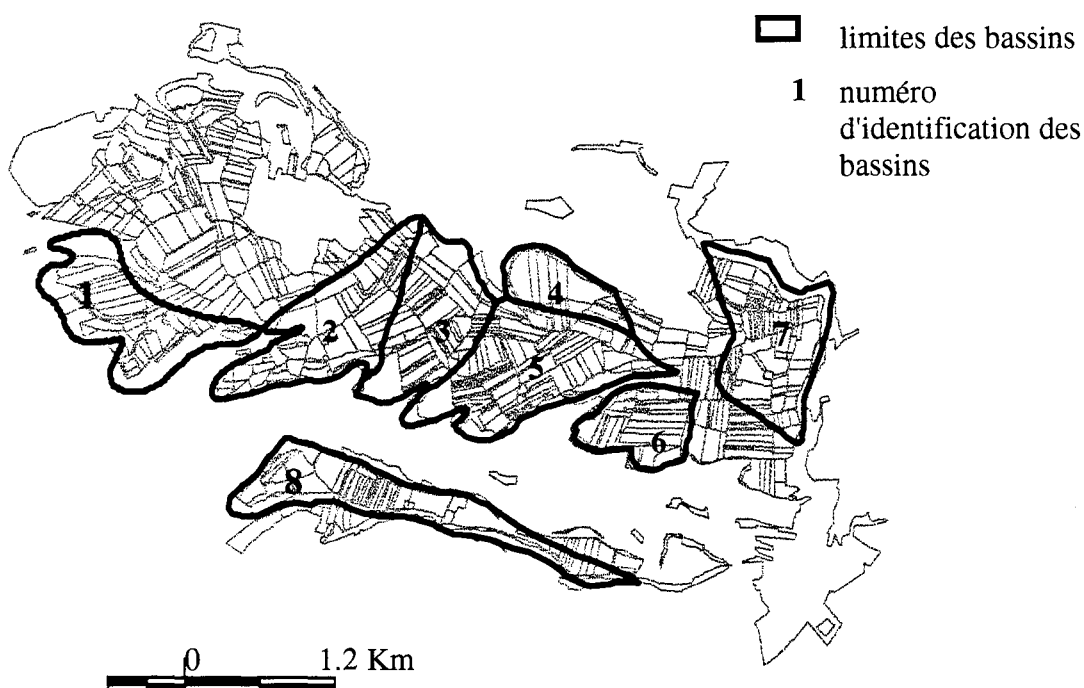
- L'ensemble des calcaires est présent (calcaires coquilliers, sableux, à entroques et à polypiers). L'épaisseur peut atteindre jusqu'à 40 mètres.
- Les calcaires à entroques et à polypiers sont absents. Seuls les calcaires coquilliers et sableux forment la zone d'infiltration, qui est d'épaisseur moindre (30 mètres).

- Seuls les calcaires sableux forment la zone d'infiltration, dont l'épaisseur n'est que de 10 à 15 mètres.

La circulation de l'eau dans ces bassins est de deux types :

- Une circulation rapide dans les fentes, diaclases et les joints de stratification, qui se traduit par des augmentations rapides des débits des sources en période de surplus hydrique.
- Une circulation lente essentiellement dans les calcaires sableux où l'eau se déplace uniquement dans la matrice poreuse. Elle permet un soutien permanent des nappes, même en été.

**Figure II-4 :** Les bassins hydrogéologiques des plateaux du Haut-Saintois (*sur fond de parcellaire agricole*).



### c) *Représentativité des plateaux du Haut-Saintois*

Les plateaux du Haut-Saintois apparaissent comme des systèmes hydrogéologiques karstiques typiques. En effet, ils répondent à la définition proposée par Mangin (1975) : "Le système karstique est représenté par l'ensemble au niveau duquel les écoulements souterrains de type karstique s'organisent pour constituer une unité de drainage". Des comportements du même type peuvent être observés sur l'ensemble de l'aquifère du Dogger et tout particulièrement sur les nombreuses buttes témoins rencontrées dans l'Est de la France (plateau de Gorze, buttes de Liocourt et de

Sainte-Geneviève,...). Les plateaux du Haut-Saintois peuvent donc être considérés comme représentatifs des conditions hydrogéologiques de l'aquifère du Dogger, qui couvre 3 500 km<sup>2</sup>.

### **3. Couverture pédologique**

#### **a) *Atlas des sols de Lorraine***

Jacquin et Florentin (1988) ont décrit une vingtaine de types de sols observables en Lorraine, appartenant à quatre classes.

- Les sols hydromorphes, qui représentent de l'ordre de 60% de la SAU, reposent généralement sur des substrats peu perméables argileux ou marneux. Ils comprennent les sols à nappe permanente situés dans les bas-fonds et les vallées alluviales (7% de la SAU), les sols à engorgement de surface observés essentiellement sur le plateau Lorrain et en Woëvre (33% de la SAU) et les sols à nappe perchée temporaire surtout développés sur des formations superficielles (15 à 20 % de la SAU).
- Les sols calcimagnésiques, qui comprennent les rendzines, les sols bruns calcaires et calciques, reposent sur des substrats filtrants. Ils représentent 25% de la SAU et occupent essentiellement les plateaux du Barrois et de Haye.
- Les sols brunifiés se répartissent sur l'ensemble de la Lorraine. Ils sont soit acides (10% de la SAU) soit plus ou moins lessivés (quelques pour cent).
- Les sols d'apport comprennent les sols alluviaux non hydromorphes (5% de la SAU) et les sols colluviaux.

Ces types de sols ont été cartographiés (Inventaire pour la Gestion et la Conservation des Sols). Cependant bien qu'appartenant à des formations géologiques et à des régions agricoles identiques, une diversité de sols est observable au sein de chacune des unités décrites. Cette diversité s'observe également au niveau d'un bassin versant, voire d'une parcelle. Il est donc nécessaire, pour connaître le secteur, de cartographier les types de sols observables sur les plateaux du Haut-Saintois.

#### **b) *Carte des bassins***

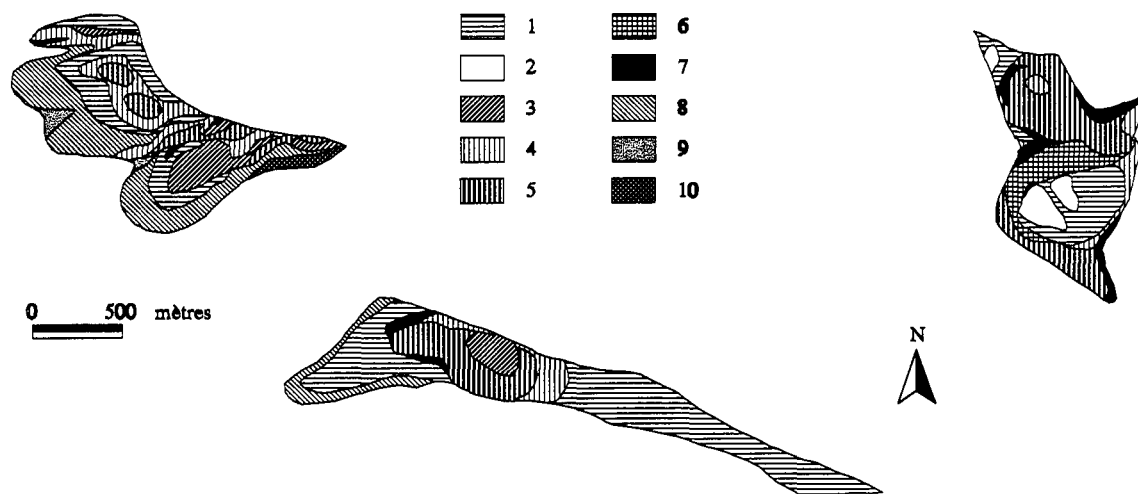
Etant donnée la surface des plateaux (1 000 hectares), seuls trois bassins (sur huit définis par Salou, 1992) ont été cartographiés. Ces bassins ont été choisis en fonction de leurs caractéristiques géologiques et de leur occupation du sol (Tableau II-4). Nous avons retenu les bassins 1,7 et 8.

**Tableau II-4 :** Critères de choix des bassins à étudier.

critère	Quantité totale d'atrazine appliquée en sept ans (1990 et de 1992 à 1997 )	Distance entre la surface du sol et le plancher de la nappe
bassin	en g/ha	en m
bassin 1	< 900	40
bassin 7	> 3900	40
bassin 8	2400	10 à 15

La prospection s'est déroulée au cours de l'hiver 1995/1996. Les sondages ont été réalisés à raison d'une observation par hectare sauf dans les zones aux sols caillouteux superficiels où la prospection a été plus sommaire. Ils ont permis de délimiter une dizaine d'unités cartographiques pédologiquement homogènes (Figure II-5), dont le descriptif complet est donné en annexe.

**Figure II-5:** Carte des sols des bassins 1, 7 et 8 (1 : Rendosols brunifiés ; 2 : Calcisols ; 3 : Calcisols à calcisols ; 4 : Brunisols à calcisols ; 5 : Brunisols ; 6 : Brunisols ; 7 : Brunisols ; 8 : Brunisols luviques, légèrement redoxiques ; 9 : Calcisols à calcisols vertiques, légèrement redoxiques ; 10 : Colluviosols rédoxiques ; 10 : Fluviosols colluviaux à horizon rédoxique de profondeur).



Les profils de sept unités cartographiques ont été analysés en laboratoire. Les trois profils non analysés correspondent pour deux d'entre eux (unités cartographiques 9 et 10) à des zones hydromorphes situées en tête de talweg ou en fond de vallon en aval des sources (ce sont des prairies permanentes ou des bois), et pour l'autre (unité cartographique 2) à un profil voisin de l'un de ceux analysés (unité cartographique 1). Les unités cartographiques 1 à 7 couvrent sur les plateaux, les surfaces situées en amont des sources.

Les critères de discrimination entre les sols sont essentiellement la texture et la profondeur :

- Les sols caillouteux superficiels (unité 1) occupent environ un tiers de la surface et sont situés essentiellement en bordure de plateau. Ils sont dominants sur le plateau étroit (bassin n°8) où affleurent les calcaires coquilliers. Ces sols, légèrement calcaires, à texture équilibrée, sont bien structurés, très perméables, sains et bien drainés. Ces caractéristiques permettent une pénétration au champ et un travail du sol, même après un épisode pluvieux, ce qui explique leurs mises en cultures. Cependant compte tenu du manque de profondeur et de l'importance de la charge caillouteuse, le volume de terre fine disponible pour les racines des plantes est faible. Ces sols présentent donc une faible réserve en eau utile (30 à 50 mm) et une grande sensibilité au lessivage des éléments solubles.

Certaines variantes de ce sol type, plus argileuses et moins calcaires, sont observées ponctuellement, en particulier sur les calcaires les moins altérables : calcaires à polypiers (partie nord du bassin n°1). On peut penser que ces sols présentent des caractéristiques hydrodynamiques voisines du sol type (1), mais ils sont cependant plus difficiles à travailler.

- A l'opposé, "les céons" (dénomination locale), sols profonds sablo-argileux (unité 5 et 6), vraisemblablement développés à partir des calcaires gréseux du Bajocien inférieur, se trouvent au centre des plateaux, là où l'érosion a été la moins intense. Ce sont des sols acides à texture déséquilibrée, la fraction 50-200  $\mu\text{m}$  (sables fins) est dominante et peut dépasser 75%. De ce fait, ces sols sont faciles à travailler et propices aux développements de cultures telles que les pommes de terre, les carottes et les asperges. Mais leur structure est assez fragile, ainsi qu'en témoignent les phénomènes de battance ou les figures d'érosion (rigoles, zones d'accumulation) observées dans les endroits de faible déclivité. Il en résulte pour ce matériau une difficulté à retenir l'eau et les éléments minéraux. Néanmoins, ces types de sol jouent un rôle tampon non négligeable, vis-à-vis de l'eau et les éléments minéraux, du fait du grand volume de terre fine disponible pour les racines des plantes de grande culture. Les profils culturaux observés montrent que l'enracinement est important jusqu'à une profondeur de 1,20 mètre.
- Les unités 3 et 4 (sols dénommés localement "faux céons") sont d'autant plus sensibles au lessivage que l'épaisseur du matériau sablo-argileux est plus faible au-dessus de la roche calcaire.
- Enfin pour l'unité 7, observée sporadiquement en position de légère pente, les modes de circulation d'eau sont plus complexes. Les sols reposent sur des matériaux aux caractéristiques variées, favorisant stagnation et circulations latérales préférentielles des eaux.

En fait, il existe un véritable continuum entre les sols argileux très caillouteux, calcaires superficiels (unité 1) et les sols sablo-argileux profonds, acides (unités 5, 6, 7).

L'unité 8 concerne les pentes de bordure de plateau où affleurent argiles et marnes. Ces formations servent de plancher pour la nappe. Les sols développés sur ce substrat peu perméable, quelquefois recouverts de colluvions ou éboulis, sont généralement argileux et affectés par l'hydromorphie.

Finalement, les sols des plateaux sont très diversifiés. Seuls les sols filtrants ont été mis en culture, les zones hydromorphes étant occupées par des prairies permanentes ou des bois.

#### 4. Contexte climatique

Le climat de la région des plateaux du Haut-Saintois est de type océanique à tendance continentale (Tableau II-5).

**Tableau II-5** : Données climatiques de la station météorologique INRA de Mirecourt (Altitude : 290 m - Long : -6,81G - Lat. : 53,67G)

période de références	Pluviométrie mensuelle	Température mensuelle moyenne	Nombre de jours de gel (I 10cm)	Evapotranspiration potentielle (Penmann)
	en mm 1967 à 1996	en °C 1967 à 1996	en jours 1973 à 1996	en mm 1974 à 1996
Janvier	76	1,0	21	7
Février	64	1,9	21	14
Mars	63	5,0	18	36
Avril	58	7,7	16	62
Mai	77	12,0	6	91
Juin	75	15,2	0	107
Juillet	58	17,6	0	120
Août	71	17,1	0	98
Septembre	78	13,7	2	54
Octobre	67	9,8	7	25
Novembre	81	4,6	15	8
Décembre	84	1,7	20	5
<b>Année</b>	<b>852</b>	<b>8,9</b>	<b>126</b>	<b>628</b>

Les pluies sont réparties de manière régulière au cours de l'année et relativement abondantes. La moyenne, calculée sur 30 ans à la station INRA de Mirecourt (située à une vingtaine de kilomètres), est de 852 mm. Les amplitudes thermiques sont importantes avec une température moyenne du mois le plus froid de 1°C (janvier) et du mois le plus chaud de 17,6°C (juillet). La température moyenne annuelle est de 8,9°C. Les mois de décembre, janvier et février sont les plus froids avec des températures moyennes inférieures à 2°C, ceux de novembre et mars sont plus



proches de 5°C. Le bilan hydrique est généralement excédentaire du mois d'octobre aux mois de mars - avril. Ces mois correspondent aux épisodes de drainage les plus importants et à la période de recharge des nappes. Le tarissement est observé de juin à septembre, avec de fortes variations d'une année sur l'autre.

## 5. Conclusions

Les plateaux karstiques du Haut-Saintois constituent des aquifères isolés, où les transferts de l'eau vers les nappes se font par infiltration et par circulation rapide dans les fentes. Ceci laisse présumer une circulation rapide des polluants vers les nappes. La concomitance de la présence de résidus de s-triazines dans les eaux des sources des plateaux du Haut-Saintois et de l'utilisation quasi-exclusive d'atrazine sur les parcelles cultivées en maïs semble indiquer que ces deux phénomènes sont liés, car l'ampleur des apports agricoles rend négligeable d'éventuelles utilisations à d'autres fins (domestiques,...). Notre première hypothèse est donc vérifiée : la teneur en atrazine de l'eau issue de ces plateaux est le résultat de l'histoire agro-pédoclimatique du territoire qui correspond à son bassin d'alimentation.

Cependant, faute de mesure des teneurs en s-triazines depuis les premières utilisations d'atrazine sur les plateaux, il est difficile d'évaluer l'influence de l'évolution des apports sur la qualité des eaux et même de dater les résidus retrouvés dans les sources, étant donnée l'absence de corrélation entre l'augmentation des teneurs en résidus dans les eaux de source et les dates d'apports d'atrazine sur les bassins d'alimentation (Heydel *et al.*, 1996). On peut également souligner la difficulté et le manque de précision quant à la quantification et à la datation des apports de produits phytosanitaires sur des territoires aussi réduits.

Avant de nous intéresser à la compréhension du devenir de cette molécule sur ce site et à la recherche de pratiques moins polluantes, nous avons essayé de mieux comprendre comment les agriculteurs percevaient ce problème de la pollution, comment ils se sentaient impliqués, et s'ils étaient prêts à modifier leurs pratiques. Car, pour que la teneur en pesticides baisse dans les nappes, il faudrait que l'ensemble des agriculteurs cultivant des parcelles situées sur le bassin d'alimentation adopte de nouvelles pratiques de production. L'agriculteur est le décideur final, sans lequel une politique de modification des pratiques agricoles n'a aucune portée concrète. Il faut donc identifier les facteurs favorisant ou bloquant l'adoption de nouvelles pratiques.

## **D. Potentialités de modification des apports de produits phytosanitaires**

La solution la plus efficace permettant d'éliminer la contamination des sources par les s-triazines, serait de ne plus les utiliser. Or, l'abandon de ces molécules étant exceptionnel dans la région, pour des raisons tant technico-économiques que sociologiques, il faudrait envisager un premier pas en raisonnant et en diminuant de manière sensible les quantités appliquées sur les bassins d'alimentation des sources. Pour cela, il reste à évaluer l'intérêt des agriculteurs pour ces nouvelles pratiques visant la diminution des quantités appliquées. Cette évaluation a été faite uniquement pour la culture du maïs, car c'est la seule dont les pratiques sont réellement connues et aussi, car c'est la seule mise en cause dans la pollution des nappes par les s-triazines.

### **1. Méthode d'investigation**

Une nouvelle enquête a été réalisée auprès des 18 agriculteurs cultivant du maïs sur les bassins d'alimentation (1996). Ils ont été contactés par téléphone afin de prendre rendez-vous pour un entretien de 90 minutes environ, chez eux. Cet entretien visait à obtenir des données complémentaires sur leurs parcelles cultivées en maïs et à connaître plus précisément leurs avis sur les pratiques actuelles de traitement phytosanitaire du maïs, leurs justifications et leurs évolutions possibles. Ils ont été informés que l'entretien serait enregistré. L'entretien a débuté par la description parcelle par parcelle des itinéraires phytosanitaires réalisés en 1996 et ceux envisagés en 1997. Ensuite, les questions ont porté sur leurs pratiques de traitement phytosanitaire du maïs. Il leur a été demandé pourquoi et depuis quand ils pratiquent de cette façon, quels sont les avantages et les inconvénients de ces pratiques par rapport à celles précédemment employées.

Des questions supplémentaires sur le matériel de traitement phytosanitaire (sa description, sa maintenance et les problèmes rencontrés) ont visé à évaluer les notions techniques des exploitants, nécessaires à sa bonne utilisation.

De nombreuses questions avaient déjà été posées au cours des entretiens précédents. Reposer ces questions a permis de recouper les résultats et de suivre l'évolution du comportement des agriculteurs durant ces trois années.

Une enquête sur le même thème a été réalisée auprès des deux techniciens (vendeurs de produits de phytosanitaires).

Lors du dépouillement, les entretiens ont été retranscrits. Le traitement des réponses a été fait par le biais d'une grille de lecture élaborée à partir d'un échantillon de huit agriculteurs choisis au hasard parmi les 17 ayant accepté l'entretien. La grille de lecture a été réalisée à l'aide des

expressions employées par les agriculteurs. Elles ont été regroupées par thèmes subdivisés en items. Chaque item correspond à la reformulation d'une ou plusieurs expressions recensées dans les entretiens. Les données ont été ensuite simplement dénombrées.

## **2. Possibilité d'évolution des pratiques**

Après dépouillement des entretiens, les agriculteurs ont été répartis en deux groupes selon la manière dont ils perçoivent la pratique du désherbage.

### **a) *Les pratiques actuelles***

#### **(1) Le groupe des novateurs (quatre agriculteurs)**

Ce sont des agriculteurs reconnus et identifiés par les autres agriculteurs du village, pour leurs connaissances techniques et leur matériel "de pointe" dont ils maîtrisent l'utilisation. Ils décident leurs pratiques en croisant les conseils des techniciens avec différentes sources d'informations extérieures au site (journaux, agriculteurs d'une autre région, techniciens). Leurs choix des produits et des doses sont faits en fonction de l'efficacité à un stade donné des adventices, des prix et de l'avis des techniciens. Ils effectuent des tours de parcelles, connaissent des adventices, en citent quelques unes et tiennent compte des conditions météorologiques pour le choix du traitement. Ils n'hésitent pas à essayer de nouvelles molécules, bien qu'ils utilisent généralement un traitement unique pour l'ensemble de leurs parcelles. Leurs pulvérisateurs sont récents (moins de cinq ans) et révisés au moins une fois dans l'année.

#### **(2) Le groupe des suiveurs (treize agriculteurs)**

Ils suivent "l'ordonnance" du technicien. Les techniciens ne leur proposent que des recettes simples et éprouvées dont le rapport efficacité / coût est connu. Ils attendent quelques années avant d'adopter de nouveaux produits, afin de voir les résultats sur les parcelles des agriculteurs qui innovent. Ils identifient toujours un leader dans leur village, celui-ci leur sert de référence. L'information entre ces agriculteurs passe essentiellement par la discussion entre voisins lors du prêt de matériel par exemple. Ces agriculteurs n'effectuent pas en général de tour de parcelles, et c'est le technicien qui s'en charge. Ils connaissent peu les adventices. On peut les qualifier de "relativement passifs". Les produits ne sont pas choisis en fonction des adventices, ils utilisent toujours ceux proposés par le technicien comme ayant le plus large spectre. Cependant, ils commencent à tenir compte de la météorologie en n'attendant plus autant qu'avant pour traiter leurs parcelles et à intégrer les rotations dans leur système qui était jusque là axé sur la monoculture du maïs. Bien

évidemment, toutes leurs parcelles sont traitées de manière identique, avec un "surdosage de sécurité". Leurs pulvérisateurs sont vieux, parfois plus de vingt ans, et rarement vérifiés. Ils ne leur permettent donc pas des apports précis.

### (3) Réflexions communes aux deux groupes

Qu'ils appartiennent au groupe des novateurs ou à celui des suiveurs, les agriculteurs reconnaissent tous leur manque de technicité. Ils le justifient par leur caractère d'éleveur : "Nous ne sommes pas des céréaliers, nous n'avons pas besoin d'être pointus". Le maïs occupe une place marginale dans leur temps de travail, ce qui peut empêcher le développement d'une technicité pointue. Cependant, cette place marginale dans le calendrier de travail est à opposer à l'importance que cette culture occupe pour eux dans l'alimentation des animaux. "Le maïs est irremplaçable dans nos systèmes, l'herbe ne vaut rien."

#### *b) Attitude face à la pollution*

L'existence de la pollution des eaux par les pesticides d'origine agricole est généralement connue par les agriculteurs "Paraît qu'y en a". Ce qui n'était pas le cas lors de nos premières enquêtes trois années auparavant, où seuls les nitrates étaient évoqués par les agriculteurs. Cette évolution est à mettre en relation avec le passage annuel d'un enquêteur sur ce sujet et l'évocation récente du sujet par les médias. Cependant, si la pollution est connue, elle n'est pas encore reconnue individuellement "C'est pas nous qui fournissons tous les phyto" "là-bas ils dépassent la norme".

Quant aux solutions à mettre en œuvre pour lutter contre cette pollution, la plupart des agriculteurs interrogés pensent que cela ne les concerne pas "C'est pas les agriculteurs qu'il faut embêter avec ça, nous on met ce qu'on nous dit de mettre. Faut aller voir les techniciens, et même... eux ils disent de mettre ce qu'on leur donne à vendre. C'est les industriels,... Y'zont qu'à produire des trucs qui polluent moins." Certains, ceux qui n'ont pas beaucoup de maïs sur les plateaux, proposent le transfert de sa culture vers les plaines. D'autres proposent de supprimer le maïs, mais ils soulignent les difficultés. En effet, dans ce système de polyculture élevage, le maïs constitue la ressource fourragère primordiale. Il allie à la fois grande productivité et facilité de production. Cette culture, bien qu'elle soit décrite comme coûteuse à produire, apparaît comme une solution de facilité, car les pratiques culturales sont simples, la monoculture est possible et l'ensilage aisé. "C'est très facile de rater un ensilage d'herbe, il faudrait le faire exprès pour rater le maïs". Mais pour la plupart, le maïs est irremplaçable, ils attendent donc la "molécule miracle qui marche, qu'est pas chère, et qui se dégrade". La solution doit venir de l'extérieur.

### c) *Vers de nouvelles pratiques*

Spontanément quelques agriculteurs ont proposé le binage. Selon eux, il a un effet favorable sur le développement du maïs "Un binage vaut un bon arrosage" "Un binage vaut une dose d'engrais".

Les facteurs bloquant l'adoption sont de deux ordres :

- Techniques : "on peut pas biner le maïs à cause des tournières pour faire passer l'ensileuse."; "C'est pas adapté à toutes les terres." ; "C'est difficile, il faut semer droit, sinon y'a plus de maïs." ; "C'est trop pointu et trop cher."

- Psychologiques et sociologiques : Cette technique peut être ressentie négativement car elle rappelle des pratiques manuelles utilisées lors de l'arrivée du maïs dans la région, et les ratées de désherbage "Ça me rappelle l'année où on a raté les chénopodes, il a fallu faire toute la parcelle à la binette".

Finalement dans un tel système, le changement de pratiques est inconcevable sans aide. Pour limiter les risques d'échec dus au manque de technicité de certains agriculteurs, il faudrait d'ailleurs combiner aides financière et technique. Pour ces agriculteurs qui ont récemment accepté de faire composter leur fumier dans le cadre d'une CUMA, une solution collective apparaît envisageable. Cependant, tout changement de pratiques devra tenir compte de l'effet "leader" observé dans chaque village et de l'influence des techniciens. Ces nouvelles pratiques devront être tout d'abord acceptées par ces acteurs pour pouvoir être ensuite étendues à l'ensemble des exploitants.

### d) *Et les techniciens, qu'en pensent-ils?*

Ils dénoncent tous deux le manque de technicité et la place négligeable que représentent les pratiques culturelles chez ces éleveurs. Ils distinguent cependant deux groupes d'agriculteurs selon leur technicité (ces groupes correspondent à ceux que nous avons précédemment décrits).

L'état du matériel de pulvérisation des agriculteurs du groupe des "suiveurs" (trop vieux, mal réglé) ne permet pas d'application fine. Il limite donc les possibilités de choix dans les produits proposés aux agriculteurs de ce groupe. Les deux techniciens pratiquent d'ailleurs une "gestion de fait" des parcelles de ces agriculteurs. Paradoxalement, ils trouvent les agriculteurs du groupe des "leaders" plus à l'écoute de leurs conseils (achat de nouvelles formules...).

Pour eux, la pollution est un mal nécessaire qui a permis de produire du lait à des coûts réduits. Ils mettent plutôt en cause ceux qui produisent les produits (les industriels) que ceux qui les utilisent (les agriculteurs).

L'évolution des pratiques leur paraît envisageable pour les agriculteurs leaders. Par contre, ils pensent que les autres ne voudront ou ne pourront pas suivre.

### **3. Conclusions : Des changements de pratiques envisageables**

Au terme de cette enquête, on peut conclure tout d'abord que le comportement des agriculteurs reste globalement indifférent à la qualité de l'eau, même s'ils respectent la plupart du temps les doses autorisées. C'est ce qui ressort de nos enquêtes quant aux choix des produits, des doses appliquées et de l'entretien du matériel de pulvérisation. Mais il faut remarquer que, d'une part, les agriculteurs connaissent la pollution et que, d'autre part, ils sont prêts à modifier leurs pratiques si on leur en donne les moyens. A ce titre, la plupart d'entre eux ont déjà accepté de les modifier ces dernières années afin de réduire la pollution nitrique.

Cependant, les modifications permettant de limiter les risques de transfert de produits phytosanitaires sont plus difficiles à mettre en œuvre que celles pour les nitrates. En effet, les techniques disponibles actuellement exigent toutes une grande technicité et un matériel performant. Ainsi, l'intégration de ces nouvelles contraintes environnementales ne sera possible qu'avec l'utilisation de techniques économiquement acceptables accompagnée d'aides à la fois technique et financière. Nous pensons qu'un soutien politique serait également utile car il légitime l'ensemble du processus de modification.

## ***E. Conclusion de la première partie***

Les plateaux du Haut-Saintois apparaissent comme un territoire agricole, à l'écart des grandes voies de communication et des activités industrielles. La pollution des eaux souterraines y est essentiellement due aux activités agricoles.

Face aux problèmes de pollutions des eaux, les agriculteurs des plateaux apparaissent relativement conciliants. En effet, après avoir modifié leurs pratiques pour répondre à la pollution nitrique, ils sont encore prêts à le faire pour réduire la pollution par les pesticides à condition que l'on leur propose des techniques économiquement viables et accompagnées d'une aide financière et technique.

Les plateaux du Haut-Saintois peuvent être considérés comme un bon terrain d'étude des relations pratiques phytosanitaires / qualité des eaux. Non seulement car l'activité agricole est la seule utilisatrice du territoire, mais également car ces plateaux sont représentatifs à la fois du mode de circulation des eaux dans un système karstique et d'une partie de l'activité agricole rencontrée en Lorraine.

L'atrazine est la molécule la plus utilisée sur les plateaux. Sa présence dans les eaux dans des proportions supérieures aux normes en vigueur amène à définir la culture du maïs comme support privilégié de l'étude des relations entre pratiques phytosanitaires et qualité des eaux. Ce choix est renforcé par le fait que peu de matières actives sont employées sur maïs, contrairement aux autres cultures. Cette simplicité des traitements facilite leur étude dans cette région de polyculture élevage où les agriculteurs n'utilisent pas ou peu de fiches de conduite parcellaire et ont quelques difficultés à se rappeler précisément des traitements effectués sur leurs parcelles.

Afin de contribuer à élucider les relations qui existent entre des systèmes de culture apportant de l'atrazine et la dégradation de la qualité des eaux, il convient maintenant de préciser le comportement de cette molécule lors de son arrivée au sol.

**Synthèse bibliographique : Devenir de l'atrazine après son application au champ**





### **III.Synthèse bibliographique : Devenir de l'atrazine après son application au champ**

Quel que soit le type de traitement (pré-semis, post-semis, foliaire,...), c'est le sol qui, *in fine*, reçoit directement ou indirectement la presque totalité des pesticides utilisés (Schiavon *et al.*, 1995). Dès que le pesticide atteint le sol, il se distribue dans les trois phases : solide, liquide et vapeur. Et c'est cette répartition qui conditionne alors son comportement et sa dispersion dans l'environnement (Barriuso *et al.*, 1994). Cette répartition est le résultat d'un équilibre entre des phénomènes d'adsorption, de désorption et de volatilisation. Mais cet équilibre n'est pas stable dans le temps. En effet, les pesticides fixés sur la fraction solide peuvent repasser en solution, au moins partiellement. Tandis que ceux en solution peuvent être entraînés avec les mouvements de l'eau (lessivage et ruissellement), et / ou être dégradés par les organismes du sol.

#### **A. L'immobilisation de l'atrazine et de ses produits de dégradation**

L'immobilisation joue un rôle majeur dans le devenir des pesticides, car elle conditionne les quantités susceptibles d'être transférées ou dégradées. On pourra se reporter à trois synthèses bibliographiques exhaustives, la première concerne l'adsorption des pesticides (Calvet *et al.*, 1980), les deux autres traitent plus particulièrement de l'adsorption de l'atrazine (Kervevan-Morau, 1997 ; Schiavon, 1980).

Le phénomène d'adsorption correspond à la rétention d'un soluté à la surface d'un solide (Calvet, 1989). Expérimentalement, la quantité adsorbée est déterminée par la mesure de la quantité de soluté restant en solution après un temps de contact donné. En faisant varier ce temps de contact, on établit des cinétiques d'adsorption. Lorsque ce temps est suffisamment long, on atteint un équilibre qui permet ensuite la construction d'isothermes d'adsorption. Celles-ci sont obtenues, à l'équilibre et à température constante, en faisant varier les concentrations initiales en soluté. Différents modèles ont été proposés pour décrire ces cinétiques et isothermes.

#### **1. Description mathématique et modèles**

##### **a) Cinétique d'adsorption**

Selon Jamet *et al.* (1985), les cinétiques d'adsorption sont décrites par trois modèles : un modèle hyperbolique et deux modèles à compartiments. Ces modèles ont pour objectifs de décrire comment et après quel délai est atteint l'équilibre d'adsorption.

Le premier modèle (hyperbolique) est un modèle empirique déduit de l'allure des courbes. Les deux autres sont des modèles explicatifs à compartiments fermés. Le modèle à deux compartiments distingue l'eau et le sol. Celui à trois compartiments intègre un compartiment supplémentaire pour le sol afin de distinguer une adsorption rapide d'une adsorption lente.

Le meilleur ajustement est obtenu avec le modèle à trois compartiments, puis avec le modèle hyperbolique et enfin avec le modèle à deux compartiments. Ceci est à rapprocher des remarques émises par Kervevan-Moreau (1997) quant à la description des expérimentations d'adsorption. En effet, cet auteur souligne que ce qui est appelé sorption comporte aussi des phases de diffusion et de convection à travers la microporosité du sol. Ainsi, l'adsorption se fait en deux phases. Durant la première phase, la quantité adsorbée augmente très rapidement, alors qu'elle ne progresse que lentement dans la seconde phase, ce qui traduit la diffusion et la convection vers des sites non immédiatement accessibles.

### **b) Isothermes d'adsorption**

Le formalisme mathématique le plus utilisé pour décrire les isothermes d'adsorption est le modèle de Freundlich :  $Q_{ads} = (K_f) \times (C_e)^{n_f}$  où  $Q_{ads}$  est la quantité de pesticide adsorbée à l'équilibre et  $C_e$  la concentration du pesticide restant en solution à l'équilibre. Les paramètres  $K_f$  et  $n_f$  représentent respectivement la capacité d'adsorption et l'intensité de l'adsorption (courbure de l'isotherme). Les valeurs de  $n_f$  sont souvent proches de 1, ce qui traduit une linéarité de l'adsorption. On a alors  $K_f = Q_{ads} / C_e$ , qui correspond au coefficient de partage de la molécule entre le sol et l'eau.

L'intérêt principal de ces modèles d'adsorption est de permettre l'obtention de coefficients de références caractéristiques des conditions de l'expérimentation. Les variations de ces coefficients ( $K_f$  et  $n_f$ ) pour différentes conditions expérimentales permettent d'évaluer l'influence des facteurs étudiés. Selon Calvet (1980), l'adsorption dépend des propriétés physico-chimiques du soluté (dans notre cas, l'atrazine et ses dérivés), de l'adsorbant (le sol) et d'un ensemble de paramètres (température, pH, teneur en eau,...).

## **2. Propriétés de l'atrazine**

La présence d'atomes d'azote, disposant d'électrons libres pouvant être partagés, donne à l'atrazine un caractère de base faible. Deux radicaux alkyl donateurs d'électrons (en position 4 et 6) renforcent son caractère basique. Son pKa est de 1,7.

Selon Calvet (1980) quatre caractéristiques physico-chimiques essentielles déterminent l'adsorption d'une molécule :

1. La structure électronique de la molécule (le caractère ionique, la polarité et la polarisabilité déterminent le type de liaison entre la molécule et l'adsorbant).
2. L'aptitude à être ionisée (pKa).
3. La taille, qui, si elle est importante, peut limiter la pénétration entre les feuillets d'argile (parachor).
4. La solubilité qui dépend à la fois de la molécule (nature chimique : caractère hydrophile ; et structure moléculaire : parachor) et des caractéristiques de la solution (température, pH, teneur en sel).

Cependant, malgré l'ampleur des travaux réalisés sur ce sujet, il est difficile de prévoir l'adsorption d'une molécule uniquement à partir de sa nature physico-chimique car les propriétés de l'adsorbant ont aussi une influence marquée sur l'adsorption.

### 3. Propriétés de l'adsorbant

Elles sont complémentaires des propriétés moléculaires du pesticide et contribuent en partie à expliquer les liaisons entre le pesticide adsorbé et l'adsorbant. Nous nous limiterons à l'examen des composants des sols (matières organique et minérale).

#### a) *Matière organique des sols*

##### (1) Teneur en matière organique

De nombreux auteurs ont montré que la teneur en matière organique est le principal facteur expliquant l'adsorption de l'atrazine (Talbert et Fletchall, 1965 [ $r = 0,82$ ] ; Stevenson, 1972, Seybold *et al.*, 1994 [ $r = 0,84$ ]). Hamaker et Thompson (1972) ont donc rapporté l'adsorption au taux de carbone organique :

$$\mathbf{Koc} = 100 \times \mathbf{Kf} / \mathbf{OC},$$

avec **Koc** = capacité d'adsorption rapportée au taux de carbone organique ; **Kf** = capacité d'adsorption ; **OC** = teneur en carbone organique en %. Ce concept du **Koc** suppose que la capacité d'adsorption est seulement contrôlée par le taux de matière organique. Or il a été montré qu'elle dépendait aussi de la nature de la matière organique (Schiavon *et al.*, 1990).

## (2) Nature de la matière organique

La plupart des auteurs indique qu'à teneur égale en matière organique, un sol plus humifié adsorbe plus intensément l'atrazine. La relation entre la capacité d'adsorption et la teneur en matière organique n'est pas linéaire (Calvet, 1980 ; Dousset, 1994). Schiavon *et al.* (1990) ont montré que la capacité d'adsorption de l'atrazine diffère selon les composants de la matière organique (acides fulviques et humiques). Ils en concluent que les mécanismes d'adsorption doivent être différents.

Les résultats obtenus sur des composés isolés du sol sont toujours délicats à extrapoler au sol total. Toutefois, la prédominance des acides humiques par rapport aux acides fulviques pour l'adsorption de l'atrazine semble être confirmée par les résultats de Paya-Perez *et al.* (1992) qui indiquent, à l'aide d'une analyse en composantes principales, une explication de 71% de la capacité d'adsorption par les acides humiques, alors que les acides fulviques n'expliquent rien. Cependant, la répartition de l'atrazine au sein des substances humiques varie avec le temps. Ainsi, la plupart des travaux a montré une fixation tout d'abord sur les acides fulviques, puis un transfert vers les acides humiques et les humines (Schiavon, 1977 ; Bertin, 1989 ; Barriuso *et al.*, 1991).

Les substances humiques sont souvent associées à la fraction minérale des sols et en particulier aux argiles pour former le complexe argilo-humique. Ce dernier a des propriétés différentes de la somme des propriétés individuelles des substances humiques et des argiles. Dans la littérature l'adsorption de l'atrazine a essentiellement été expliquée en séparant les différents constituants des sols, car la matière organique masque souvent le rôle joué par les argiles.

### *b) Nature minéralogique des argiles*

#### (1) Rôle de la teneur en argile dans l'adsorption

La contribution des argiles est importante dans l'adsorption des pesticides lorsque la teneur en matière organique est faible (Calvet, 1989). Les résultats des travaux de Seybold *et al.* (1994), réalisés sur cinq sols sableux du Wisconsin, montrent qu'effectivement la capacité d'adsorption est corrélée principalement avec la teneur en matière organique sauf dans les échantillons de sols pauvres en matières organiques prélevés en profondeur où la capacité d'adsorption est corrélée avec la teneur en argiles. Grundl et Small cités par Kervevan-Moreau (1997) ont mis en évidence l'existence d'une valeur, du rapport **% d'argile / % de matière organique**, à partir de laquelle l'adsorption par les argiles représente 50 % de l'adsorption totale. Cette valeur est de 62 pour l'atrazine. Locke (1992) a signalé qu'une valeur de ce rapport supérieure à 30 implique un rôle significatif des argiles dans l'adsorption.

## (2) Importance de la nature des argiles

Les propriétés adsorbantes des argiles sont dues à leur capacité d'échange cationique (100 à 150 meq/100mg pour les vermiculites) et à leur surface spécifique souvent très grande (800 m<sup>2</sup> /g pour les montmorillonites). Mais selon Calvet (1989), il est difficile de tirer des règles générales concernant les propriétés spécifiques d'adsorption des argiles. En effet, pour un même type d'argile et dans les mêmes conditions expérimentales, Vallet *et al.* (1973) ont obtenu des résultats différents selon la provenance géographique de l'argile.

L'adsorption sur les argiles semble cependant être due à leur capacité d'échange de cations, à la nature des cations compensateurs, au pH de la solution, à leur pH de surface ainsi qu'aux oxydes et hydroxydes situés à leur surface.

### c) *Oxydes et hydroxydes (métaux)*

En ajoutant de l'aluminium et du fer à des argiles pures, Tercé et Calvet (1977) ont augmenté de façon considérable l'adsorption de l'atrazine. Les ions Al<sup>3+</sup> et Fe<sup>2+</sup> ont formé des hydroxydes à la surface des argiles et ont considérablement modifié les propriétés de ces dernières. L'importance des sesquioxides est confirmée par Huang *et al.* en 1984, qui ont montré une baisse significative de l'adsorption de l'atrazine après les avoir détruits.

### d) *Conclusions*

L'adsorption de l'atrazine est principalement influencée par la quantité et la nature de la matière organique. Or les constituants du sol, qu'ils soient organiques ou minéraux, ne sont pas constants dans le temps, il paraît donc difficile de décrire l'adsorption de l'atrazine par un sol uniquement à partir de la composition de ce dernier. Par voie de conséquence, il est aussi difficile d'établir des critères de classement des sols.

Les produits de dégradation de l'atrazine sont également susceptibles d'être adsorbés. Dès 1980, Schiavon *et al.* les ont classés par ordre décroissant d'adsorption :

**Atrazine > Dé-iso-propyl-atrazine > Diamino-atrazine > Dé-éthyl-atrazine.**

Ce classement obtenu pour un pélosol diffère légèrement pour un sol brun lessivé. Cependant, les produits de dégradation sont toujours moins adsorbés que l'atrazine. Brower *et al.* (1990) et Kervevan-Moreau (1997), ont confirmé cette observation, mise à part pour l'hydroxy-atrazine dont l'adsorption est plus intense que celle de l'atrazine. Tout comme pour l'atrazine, l'adsorption des métabolites dépend de la composition chimique des sols, mais également des propriétés du milieu.

#### 4. Propriétés du milieu

##### a) *Température*

L'adsorption est, d'une manière générale, un phénomène exothermique. Ainsi, l'augmentation de température, qui de surcroît augmente la solubilité, devrait diminuer la réaction. Cependant selon Calvet (1980), les effets de la température sont très variables, l'adsorption pouvant augmenter, diminuer ou rester constante. Cette diversité des effets impliquerait l'intervention de plusieurs mécanismes lors de l'adsorption.

##### b) *Teneur en eau du sol*

L'eau intervient comme composé chimique réagissant avec le sol et les solutés. Ainsi, les molécules d'eau sont en compétition avec celles d'atrazine pour la fixation sur les acides fulviques (Schiavon, 1990). Cependant sur un sol entier, Calvet et Lefèvre (1984) ont montré une relation positive entre la teneur en eau et l'adsorption de l'atrazine. La même observation avait été faite par Grover et Hance (1970), qui ont supposé que la dilution entraînait à la fois la destruction des microagrégats et l'augmentation de l'interface sol-eau, ce qui favoriserait l'adsorption. Mais, il convient de rappeler qu'en conditions naturelles, l'adsorption a lieu essentiellement en milieu non saturé et dans ce cas l'adsorption augmente avec la diminution de la teneur en eau (Calvet, 1989).

##### c) *pH*

Le pH joue un rôle majeur, car il modifie l'état d'ionisation de l'atrazine. Trois types de comportements ont été observés (Calvet, 1980).

- L'adsorption de l'atrazine diminue avec l'augmentation du pH. Ce comportement a été observé par Bailey *et al.* (1968) lors de l'adsorption sur des montmorillonites. Ils ont expliqué ce phénomène par une protonation de l'atrazine avec la baisse du pH, d'où une adsorption facilitée par des échanges de cations avec la montmorillonite.
- L'adsorption de l'atrazine augmente avec le pH jusqu'à une valeur maximale proche de son pKa, puis diminue. Le maximum est attribué à une compétition entre les molécules d'atrazine ionisées et les protons pour les sites d'échange des argiles et de la matière organique.
- Sur charbon actif, l'adsorption de l'atrazine s'accroît avec le pH. Elle se comporte comme une molécule neutre pour s'adsorber par des liaisons de Van der Waals.

#### **d) Teneur en matière organique dissoute**

L'atrazine pré-incubée avec de la matière organique dissoute s'adsorbe moins sur le sol. Barriuso *et al.* (1992) ont expliqué ce phénomène par une interaction de l'atrazine avec la matière organique dissoute qui augmente la solubilité apparente de l'atrazine et donc diminue la quantité adsorbée. Cependant, lorsque la matière organique dissoute est pré-incubée avec le sol, l'adsorption de l'atrazine est augmentée. La matière organique dissoute s'est adsorbée sur le sol et a augmenté la capacité d'adsorption de ce dernier. Ainsi, en s'adsorbant sur le sol, la matière organique dissoute favorise l'adsorption de l'atrazine par l'augmentation des sites d'adsorption. Alors qu'en restant en solution, la matière organique augmente la solubilité apparente de l'atrazine.

Ceci a des conséquences sur les risques de lessivage de l'atrazine. En augmentant le pH d'un sol par chaulage ou par application d'un engrais azoté, on favorise la mise en solution de la matière organique et on augmente ainsi la solubilité de l'atrazine et les possibilités de lessivage (Liu *et al.*, 1995).

#### **e) Structure du sol**

Babut *et al.* (1996) ont comparé sur deux sols différents le comportement d'herbicides après application. Quelle que soit l'année et pour l'ensemble des produits appliqués au printemps, les concentrations et les quantités moyennes de pesticide exportées par le sol argileux ont toujours été plus importantes que celles exportées par le sol limoneux. Les auteurs l'expliquent par une structure de sol différente. En effet, bien que préparé de la même façon, le sol argileux conserve toujours, du fait de sa meilleure stabilité structurale, une structure plus motteuse et plus irrégulière qui favorise la circulation rapide de l'eau au travers de la couche de labour. Consécutivement, les surfaces et les temps de contact sol-eau sont réduits et limitent l'adsorption au cours du trajet du produit solubilisé en surface.

Ainsi, toute structure favorisant l'infiltration rapide de l'eau limite le contact sol-eau et par-là réduit d'autant l'adsorption. Ce phénomène sera plus détaillé dans les paragraphes consacrés au lessivage.

### **5. Conclusions**

L'adsorption de l'atrazine et de ses métabolites dépend à la fois des constituants des sols et des conditions de milieu. Ces molécules sont retenues par différentes liaisons, qu'il est difficile de décrire ou même de prévoir.



Dans ces conditions, l'évaluation des capacités de rétention de l'atrazine et de ses métabolites par un sol à partir de sa composition et des conditions extérieures est très difficile. D'autant plus qu'à ces phénomènes d'adsorption se superposent des mouvements de la solution du sol et donc des phénomènes de désorption.

## **B. Désorption et formation de résidus non extractibles**

### **1. Définitions**

Dès 1966, Mc Glamery et Slife, ont montré que l'adsorption de l'atrazine est un phénomène réversible de façon plus ou moins complète selon les conditions de température, de pH et de concentrations. Depuis, de nombreux auteurs (Schiavon, 1988 ; Singh *et al.*, 1989 ; Dousset, 1994, Kervevan-Moreau, 1997) ont observé une hystérésis lors de la désorption de l'atrazine. Cette hystérésis proviendrait pour partie de résidus liés au sol et non désorbables. Dès 1975, l'U.S. Environmental Protection Agency a proposé une définition des résidus non extractibles : "résidus non-extractibles par les solvants organiques non identifiables chimiquement et restant, après extraction exhaustive, au sein des fractions "acides fulviques", "acides humiques" et "humine". Cette définition a été réactualisée par l'I.U.P.A.C. en 1984 : "Les résidus non extractibles dans les plantes et les sols sont des espèces chimiques ayant pour origine des pesticides utilisés selon de bonnes pratiques agricoles et qui sont non extractibles par des méthodes qui ne changent pas de manière significative la nature chimique de ces résidus. Les fragments recyclés par des voies métaboliques conduisant à des produits naturels sont exclus de cette définition".

### **2. Modèles de désorption**

Si l'adsorption de l'atrazine est largement étudiée par le biais d'isothermes et de cinétiques, la désorption l'est beaucoup moins. Cette méconnaissance de la désorption provient essentiellement de la lourdeur des expériences et de la difficulté à obtenir des résultats reproductibles. La désorption est essentiellement étudiée par des isothermes.

Les résultats sont décrits à l'aide d'un modèle mathématique dérivé de l'équation de Freundlich (Schiavon *et al.*, 1990). Il tient compte de l'état adsorbé initial, quantités initialement adsorbées ( $Q_{ads0}$ ) et de la concentration à l'équilibre ( $Ce0$ ) à l'issue de cette dernière adsorption. La formulation de ce modèle est donc la suivante :

$$Q_{ads} = Q_{ads0} - K_{fd} \times (Ce0 - Ce)^{n_{fd}}$$

où  $Q_{ads}$  représente la quantité restant adsorbée après la désorption et  $Ce$  la concentration à

l'équilibre. Les coefficients **K<sub>fd</sub>** et **n<sub>fd</sub>** représentent respectivement la capacité de désorption (ou constante de désorption) et un indicateur de l'intensité de la désorption. Cette formulation permet l'estimation des quantités non désorbables, ou irréversiblement adsorbées, par extrapolation de **Q<sub>ads</sub>** à **C<sub>e</sub> = 0**.

En 1992, Barriuso *et al.* ont proposé un nouveau modèle décrivant la désorption en ajoutant une phase de désorption linéaire à une phase de désorption inversement exponentielle, ce qui correspond à la désorption de deux compartiments. La formulation est la suivante :

$$Q_{ads} = (K1 \times C_e) + Q_{ads2} \times (1 - e^{-(K2 \times C_e)})$$

**C<sub>e</sub>** est la concentration à l'équilibre ; **K1** (paramètre linéaire) et **K2** (paramètre exponentiel) sont les capacités de désorption de chaque compartiment ; **Q<sub>ads2</sub>** est la quantité adsorbée dans le compartiment exponentiel ; **Q<sub>ads</sub>** est la quantité restant adsorbée après la désorption. D'après ces auteurs, ce modèle décrit mieux la désorption que le modèle de Freundlich, tout particulièrement aux points extrêmes des isothermes. Il est assimilable à deux isothermes, l'une exponentielle et l'autre linéaire correspondant à l'intensité de l'adsorption dans chacun des compartiments.

### 3. Quantification des résidus non-extractibles

La quantification des résidus non-extractibles n'a été possible qu'avec l'utilisation de molécules marquées. La proportion de résidus non-extractibles varie d'un sol à l'autre en fonction de la teneur et de la nature de la matière organique (Barriuso *et al.*, 1991). Elle dépend aussi de la concentration et de la structure du résidu (Schiavon, 1988), ainsi que du temps de contact entre le résidu et le sol (Schiavon *et al.*, 1988 ; Miller *et al.*, 1997).

### 4. Nature des résidus non-extractibles

La nature de ces résidus n'est pas très connue, car leurs identifications et leurs quantifications posent de nombreux problèmes analytiques. Cependant Kruger *et al.* (1997) ainsi que Moreau et Mouvet (1997) ont montré la formation de résidus non-extractibles à partir de métabolites de l'atrazine (dé-éthyl-atrazine et hydroxy-atrazine). Schiavon (1988) a calculé au moyen d'un indice de potentiel, les possibilités de formation de résidus non-extractibles des métabolites de l'atrazine. Son classement est le suivant avec par ordre décroissant :

**diamino-atrazine > dé-iso-propyl-atrazine > dé-éthyl-atrazine > atrazine > hydroxy-atrazine.**

## 5. Localisation des résidus non-extractibles

Les résidus non-extractibles sont essentiellement observés dans les premiers centimètres de la couche de labour (Miller *et al.*, 1997). Ceci a été mis en relation avec la richesse en matière organique et en résidus d'atrazine des horizons superficiels par rapport aux horizons plus profonds (Schiavon *et al.*, 1995 ; Kruger *et al.*, 1997). Les études de localisation des résidus non-extractibles au sein des différentes composantes d'un sol ont montré que l'atrazine est fixée préférentiellement à la matière organique et tout particulièrement aux acides fulviques puis aux acides humiques et à l'humine (Sullivan et Felbeck, 1968 ; Schiavon *et al.*, 1977 ; Khan, 1978 ; Barriuso *et al.*, 1991). En réalité, la distribution au sein de ces différentes fractions n'est pas stable dans le temps, et ces auteurs ont observé une diminution progressive des résidus liés aux acides fulviques et une augmentation simultanée dans les acides humiques et les humines. Il y aurait un transfert progressif des résidus liés aux acides fulviques vers les acides humiques et les humines. Les travaux de Hayar *et al.* (1997) semblent confirmer cette hypothèse. En effet, après un temps de contact de l'ordre d'une année entre les résidus d'atrazine et le sol, ces auteurs ont retrouvé l'essentiel des résidus lié à l'humine.

## 6. Stabilité des résidus non-extractibles

Si les résultats de Capriel *et al.* (1985) ont indiqué une pérennité des résidus liés sur une décennie, il n'en est pas de même pour les autres auteurs. En effet, Bernoux (1991) et Feuvrier (1993) ont observé la libération de résidus liés après un stockage prolongé. De plus, selon Schiavon *et al.* (1996), ces résidus seraient susceptibles d'être libérés de manière progressive et diffuse durant plusieurs années après l'arrêt des traitements. Cette libération serait due à l'alternance de phases d'humectation et de dessiccation. Hayar *et al.* (1997) ont également observé cette libération. Ils l'ont attribuée principalement à des phénomènes physico-chimiques (température et humidité) et secondairement à l'activité de la flore microbienne.

## 7. Conclusions

La désorption de l'atrazine est, comme l'adsorption, un phénomène essentiellement influencé par la teneur et la nature de la matière organique des sols. Elle dépend également des conditions de milieu. Tout comme pour l'adsorption, il est malaisé de prévoir les quantités de résidus remises en solution et susceptibles de migrer vers les nappes. Cependant, il semble possible de limiter la désorption en augmentant la teneur en matière organique des sols avant le traitement à l'atrazine (Businelli, 1997).

Une part plus ou moins grande des résidus adsorbés est difficilement remise en solution. Cette formation de résidus non-extractibles dépend de la teneur et de la nature de la matière organique des sols, ainsi que des conditions de milieu. Elle est également délicate à prévoir, car les résidus dits "non-extractibles" sont sujets à des remises en solutions à plus ou moins long terme (Demon, 1994).

L'immobilisation de l'atrazine et de ses métabolites par les sols est donc de deux types. On peut distinguer une immobilisation temporaire et une immobilisation quasi permanente. Dans le premier cas, l'immobilisation limite à court terme les possibilités de migration vers les aquifères et dilue la pollution sur une période plus ou moins longue. Lorsque l'immobilisation est quasi-permanente, on pourrait être tenté d'assimiler ce processus à une réduction des risques de pollution des eaux. Il s'avère cependant qu'une partie au moins des résidus immobilisés peut être remobilisée. Cette immobilisation constitue donc également un risque de pollution des aquifères à long terme.

### **C. Dégradation de l'atrazine**

La dégradation est un processus essentiel influant sur la persistance et les possibilités de contamination. En effet, contrairement aux phénomènes d'immobilisation et d'entraînement qui assurent soit un stockage plus ou moins temporaire soit un déplacement de la matière active, la dégradation entraîne la disparition du produit par sa transformation. Cette transformation peut aller jusqu'à la disparition totale du produit ou simplement former des produits de dégradation intermédiaires. Elle est le résultat de processus abiotiques et biologiques.

#### **1. Dégradation abiotique**

En l'absence d'activité biologique, l'action d'agents physiques ou chimiques peut conduire à une transformation de l'atrazine.

Une première voie de dégradation est la photodécomposition. Les rayonnements ultraviolets émis par la lumière conduisent à une photodécomposition de la molécule (Hustert *et al.*, 1991 ; Pelizzetti *et al.*, 1992). Ce phénomène de dégradation, qui peut avoir lieu à la surface du sol, dans l'air et les eaux de surface, est d'intensité relativement faible par rapport aux autres voies de dégradation, surtout sous un climat tempéré. Il conduit à la formation d'hydroxy-atrazine et de dérivés déalkylés (Pelizzetti *et al.*, 1990).

Une deuxième voie de dégradation abiotique de l'atrazine est l'hydroxylation. Elle a lieu essentiellement dans les premiers centimètres des sols et aboutit principalement à la formation d'hydroxy-atrazine. Elle est favorisée par l'adsorption des molécules sur les composants du sol.

Comme toute réaction chimique, elle est conditionnée par la température, le pH, mais aussi par la qualité de la matière organique et la nature des argiles (Schiavon, 1980).

## 2. Dégradation biologique

Elle est le fait de champignons et de bactéries (Skipper *et al.* 1967 ; Mirgain *et al.*, 1995) et souvent considérée comme la principale voie de dissipation des pesticides. Cependant, l'atrazine, utilisée principalement comme source d'azote et de carbone par des bactéries (Mandelbaum *et al.*, 1995), est une molécule étrangère pour les micro-organismes, qui de ce fait disposent rarement de l'ensemble des enzymes nécessaires à sa dégradation complète. Ainsi, la dégradation biologique est généralement assurée par une succession de populations microbiennes différentes. Elle aboutit principalement à la formation de résidus déalkylés (dé-éthyl-atrazine, dé-iso-propyl-atrazine, didéalkyl-atrazine), mais également déhalogénés (hydroxy-atrazine), déaminés ou à noyau clivé. L'ensemble de ces voies de dégradation a été décrit dans une synthèse bibliographique réalisée par Dousset (1994).

## 3. Minéralisation

La dégradation complète de l'atrazine (minéralisation) est le résultat combiné de l'action de diverses souches microbiennes. C'est un phénomène relativement lent qui nécessite le clivage du cycle s-triazinique. Ainsi, moins de 1% d'atrazine a été minéralisé au cours d'une incubation de 45 jours réalisée par Dousset (1994). Cependant, selon Abdelhafid *et al.* (1996), des applications répétées d'atrazine peuvent entraîner l'apparition de souches aptes à minéraliser l'atrazine. Ostrofsky *et al.* (1997) ont d'ailleurs montré une minéralisation de 80% de l'atrazine marquée dans un sol traité annuellement depuis 25 ans, alors qu'elle est inférieure à 30% pour un sol traité une année sur quatre depuis 25 ans et inférieure à 7% pour un sol non traité auparavant. Ils en ont conclu qu'un apport annuel unique d'atrazine permettait l'établissement et le maintien d'une flore adaptée à la minéralisation.

## 4. Cinétique de dégradation

### a) Description mathématique et modèles

La dissipation des herbicides est souvent décrite par une cinétique du premier ordre :

$$dC/dt = - kC$$

(avec **C** : concentration en atrazine dans le milieu, **t** : temps depuis le traitement, **k** : constante de dégradation). Elle est représentée linéairement en échelle semi-logarithmique (Hurle et Walker,

1980). Ce modèle n'aborde pas l'apparition des produits de dégradation, il se contente d'observer la disparition de l'herbicide. Si la dissipation suit parfaitement cette cinétique de premier ordre, il est possible de calculer la demi-vie de la molécule ( $t_{1/2}$ ) qui correspond au temps nécessaire à la disparition de la moitié de la dose apportée :

$$t_{1/2} = \ln 2/k$$

Les valeurs de demi-vie rapportées dans la littérature sont très variables car elles sont liées aux caractéristiques de l'expérimentation (Tableau III-1).

**Tableau III-1** : Demi-vie de l'atrazine observée pour différentes conditions d'expérimentation

$t_{1/2}$ (jours)	milieu	type de sol	Conditions	formulation	Auteurs
30-42	parcelle	limon sableux	conditions naturelles	produit commercial	Gish <i>et al.</i> ,
101-119	parcelle	limon sableux	conditions naturelles	encapsulé	1994
55	parcelle	limon	conditions naturelles	produit commercial	Weed <i>et al.</i> ,
57-89	parcelle	argile	conditions naturelles	produit commercial	Barriuso
42-54	parcelle	argile	conditions naturelles + boues	produit commercial	<i>et al.</i> , 1994
86-122	parcelle	argile	conditions naturelles	produit commercial	Barriuso
51-95	parcelle	argile	conditions naturelles + boues	produit commercial	<i>et al.</i> , 1994
31-54	parcelle	limon sableux	conditions naturelles	produit commercial	Workman <i>et al.</i> , 1995
16-209	laboratoire		30°C à 5°C		Walker, 1978
66-87	laboratoire	limon argileux à argile	20°C, obscurité	<sup>14</sup> C	Dousset, 1994

### b) *Influence de la température et de l'humidité*

Dès 1969, Roeth *et al.* ont mis en évidence les influences positives de l'état d'humectation du sol et de la température sur la dégradation. Ainsi, à température élevée (30°) pour une humidité constante, la demi-vie de l'atrazine est réduite à 16,5 jours comparée à 209 jours à température faible (5°C) (Walker, 1978).

### c) *Influence des propriétés du sol*

Outre ces facteurs, la dégradation se trouve sous la dépendance des caractéristiques pédologiques. En effet, le développement de la flore microbienne est fonction des caractéristiques du sol (pH, température, teneur en nutriments, état d'humectation,...) et des composantes du sol qui interviennent dans la disponibilité de l'atrazine par les phénomènes d'adsorption/désorption.

Roeth *et al.* (1969) ainsi que Stolpe et Shea (1995) ont montré que la dégradation est deux à trois fois plus rapide en surface que dans les horizons profonds. Ils l'ont attribuée à la fois à une teneur en matière organique plus faible en profondeur et à une flore microbienne moins importante, moins active et moins adaptée à la dégradation de l'atrazine. Ils ont établi une corrélation entre le taux de dégradation de l'atrazine, la disponibilité de l'herbicide pour les micro-organismes et le développement de ces derniers ; le développement des micro-organismes étant fonction de la teneur en matière organique et de la fertilité du sol ( $R^2 = 0,995$ ).

Houot *et al.* (1996), en étudiant l'effet d'un apport de matières organiques exogènes sur la dégradation de l'atrazine ont obtenu des effets contradictoires suivant le type de matière organique. Avec du compost, la dégradation microbienne a été ralentie car selon les auteurs, l'addition de compost a augmenté la rétention de l'atrazine et ainsi diminué sa disponibilité vis-à-vis de la microflore dégradante du sol. En revanche, l'addition de paille a favorisé la dégradation partielle de l'atrazine en hydroxy-atrazine, qui a favorisé ensuite la minéralisation complète du cycle s-triazinique par la microflore du sol.

## 5. Notion de persistance

La persistance d'un herbicide est définie de trois façons.

- La persistance agronomique : Elle est estimée par le temps durant lequel un effet phytotoxique est observable sur les plantes sensibles.
- La persistance biologique : Elle est estimée par le temps au cours duquel un effet est observable sur les organismes vivants du sol.
- La persistance chimique : Elle est estimée par le temps qui s'écoule entre le traitement et celui où l'herbicide ne peut plus être dosé dans le sol, sans préjuger des voies de disparition. Elle résulte d'analyses chimiques spécifiques de la molécule.

Ces trois définitions présentent le même défaut. Elles ne sont pas synonymes de dégradation totale de l'herbicide. On distingue plusieurs possibilités :

- Elle peut avoir été adsorbée sous la forme de résidus stabilisés et inextractibles appelés "résidus liés" (Schiavon, 1980). Cette immobilisation, mise en évidence il y a une vingtaine d'années (Lichtenstein *et al.*, 1977 ; Schiavon *et al.*, 1977), peut être considérée de deux façons. A court terme, les molécules étant retirées de la solution du sol, on peut parler de décontamination. Par contre, on peut aussi considérer ce phénomène de stockage comme un risque non négligeable à long terme de contamination par relargage (Demon, 1994).

- La molécule peut aussi avoir été dégradée en des métabolites de structures chimiques différentes dont la toxicité et le comportement diffèrent de celui de la molécule mère (Schiavon, 1988). Les principaux produits de dégradation de l'atrazine retrouvés dans les sols et les eaux sont la dé-éthyl-atrazine, la dé-iso-propyl-atrazine et la diamino-atrazine provenant de dégradation microbienne et les produits hydroxylés issus de la dégradation chimique. Selon la bibliographie réalisée par Dousset (1994), les dérivés de l'atrazine sont plus rapidement dégradés que la molécule mère et ont un comportement différent d'elle.
- La molécule peut également avoir disparue par transfert ou volatilisation.

## 6. Conclusions

La dégradation est le seul phénomène permettant de retirer définitivement du milieu les molécules xéniobiotiques. Elle relève à la fois de processus abiotiques et biologiques. Elle est fortement influencée par **les propriétés bio-physico-chimiques des sols**, par **le climat** et par **les pratiques culturales**.

L'atrazine est principalement dégradée par deux voies :

- Une voie chimique qui par hydrolyse aboutit à la formation de résidus hydroxylés.
- Une voie biologique qui par "déalkylation" crée des résidus déalkylés.

Ces résidus, dont le comportement et la toxicité diffèrent de l'atrazine, doivent aussi être pris en considération dans l'étude de la contamination du milieu.

## D. *Transfert des résidus d'atrazine*

### 1. Définitions

Les phénomènes de transfert comprennent la volatilisation, le lessivage et le ruissellement. La volatilisation conduit à une pollution atmosphérique, et ultérieurement à une re-déposition par le biais des précipitations. Nous ne nous attarderons pas sur ce phénomène, détaillé par Garmouna (1996).

Le lessivage correspond à la migration verticale d'un produit en solution à travers le sol. Il est provoqué par l'infiltration de l'eau, qui est le résultat des forces de gravité. L'eau se déplace dans la porosité du sol. On distingue :

- La macroporosité (pores > 10 µm) qui correspond à la porosité structurale, où les molécules sont transportées grâce au mouvement de l'eau (convection).



- La microporosité (pores  $< 10 \mu\text{m}$ ), souvent assimilée à la porosité texturale, où les molécules se déplacent principalement par diffusion. Les molécules de pesticides diffusent des zones à fortes concentrations vers les zones moins concentrées.

Selon Jamet (1979), la migration verticale d'un pesticide est la succession de phases de circulation, de diffusion, d'adsorption/désorption, voire de recristallisation et de redissolution puisque la teneur en eau du sol est variable.

Une partie de l'eau, infiltrée ou non, peut cheminer de façon sub-horizontale à la surface ou dans les couches supérieures du sol. On parle alors de ruissellement. Ce phénomène est observable lorsque l'intensité des précipitations excède la capacité d'infiltration de l'eau dans le sol. L'eau s'écoule alors par gravité le long des pentes en transportant ou non des sédiments. Le transfert latéral des pesticides est dépendant de leurs solubilités dans l'eau et de la stabilité de leurs liaisons avec les constituants du sol. Il est essentiellement réalisé sous forme hydrosoluble (Schiavon, 1995).

## **2. Méthodes de suivi de la contamination des eaux**

Dans la bibliographie, le suivi en conditions naturelles de la contamination des eaux est fait à deux échelles différentes.

- Au niveau de la parcelle, il permet de comparer l'effet d'un ou de plusieurs facteurs (types de sol, techniques culturales,...).
- Au niveau du bassin versant, il permet de constater l'effet d'une diversité des conditions pédoclimatiques et des activités humaines.

### **a) A l'échelle de la parcelle**

Nous avons répertorié trois méthodes principales de prélèvement au niveau parcellaire : les réseaux de drainage, les lysimètres et les bougies poreuses. Ces méthodes diffèrent à la fois par leurs possibilités d'utilisation et par leur représentativité des échantillons.

#### **(1) Utilisation et installation**

Les bougies poreuses sont censées mesurer la concentration de l'eau mobile du sol. Elles sont constituées le plus souvent d'une céramique poreuse prolongée par un tube en PVC. L'application d'une dépression permet de créer un gradient de pression qui fait pénétrer l'eau à travers la céramique poreuse jusqu'à l'équilibration des tensions. Installées à différentes profondeurs, elles peuvent renseigner sur les flux de molécules dans un profil. L'installation de bougies poreuses est plus ou moins longue à réaliser selon le type de positionnement choisi. Les bougies verticales ne

demandent qu'un trou creusé à la tarière, alors que celles horizontales demandent de creuser au préalable une fosse. La partie la plus délicate de l'opération consiste en la réalisation du contact de la céramique poreuse avec le sol. Lorsque les bougies sont installées, le prélèvement de l'eau du sol est rapide. Les principaux inconvénients de cette technique sont en fonction du type d'installation. Les bougies verticales, affleurant à la surface du sol, présentent une gêne pour les travaux des cultures. Elles doivent donc être désinstallées avant chaque passage de matériel de travail du sol puis être réinstallées. Cet inconvénient n'est pas préjudiciable aux bougies installées horizontalement en profondeur. Cependant le dysfonctionnement d'une bougie poreuse implique l'abandon de celle-ci ou de creuser à nouveau une fosse pour une éventuelle réparation ou un changement, ce qui n'est pas le cas avec les bougies verticales.

Les lysimètres permettent à la fois de mesurer les flux et les concentrations en pesticides de l'eau drainée par le sol. Cependant leur installation peut être à la fois coûteuse et difficile à réaliser, ce qui limite d'autant la possibilité de réaliser des répétitions. L'utilisation d'un tel dispositif est relativement aisé et les prélèvements sont rapides.

Les parcelles drainées permettent également de mesurer les flux et les concentrations en pesticides de l'eau drainée par le sol. Tout comme les lysimètres, elles permettent de réaliser un bilan des entrées et des sorties d'eau et de pesticides. Cependant, les mouvements de l'eau dans un sol drainé ne sont pas identiques à ceux d'un sol naturel. En effet, la mise en place des drains implique l'installation de tranchées de drainage où l'eau circule de façon préférentielle (Jacquin et Florentin, 1977). De plus, leur installation étant très coûteuse, il paraît difficile de les utiliser en grand nombre à moins de recourir aux dispositifs déjà présents chez des agriculteurs.

## (2) Représentativité des échantillons

### (a) *Origine*

Les échantillons prélevés par les bougies poreuses sont très ponctuels. Ils n'intègrent pas la variabilité complète d'une parcelle, et il s'avère donc nécessaire de procéder à un nombre élevé de répétitions. Ils permettent cependant de déterminer la répartition des pesticides selon la profondeur.

La localisation de l'échantillon prélevé par les bougies poreuses n'est pas aisée. En effet, la zone d'influence de la bougie est rarement connue. Elle varie selon les propriétés hydrauliques du terrain (porosité) et suivant l'état hydrique du sol. Pour plus de renseignements, on pourra consulter Perrin Ganier (1993, 1994 et 1995).

Les échantillons prélevés sur un réseau de drainage intègrent toute la variabilité de la zone drainée. A ce propos, il convient de rappeler que seuls les réseaux de drainage isolés hydrauliquement et dont la provenance de l'eau est clairement définie, permettent l'obtention de résultats interprétables et la réalisation de bilans (Regnard, 1996).

Les lysimètres intègrent plus ou moins la variabilité des sols selon leurs dimensions. S'ils sont isolés hydrauliquement, ils peuvent être assimilés à des boîtes noires, tout comme les parcelles drainées.

#### (b) *Composition*

Les concentrations en résidus d'atrazine analysées dans les eaux de drainage sont variables. Sur une même parcelle, elles fluctuent en fonction de la nature et de la distribution des précipitations. Elles diminuent au cours de la phase de drainage et avec le temps qui sépare le traitement des premières précipitations efficaces (Schiavon *et al.*, 1995). Le choix des moments de prélèvement est donc très important dans le suivi d'un réseau de drainage. En effet, des prélèvements ponctuels peuvent se traduire par une surestimation ou une sous-estimation des concentrations des eaux susceptibles de rejoindre les nappes.

Les eaux percolées des lysimètres ont un comportement analogue à celui des eaux de drainage. L'utilisation d'un tel dispositif demande donc les mêmes précautions que pour une parcelle drainée. La possibilité d'utiliser des molécules marquées rend les lysimètres d'autant plus intéressants, car l'identification et la quantification des résidus permettent un suivi plus précis du devenir du pesticide.

L'utilisation des bougies poreuses pour évaluer la concentration en résidus de pesticides dans le sol est relativement récente. Adams et Thurman (1991) les ont utilisées pour un suivi de terrain de l'atrazine et de deux de ses métabolites ; ils avaient auparavant vérifié que les céramiques n'entraînaient pas d'adsorption mesurable de ces molécules. Depuis, Perrin-Ganier *et al.* (1993, 1994), en travaillant avec des molécules d'atrazine marquées au carbone 14, ont montré que les échantillons prélevés par les bougies poreuses étaient représentatifs de la concentration de la solution du sol si leurs volumes étaient supérieurs à 100 ml. Tindall et Vencill (1995) ont confirmé par rinçage des bougies, que les céramiques n'adsorbaient pas l'atrazine. Elles sont donc utilisables pour suivre l'évolution dans le sol des teneurs en atrazine. Heydel *et al.* (1997) font cependant remarquer que la composition de la solution prélevée par la bougie poreuse dépend de sa zone de prélèvement. En effet, ils ont observé que la composition de la solution, prélevée par des bougies poreuses placées sur le rang de maïs, diffère selon le mode d'apport des produits phytosanitaires (en

surface totale ou sur le rang). Cette différence pourrait provenir d'une zone de prélèvement de taille supérieure à la surface traitée ainsi que de transferts latéraux dans le sol de l'eau et des résidus.

### (3) Conclusions

Les trois méthodes décrites ont chacune leurs avantages et leurs inconvénients. Elles sont adaptées à des conditions d'expérimentation particulières et ne sont donc pas interchangeables mais complémentaires. A ce jour, comme il n'existe pas de méthodes de référence, le chercheur se doit de choisir en fonction des objectifs de son expérimentation et de ses possibilités techniques et financières. Il arrive que ces méthodes soient également utilisées à l'échelle du bassin d'alimentation.

#### *b) A l'échelle du bassin d'alimentation*

##### (1) Les différentes méthodes de mesure d'un flux de polluant et d'estimation du risque lié au dépassement d'une concentration

Si certaines estimations des flux de concentration à l'échelle des bassins ont été obtenues par l'extrapolation des résultats d'expérimentations obtenus sur de petites parcelles, il existe cependant des méthodes spécifiques à cette échelle. Elles sont toutes basées sur le prélèvement d'eau dans la nappe, soit au niveau de la source soit à différentes profondeurs dans l'aquifère (piézomètre). Elles diffèrent essentiellement par la périodicité des prélèvements (continue ou ponctuelle).

##### (2) Précision des méthodes

Les caractéristiques des flux de résidus au point de prélèvement imposent le pas de temps des mesures à effectuer. Ces flux subissent des variations très rapides. Ainsi, seul un suivi en continu ou avec un intervalle fixe d'échantillonnage inférieur au temps sur lequel le débit ou la concentration peuvent changer significativement, permettent un suivi précis.

Dans la pratique, la fréquence d'échantillonnage est généralement insuffisante pour calculer un flux ou estimer le risque de dépassement d'une concentration. Cependant, des méthodes de calcul permettent de les approcher, avec toutefois des risques d'erreurs. Ces derniers sont inversement proportionnels à la fréquence d'échantillonnage (Kauark Leite, 1990).

### **3. Contamination des eaux**

Les campagnes d'analyse des eaux de surface ou souterraines réalisées ces dernières années ont montré d'une manière évidente que l'eau est fréquemment polluée par l'atrazine. Pour les eaux de surface, la pollution peut être élevée mais de courte durée. En revanche, pour les eaux souterraines, la pollution est plus discrète mais elle peut être permanente. Ainsi, le suivi

hebdomadaire d'un point de captage en Lorraine a permis à Portal *et al* (1992) de mettre en évidence une contamination permanente par l'atrazine et le dé-éthyl-atrazine, avec toutefois une pollution majeure due au métabolite. Ces données ont par ailleurs fait apparaître des variations du niveau de contamination dans le temps. En conséquence, ce n'est pas la dispersion de la seule atrazine qui doit être considérée mais également celles de ses métabolites majeurs. Parmi les produits de dégradation de l'atrazine, la dé-éthyl-atrazine est la molécule la plus lessivée. Schiavon (1988) propose un classement en potentiel de lessivage décroissant :

**Dé-éthyl-atrazine > Dé-isopropyl-atrazine > Atrazine > Di-déalkyl-atrazine > Hydroxy-atrazine**

On pourra se référer à la synthèse bibliographique réalisée par Schiavon *et al* (1995) et aux articles cités en introduction faisant état de la contamination des eaux par l'atrazine et ses produits de dégradation. Les résultats de ces travaux ont été obtenus avec des fréquences d'échantillonnage très variables et à ce titre il est logique de s'interroger sur la signification de ces résultats et en particulier sur leur évolution dans le temps.

#### **4. Facteurs influençant les mouvements des résidus**

##### **a) *par ruissellement***

Les pertes par ruissellement sont gouvernées principalement par le volume et l'intensité des précipitations qui interviennent à un moment proche du traitement (Gouy *et al.*, 1996 ; Heddadj, 1996 ; Patty *et al.*, 1996). Elles sont également dépendantes de la dose, de la formulation, du mode d'application, de la densité du semis, du développement de la culture, de la topographie, des caractéristiques physiques du sol (stabilité structurale, humidité au moment des nouvelles précipitations) et des techniques culturales (Schiavon *et al.*, 1995 ; Lafrance et Banton, 1996). L'atrazine est essentiellement transportée sous forme hydrosoluble. Les pertes ont été estimées, en conditions favorables au ruissellement, de 0,2 à 2% de la dose appliquée (Schiavon *et al.*, 1992, Gouy *et al.*, 1996)

##### **b) *par lessivage***

Les principaux facteurs conditionnant le lessivage sont identiques à ceux mis en évidence pour le ruissellement. Cependant, le lessivage est un processus lent, qui suppose un rôle important du sol en tant que filtre biologique (Schiavon *et al.*, 1995, Cann, 1995). Si dans les premiers centimètres du sol l'atrazine subit les phénomènes d'adsorption/désorption et de dégradation, dans les couches profondes les molécules sont peu susceptibles d'être dégradées ou adsorbées. En conséquence, les quantités transférées par lessivage au sein de la couche de labour dépendent

essentiellement des propriétés bio-physico-chimiques du sol et des conditions climatiques (Babut *et al.*, 1996). En revanche, dans les couches profondes du sol, le transport est essentiellement régulé par la fréquence et la nature des précipitations (Bailey et Whyte, 1970).

## **5. Conclusions**

Le transfert des résidus d'atrazine conduit à une pollution des eaux souterraines, parfois très au-delà du seuil de potabilité défini par les normes adoptées. Cette pollution, essentiellement observée en zone agricole, dépend de nombreux facteurs et tout particulièrement des caractéristiques bio-physico-chimiques des sols, des techniques culturales et des conditions climatiques qui suivent le traitement.

## ***E. Conclusion de la synthèse bibliographique***

A l'issue de cette étude bibliographique, il s'avère que nous disposons d'un nombre considérable de résultats concernant l'immobilisation, la dégradation et le transfert de l'atrazine et de ses résidus. Ces résultats conduisent à penser que la contamination des eaux des sources des plateaux du Haut-Saintois est le résultat d'un enrichissement en résidus s-triaziniques des nappes dû à des apports réguliers, depuis 1970, d'atrazine sur les surfaces cultivées en maïs.

Selon la bibliographie, ce sont essentiellement les caractéristiques bio-physico-chimiques des sols et les techniques culturales qui régulent l'immobilisation, la dégradation et par voie de conséquence le transfert vers les nappes. Deux voies apparaissent donc possibles afin d'améliorer la qualité de l'eau.

La première consiste en l'identification des pratiques culturales susceptibles de limiter la contamination des eaux souterraines ; elle est développée dans la dernière partie de ce mémoire.

La seconde revient à déterminer quels sont les sols les moins favorables au transfert de l'atrazine. Cependant, la connaissance seule des composantes du sol ne permet pas de prévoir le comportement de l'atrazine. Il convient donc d'étudier l'immobilisation et la dégradation de l'atrazine au sein des différents sols des plateaux du Haut-Saintois.

**Spatialisation de l'immobilisation et de la dégradation de  
l'atrazine dans les sols des plateaux du Haut-Santois**





## **IV. Spatialisation de l'immobilisation et de la dégradation de l'atrazine dans les sols des plateaux du Haut-Saintois**

L'immobilisation et la dégradation sont les deux processus essentiels qui interfèrent sur le transfert de l'atrazine depuis son site d'application jusqu'aux exutoires des nappes d'eau souterraine. D'après la synthèse bibliographique, ces deux processus dépendent à la fois des pratiques culturales, des conditions climatiques et de la composition des sols. L'objectif de cette partie est de caractériser l'immobilisation et la dégradation de l'atrazine au sein des sols des plateaux du Haut-Saintois, afin d'identifier quels sont les sols les plus susceptibles de limiter les risques de transfert de l'atrazine vers les aquifères.

Des expérimentations en laboratoire permettent de répondre à cet objectif, tout en contrôlant un certain nombre de paramètres du milieu. Ainsi l'immobilisation de l'atrazine par les différents sols peut être caractérisée par des cinétiques et des isothermes d'adsorption et de désorption, tandis que la dégradation peut être abordée par le suivi d'incubations.

### **A. Immobilisation de l'atrazine**

L'objectif de cette partie est de déterminer les capacités d'adsorption et de désorption des sols des plateaux du Haut-Saintois, afin d'avoir une vue spatiale de la répartition des sols les plus aptes à retenir l'atrazine et donc à limiter son transfert rapide vers les aquifères.

#### **1. Matériel et méthodes**

Pour ce travail, nous avons utilisé la technique appelée "équilibre en Batch".

##### **a) Sols étudiés**

Pour l'étude de l'adsorption, nous avons retenu 4 des 10 unités pédologiques relevées sur les plateaux du Haut-Saintois. Ces 4 unités, correspondant à 9 échantillons de sol ayant des caractéristiques physico-chimiques différentes, sont supposées représentatives des sols cultivés en maïs dans la zone étudiée.

La première représente le sol superficiel (unité cartographique 1) dont on a retenu l'horizon cultivé (profil 1 : horizon 0-20).

La deuxième concerne les sols moyennement épais (unité cartographique 3) dont on a retenu l'horizon cultivé et l'horizon sous-jacent (profil 2 : horizon 0-25 et 25-60).

La troisième représente les sols épais à texture sablo-argilo-limoneuse (unité cartographique 5) dont on a retenu l'horizon cultivé et trois horizons profonds (profil 6 : horizon 0-20, 20-40, 40-80 et 80-120).

La quatrième est une variante plus argilo-limoneuse (unité cartographique 7) dont on a retenu l'horizon cultivé et l'horizon sous-jacent (profil 5 : horizon 0-30 et 30-60).

Les caractéristiques physico-chimiques des neuf échantillons de sol sont données dans le Tableau IV-1.

**Tableau IV-1** : Caractéristiques physico-chimiques des neuf échantillons de sol retenus.

sol	horizon	granulométrie %				sables grossiers	pH	%C
		argiles	limons fins	limons grossiers	sables fins			
superficiel	0-20	37,6	14,7	6,6	20,6	20,5	7,8	2,1
intermédiaire	0-25	16,4	5,0	4,2	73,5	0,9	7,2	1,12
intermédiaire	25-60	21,7	5,1	3,1	69,2	0,9	7,7	0,45
profond	0-20	12,0	5,4	4,9	76,9	0,8	5,9	0,81
profond	20-40	13,2	4,7	4,5	76,7	0,9	6,1	0,79
profond	40-80	18,3	4,6	3,9	72,8	0,4	6,6	0,35
profond	80-120	22,0	5,4	3,1	68,7	0,8	6,9	0,17
profond argileux	0-30	19,6	11,6	11,7	55,8	1,3	6,5	1,17
profond argileux	30-60	45,7	11,7	10,1	31,8	0,7	6,6	0,5

Après séchage à l'air libre, les échantillons de sol sont broyés et tamisés dans leur totalité à 50 µm afin de standardiser la granulométrie de l'adsorbant.

#### **b) Cinétique d'adsorption**

Les cinétiques d'adsorption ont été réalisées sur l'ensemble des échantillons de sol mis à part l'horizon 20-40 du sol profond. Chaque échantillon consiste en 2 g de sol mis en suspension dans 10 ml de solution d'atrazine, dans des tubes en polypropylène de 16 ml. On utilise deux concentrations d'atrazine (1 et 20 mg/l) dont la radioactivité, obtenue par dilution isotopique, avoisine les 10 000 dpm/ml. Le contact adsorbant-soluté est obtenu par agitation rotative pendant 0, 5, 10, 30 minutes, 1, 2, 4, 8, 24 ou 48 heures dans une pièce thermostatée à 20°C. Après agitation, les phases liquides et solides sont séparées par centrifugation à 3500g pendant 30 minutes (centrifugeuse Beckman J-2-212 thermostatée à 20°C). La radioactivité des solutions est mesurée par comptage en scintillation liquide (Tricarb 460 - Packard) sur deux aliquote de 1 ml en mélange avec 10 ml de scintillant Ultima Gold (Packard). La quantité d'atrazine adsorbée est déterminée par différence entre la concentration initiale et la concentration finale après contact avec le sol. Quatre

répétitions sont réalisées pour chaque couple adsorbant soluté et chaque temps d'équilibre. Des "blancs" sans sol, préparés de manière analogue ont permis de vérifier l'absence d'adsorption sur le polypropylène des tubes.

### c) *Isotherme d'adsorption*

Les isothermes d'adsorption sont réalisées de manière analogue aux cinétiques avec un temps d'équilibre préétabli de 24 heures, défini à partir des résultats des cinétiques. Les concentrations retenues sont : 0 ; 0,1 ; 0,5 ; 1 ; 5 ; 15 et 20 mg/l. Nous avons également étudié les mécanismes de l'adsorption aux faibles concentrations, pour les quatre horizons du sol profond, avec des solutions d'atrazine (source radioactive) dont la radioactivité est comprise entre 500 et 10 000 dpm/ml (sans dilution isotopique).

### d) *Isotherme de désorption*

La désorption est testée après une phase d'adsorption de 24 heures pour les concentrations 0,5 et 15 mg/l, pour tous les échantillons de sol mis à part l'horizon 20-40 du sol profond. Quatre répétitions sont réalisées pour chaque couple adsorbant-soluté. Après centrifugation des tubes d'adsorption, on prélève les deux millilitres nécessaires au comptage puis on retire le maximum de surnageant. On remplace les 8,5 ml prélevés par un même volume d'une solution de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M. Les culots sont remis en suspension par vibration et agitation manuelle. Les tubes sont placés en agitation pendant 24 heures à 20°C puis centrifugés à nouveau. La radioactivité des surnageants comprend à la fois la radioactivité provenant des 1,5 ml non-prélevés précédemment ainsi que celle des molécules désorbées. On réalise cinq désorptions successives.

### e) *Modélisation des cinétiques et isothermes*

Différents modèles ont été proposés et utilisés pour décrire la cinétique d'adsorption ; deux d'entre eux sont utilisés et comparés dans ce travail.

- Le modèle hyperbolique est un modèle empirique déduit de l'allure des courbes de cinétiques d'adsorption. On a :  $Q_{ads} = (Q_{max} \cdot t) / (k + t)$ , où  $Q_{ads}$  représente la quantité adsorbée (en  $\mu\text{g/g}$ ) au temps  $t$  ;  $Q_{max}$ , la quantité maximale adsorbée ;  $t$ , temps en heure ;  $k$ , constante.
- Le modèle à deux compartiments consiste à considérer le sol et l'eau comme deux compartiments fermés. On a :

$Q_{ads} = (k_{21} / (k_{21} - k_{12})) \cdot Q_0 \cdot (1 - e^{-(k_{21}+k_{12}) t})$ , où  $Q_{ads}$  représente la quantité adsorbée (en  $\mu\text{g/g}$ ) au temps  $t$  ;  $Q_0$ , la quantité adsorbée à  $t = 0$  ;  $t$ , temps en heure ;  $k_{21}$  et  $k_{12}$

représentent les constantes de passage entre les deux compartiments (sol et eau). Le modèle est équivalent à  $Q_{ads} = a \cdot Q_0 \cdot (1 - e^{-b \cdot t})$ , où  $a$  équivaut à  $k_{21} / (k_{21} - k_{12})$  et  $b$  correspond à  $(k_{21} + k_{12})$ . A partir de ce modèle sont calculés les temps nécessaires pour atteindre l'équilibre ( $t_e$ ), c'est-à-dire tel que les quantités adsorbées soient maximales ( $Q_{ads} = Q_{max}$  où  $Q_{max}$  est la quantité maximale adsorbée), et les proportions d'atrazine adsorbées à l'équilibre :  $\%ads = 100 \cdot (Q_{max} \cdot M) / (C_i \cdot V)$  avec  $M$  = masse de sol et  $V$  volume de solution.

La validité de ces deux modèles repose sur l'hypothèse de linéarité suivante. Si  $Q_0$  désigne la quantité d'atrazine introduite dans le système et  $Q_{ads}$  la quantité adsorbée à l'instant  $t$ , le rapport  $Q_{ads} / Q_0$  est une fonction de  $t$  indépendante de  $Q_0$ .

Les isothermes d'adsorption ont été décrites à partir du modèle de Freundlich. Les paramètres ont été calculés par linéarisation de l'équation de Freundlich :

$\ln(Q_{ads}) = \ln(K_f) + n_f \cdot \ln(C_e)$ , où  $Q_{ads}$  représente la concentration adsorbée sur le solide,  $C_e$  est la concentration à l'équilibre, et  $K_f$  et  $n_f$  sont les constantes empiriques de Freundlich.

Les isothermes de désorption ont été décrites à partir du modèle de Freundlich modifié en tenant compte des conditions lorsque débute la désorption. Les paramètres ont été calculés par linéarisation, on a :  $\ln(Q_{ads} - Q_{ads_0}) = \ln(K_{fd}) + n_{fd} \cdot \ln(C_e - C_e_0)$ , où  $Q_{ads}$  représente la quantité adsorbée sur le solide à l'instant  $t$  ;  $Q_{ads_0}$ , la concentration initialement adsorbée sur le solide ;  $C_e$ , la concentration à l'équilibre au temps  $t$  ;  $C_e_0$ , la concentration initialement en solution ;  $K_{fd}$  et  $n_{fd}$ , les constantes empiriques de Freundlich.

Les paramètres de tous ces modèles ont été estimés à l'aide du logiciel STATITCF5.

## 2. Résultats et discussion

### a) Cinétique d'adsorption

Toutes les cinétiques d'adsorption de l'atrazine présentent deux phases. La première pendant laquelle l'adsorption est rapide (en une heure de 78 à 96 % de la quantité totale d'atrazine pouvant être adsorbée est fixée). Puis une seconde phase où l'accroissement des quantités adsorbées est très lent. La première phase peut être assimilée à une adsorption très rapide de l'atrazine sur les sites les plus accessibles et / ou sur les sites mettant en jeu des liaisons de faible énergie. La deuxième phase reflète probablement l'adsorption sur des sites moins accessibles et / ou mettant en jeu des liaisons d'énergie plus élevée. Schiavon *et al.* (1990) associent cette dernière phase à une diffusion des

molécules d'atrazine au sein de l'adsorbant. Pour notre part cette phase est relativement réduite. Ceci peut s'expliquer par la réduction de la taille des agrégats due au broyage et au tamisage à 50 µm, qui a entraîné une augmentation de l'aire des surfaces adsorbantes immédiatement accessibles.

Le Tableau IV-2 et le Tableau IV-3 présentent les paramètres d'ajustement des deux modèles testés.

**Tableau IV-2** : Cinétique d'adsorption de l'atrazine. Paramètres d'ajustement du modèle hyperbolique  $Q_{ads} = Q_{max} \cdot t / (k+t)$  avec  $Q_{ads}$ , quantité adsorbée en µg/g de sol ;  $Q_{max}$ , quantité maximale adsorbée en µg/g de sol ;  $t$ , temps en heure ;  $k$ , constante ;  $r^2$ , coefficient de corrélation

sol	horizon	$Q_{max}$ en µg/g (*)	$100k$ (*)	$r^2$
pour une concentration initiale $C_i = 1,0282$ mg/l				
superficiel	0-20	1,21 (1,16-1,27)	2,87 (1,32-4,42)	0,75
intermédiaire	0-25	0,86 (0,77-0,94)	7,28 (1,89-12,68)	0,74
intermédiaire	25-60	0,44 (0,39-0,49)	10,39 (3,19-17,59)	0,81
profond	0-20	0,99 (0,92-1,07)	6,71 (2,69-10,73)	0,79
profond	40-80	0,66 (0,59-0,74)	3,55 (-0,47-7,58)	0,41
profond	80-120	0,49 (0,45-0,54)	4,42 (0,87-7,97)	0,66
profond argileux	0-30	1,19 (1,13-1,25)	3,84 (1,99-5,69)	0,82
profond argileux	30-60	1,10 (1,02-1,19)	22,81 (12,33-33,28)	0,91
pour une concentration initiale $C_i = 20$ mg/l				
superficiel	0-20	19,67 (18,63-20,7)	4,51 (2,31-6,71)	0,83
intermédiaire	0-25	13,96 (13,59-14,33)	3,05 (2,13-3,97)	0,91
intermédiaire	25-60	6,96 (6,58-7,35)	9,63 (5,89-13,36)	0,92
profond	0-20	15,5 (14,1-15,9)	7,23 (2,25-12,21)	0,77
profond	40-80	10,58 (9,78-11,38)	3,72 (0,86-6,59)	0,60
profond	80-120	8,41 (7,89-8,93)	5,53 (2,65-8,41)	0,83
profond argileux	0-30	19,5 (19,28-19,72)	1,67 (1,35-2)	0,95
profond argileux	30-60	17,79 (16-19,59)	23,42 (9,65-37,19)	0,91

(\* Les chiffres entre parenthèses correspondent à l'intervalle de confiance à 95%).

D'une manière générale, si l'on se réfère aux coefficients de détermination ( $r^2$ ) fournis pour chaque modélisation par le logiciel STATITCF, les ajustements effectués à l'aide du modèle hyperbolique ne sont guère satisfaisants pour l'ensemble des sols quelle que soit la concentration initiale d'atrazine. Ceux réalisés à l'aide du modèle à deux compartiments sont bien meilleurs.

**Tableau IV-3 :** Cinétique d'adsorption de l'atrazine. Paramètres d'ajustement du modèle à deux compartiments  $Q_{ads} = a.Q_0.(1-e^{-bt})$  avec  $Q_0$ , quantité adsorbée à  $t = 0$  en  $\mu\text{g/g}$  de sol ;  $t_e$ , temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, c'est-à-dire tel que  $Q_{ads} = Q_{max}$  ;  $Q_{max}$ , quantité maximale adsorbée ;  $\%ads$ , proportion adsorbée =  $100.(Q_{max}.M)/C_i.V$  avec  $M$  masse de sol et  $V$  volume de solution ;  $a$  et  $b$ , constante,  $r^2$ , coefficient de corrélation.

sol	horizon	$Q_0$ en $\mu\text{g/g}$ *	$a$ *	$b$ *	$r^2$	$t_e$ en heure	$\%ads$
pour une concentration initiale $C_i = 1,0282 \text{ mg/l}$							
superficiel		0,00 (-0,15-0,16)	1,19 (1,13-1,25)	16,56 (10,44-22,67)	0,97	1	22,2
intermédiaire	0-25	-0,02 (-0,21-0,16)	0,83 (0,76-0,90)	9,56 (4,4-14,74)	0,92	1	15
intermédiaire	25-60	-0,01 (-0,20-0,07)	0,42 (0,39-0,46)	7,41 (3,37-11,46)	0,92	2	7,6
profond	0-20	-0,01 (-0,11-0,18)	0,96 (0,88-1,03)	10,10 (5,15-15,05)	0,93	1	16,9
profond	40-80	0,00 (-0,19-0,19)	0,64 (0,57-0,71)	16,75 (2,41-31,09)	0,85	1	10,7
profond	80-120	-0,01 (-0,08-0,08)	0,48 (0,42-0,57)	11,81 (7,58-16,03)	0,96	1	9,1
profond argileux	0-30	0,00 (-0,14-0,14)	1,16 (1,11-1,21)	13,53 (9,28-17,78)	0,97	1	21
profond argileux	30-60	-0,02 (-0,06-0,02)	1,05 (1,03-1,07)	3,08 (2,71-3,44)	0,99	2	20,6
pour une concentration initiale $C_i = 20 \text{ mg/l}$							
superficiel	0-20	-0,19 (-2,25-1,87)	19,15 (18,37-19,93)	12,32 (9,02-15,63)	0,98	1	18,22
intermédiaire	0-25	0,1 (-1,58-1,79)	13,63 (13-14,26)	16,03 (10,5-21,56)	0,97	1	12,92
intermédiaire	25-60	-0,01 (-1,2-1,17)	6,63 (6,15-7,1)	7,61 (4,18-11,03)	0,95	2	6,78
profond	0-20	-0,48 (-3,17-2,21)	14,95 (13,91-15,99)	9,21 (5,25-13,16)	0,95	1	14,2
profond	40-80	0,10 (-2,29-2,5)	10,25 (9,35-11,15)	15,25 (5,52-24,98)	0,90	0,5	9,01
profond	80-120	-0,13 (-1,06-0,78)	8,17 (7,81-8,52)	10,72 (7,78-13,66)	0,98	2	7,98
profond argileux	0-30	0,03 (-1,28-1,36)	19,2 (18,72-19,69)	22,17 (16,87-27,47)	0,99	1	18,74
profond argileux	30-60	-0,89 (-2,71-0,93)	16,79 (15,91-17,68)	3,31 (2,26-4,35)	0,98	2	16,3

(\* Les chiffres entre parenthèses correspondent à l'intervalle de confiance à 95%).

Cette différence d'ajustement entre les deux modèles semble avoir pour origine une meilleure description de la phase initiale de l'adsorption par le modèle à deux compartiments. L'existence de deux phases, la première où la quantité adsorbée croît très rapidement et la seconde caractérisée par un accroissement très lent de la quantité adsorbée, suggère une meilleure modélisation des données expérimentales par le modèle à trois compartiments. Ne disposant pas des outils mathématiques et informatiques nécessaires à ces calculs nous n'avons pas pu vérifier cette hypothèse. Quel que soit le modèle employé, les valeurs expérimentales sont généralement supérieures à l'asymptote estimée ( $Q_{max}$ ) après 8 heures d'agitation. Malgré, cette sous-estimation, nous avons évalué les quantités maximales d'herbicide adsorbées ( $Q_{max}$ ) par les sols à l'aide du modèle à deux compartiments, en considérant que l'équilibre est atteint lorsque la quantité adsorbée est égale à la valeur  $0,95 \cdot Q_{max}$ . Il est réalisé, d'après le modèle à deux compartiments, pour tous les sols au bout de 2 heures. Ce temps de contact nécessaire à l'équilibre est relativement court par rapport à ceux rapportés dans la bibliographie. En effet Kervevan-Moreau (1997) rapporte des temps de mise à l'équilibre de l'ordre de 72 heures.

Cette importante différence peut provenir de la sous-estimation du temps d'équilibre par le modèle à deux compartiments. Elle peut également s'expliquer par une accessibilité plus aisée aux sites d'adsorption dans nos expérimentations suite à la standardisation de la granulométrie des adsorbants par tamisage à 50  $\mu\text{m}$ . Cette hypothèse est d'autant plus justifiée par la relative homogénéité des temps d'équilibre quels que soient les sols et la concentration initiale. Il faut cependant rappeler que Bernhard-Bitaud (1995) n'a pas observé de différence de cinétique d'adsorption entre des sols non broyés et des sols calibrés à 50  $\mu\text{m}$  par un broyage et un tamisage à sec. Enfin, on peut également s'interroger sur la signification du temps d'équilibre rapporté par Kervevan-Moreau (1997), car aux processus d'adsorption peuvent s'ajouter, sur une aussi longue durée, des phénomènes de dégradation.

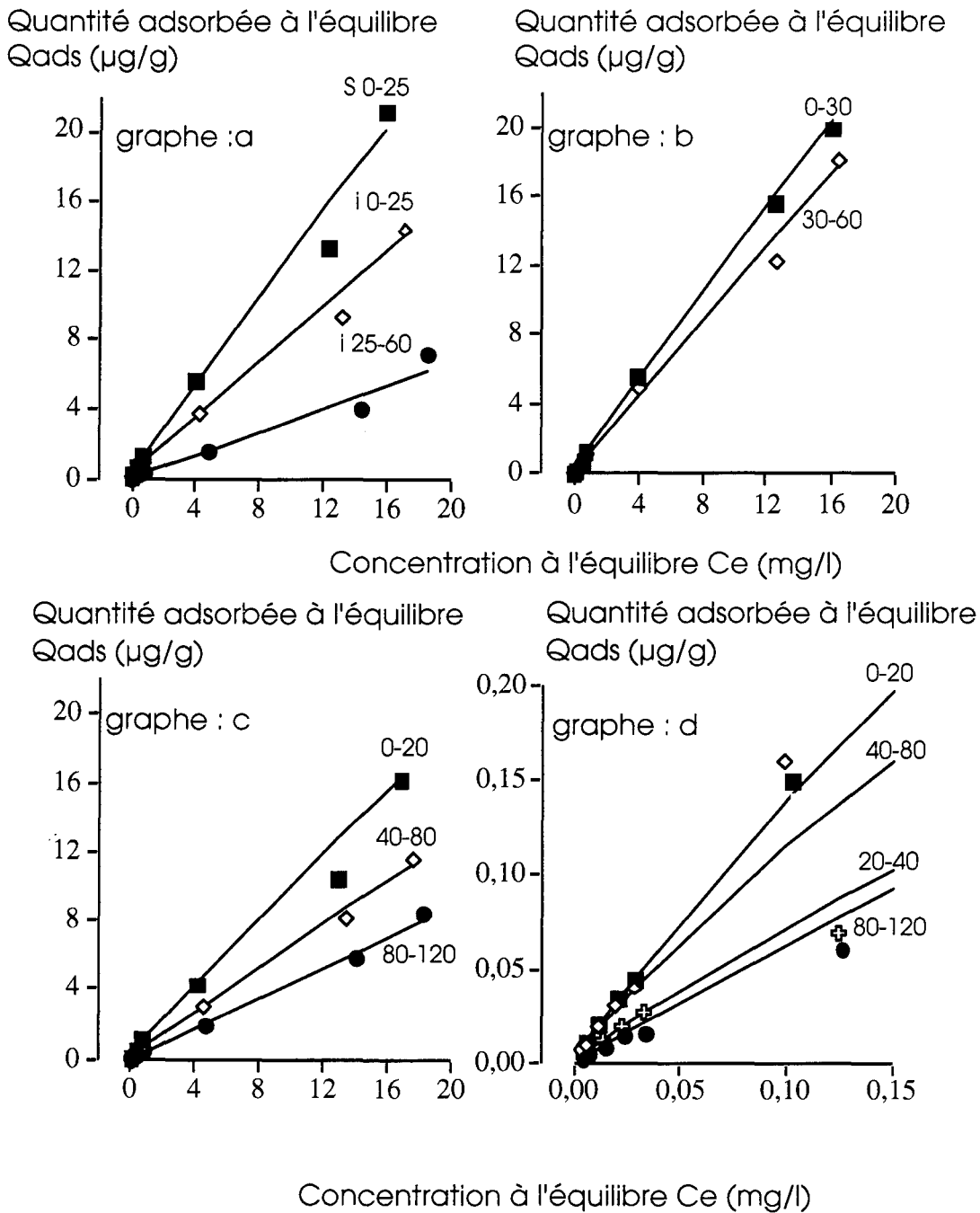
Les quantités maximales adsorbées, évaluées par le modèle à deux compartiments, sont toujours plus importantes pour les échantillons prélevés dans les horizons de surface. Cette différence dans la capacité d'adsorption pourrait trouver son origine dans la plus faible teneur en matière organique des horizons profonds. Il apparaît également qu'un pourcentage relativement identique de l'atrazine apportée en solution est adsorbé quelle que soit la concentration initiale. Cette non-linéarité des quantités adsorbées en fonction des concentrations initiales sera abordée dans le paragraphe consacré aux isothermes.



**b) Isothermes d'adsorption**

Les isothermes d'adsorption de l'atrazine sont représentées dans la Figure IV-1.

**Figure IV-1 :** Isothermes d'adsorption de l'atrazine sur l'horizon 0-25 du sol (s) superficiel, 0-25 et 25-60 du sol (i) intermédiaire [a], 0-30 et 30-60 du sol profond argileux [b], 0-20 40-80 et 80-120 du sol profond argileux [c], et sur l'intégralité du profil du sol profond pour des concentrations plus basses [d]. (symboles : valeurs expérimentales ; courbes : modèle de Freundlich)



Comme on l'a vu précédemment pour les cinétiques, l'adsorption est plus importante pour les horizons superficiels.

Par ailleurs, les pourcentages adsorbés tendent à diminuer avec l'augmentation de la concentration à l'équilibre, ce qui confirme les observations faites lors des cinétiques. Il existerait donc un nombre limité de sites ayant une forte affinité ou une accessibilité aisée pour l'atrazine.

Le modèle de Freundlich s'ajuste bien aux données expérimentales (Tableau IV-4, Tableau IV-5). Il faut cependant remarquer que les résultats obtenus sur l'intégralité du profil du sol profond avec des concentrations basses diffèrent de ceux obtenus lors de la première série d'isothermes. Ces différences montrent la variabilité spatio-temporelle des sols, car les deux séries d'isothermes ont été réalisées avec deux séries d'échantillons prélevées de façon identique mais à deux dates différentes. Elles s'expliquent aussi par l'ajout des résultats obtenus pour de très faibles concentrations, qui modifient l'allure des courbes. En effet, lorsque l'on supprime ces valeurs, la variabilité entre les deux expérimentations est plus faible, ce qui relativise les résultats obtenus.

**Tableau IV-4** : Isothermes d'adsorption de l'atrazine. Paramètres d'ajustement du modèle de Freundlich ( $Q_{ads} = K_f.Ce^{nf}$ ) et valeurs correspondantes de  $K_{oc} = 100.K_f/CO$ , où  $Q_{ads}$  représente la concentration adsorbée sur le solide,  $Ce$  est la concentration à l'équilibre,  $K_f$  et  $nf$  sont les constantes empiriques de Freundlich, et  $CO$  la teneur en carbone organique du sol.

sol	horizon	<b>Kf</b>	<b>nf</b>	<b>r<sup>2</sup></b>	<b>Koc</b>
superficiel	0-20	1,47	0,95	0,99	70
intermédiaire	0-25	0,97	0,94	0,99	87
intermédiaire	25-60	0,33	1,01	0,99	72
profond	<b>0-20</b>	<b>1,17</b>	<b>0,93</b>	<b>0,99</b>	<b>144</b>
profond	<b>40-80</b>	<b>0,71</b>	<b>0,97</b>	<b>0,99</b>	<b>202</b>
profond	<b>80-120</b>	<b>0,45</b>	<b>0,99</b>	<b>0,99</b>	<b>264</b>
profond argileux	0-30	1,45	0,95	0,99	124
profond argileux	30-60	1,18	0,97	0,99	237

**Tableau IV-5** : Isothermes d'adsorption de l'atrazine sur l'intégralité du profil du sol profond, réalisées sur une plus large gamme de concentrations. Paramètres d'ajustement du modèle de Freundlich ( $Q_{ads} = K_f.Ce^{nf}$ ) et valeurs correspondantes de  $K_{oc} = 100.K_f/CO$ , où  $Q_{ads}$  représente la concentration adsorbée sur le solide,  $Ce$  est la concentration à l'équilibre,  $K_f$  et  $nf$  sont les constantes empiriques de Freundlich, et  $CO$  la teneur en carbone organique du sol.

sol	horizon	<b>Kf</b>	<b>nf</b>	<b>r<sup>2</sup></b>	<b>Koc</b>
profond	<b>0-20</b>	<b>1,23</b>	<b>0,91</b>	<b>0,99</b>	<b>139</b>
profond	20-40	0,58	0,91	0,99	145
profond	<b>40-80</b>	<b>0,60</b>	<b>0,98</b>	<b>0,98</b>	<b>172</b>
profond	<b>80-120</b>	<b>0,84</b>	<b>0,86</b>	<b>0,99</b>	<b>497</b>

Pour tous les échantillons, le paramètre  $nf$  est voisin de 1. Ceci indique une faible courbure des isothermes. Les valeurs retrouvées pour les  $nf$  sont comparables à celles obtenues par Laird *et al.* (1992), de 0.67 à 1.09 sur des sols à faible teneur en matière organique.

Parallèlement, le paramètre **Kf** proche de 1 indiquerait une faible capacité d'adsorption des sols étudiés. Il varie à la fois en surface et en profondeur. Ainsi, pour les horizons de surface le **Kf** varie de 0.97 à 1.47 et pour les horizons profonds de 0.33 à 1.18. Il est cependant toujours plus élevé en surface. Ceci va dans le même sens que les résultats de Barriuso *et al.* (1994) qui montrent une variation du coefficient d'adsorption en fonction de la profondeur du sol avec un maximum en surface.

La variabilité observée, entre les isothermes d'adsorption réalisées aux basses concentrations et celles réalisées à des concentrations plus élevées sur les échantillons provenant du sol profond, est très accentuée dans les valeurs calculées de **Koc** (Tableau IV-4 et Tableau IV-5). Cette forte différence dans les valeurs de **Koc** pour des échantillons prélevés à deux dates différentes peut s'expliquer par la variabilité spatio-temporelle des sols ainsi que par des erreurs de dosage. En effet, les faibles teneurs en carbone des échantillons provenant des horizons profonds peuvent être à l'origine d'erreurs dans l'évaluation des teneurs en carbone organique, d'où de fortes variations des valeurs calculées de **Koc**.

Ces valeurs de **Koc** varient de 70 à 497 avec des maxima en profondeur **Koc** (Tableau IV-4 et Tableau IV-5). Cette variabilité des **Koc** montre que la capacité d'adsorption n'est pas exclusivement corrélée avec la teneur en matière organique, comme cela est fréquemment rapporté dans la bibliographie. Cette corrélation sera étudiée de façon plus approfondie dans le chapitre consacré à l'influence des composantes du sol sur les capacités d'immobilisation de l'atrazine (66).

### c) *Isothermes de désorption*

Les isothermes de désorption peuvent être décrites par le modèle de Freundlich modifié en tenant compte des conditions lorsque débute la désorption :

$$Q_{ads} = Q_{ads0} - K_{fd} \times (C_{e0} - C_e)^{n_{fd}}$$

où **Q<sub>ads</sub>** représente la concentration adsorbée sur le solide à l'instant **t** ; **Q<sub>ads0</sub>**, la concentration initialement adsorbée sur le solide; **C<sub>e</sub>**, la concentration à l'équilibre ; **C<sub>e0</sub>**, la concentration initialement en solution ; **K<sub>fd</sub>** et **n<sub>fd</sub>**, les constantes empiriques de Freundlich.

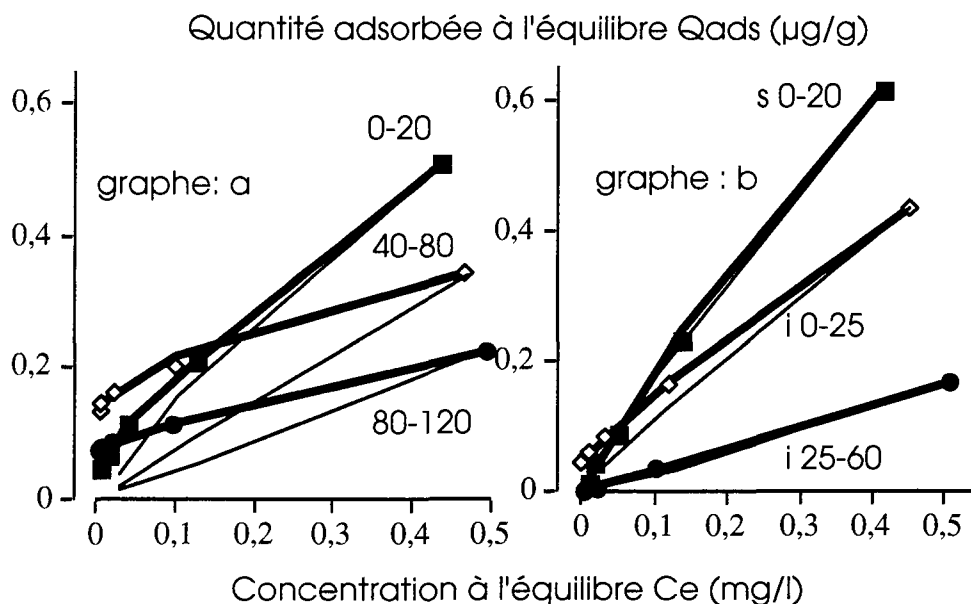
L'intensité de la désorption, représentée par le coefficient **n<sub>fd</sub>**, est supérieure à celle de l'adsorption (**nf**) (Tableau IV-6). Cependant la courbure des isothermes de désorption indique une résistance à la libération des molécules adsorbées (Figure IV-2), ce qui traduit un phénomène d'hystérésis.

**Tableau IV-6 :** Isothermes de désorption de l'atrazine. Paramètres d'ajustement du modèle de Freundlich modifié :  $Q_{ads} = Q_{ads0} - K_{fd} \cdot (C_e0 - C_e)^{n_{fd}}$  où  $Q_{ads}$  représente la concentration adsorbée sur le solide à l'instant  $t$  ;  $Q_{ads_0}$ , la concentration adsorbée sur le solide lorsque débute la désorption ;  $C_e$ , la concentration à l'équilibre ;  $C_{e_0}$ , la concentration lorsque débute la désorption ;  $K_{fd}$  et  $n_{fd}$ , les constantes empiriques de Freundlich.

sol	horizon	Ce0 en mg/l	Qo en µg/g	Kfd	nfd	r <sup>2</sup>	Qnd en %
superficiel	0-20	12,37	13,30	0,97	1,05	0,99	0,0
	0-20	0,41	0,62	2,03	1,11	0,97	2,2
intermédiaire	0-25	13,18	9,29	0,69	1,23	0,99	10,5
	25-60	14,33	3,51	0,06	1,53	0,99	2,3
	0-25	0,45	0,44	0,98	1,16	0,99	10,7
	25-60	0,50	0,17	0,33	0,98	0,99	1,3
profond	0-20	12,93	10,53	0,29	1,33	0,99	14,5
	40-80	13,53	7,51	0,17	1,30	0,99	31,3
	80-120	14,01	5,10	0,16	1,21	0,98	20,4
	0-20	0,44	0,51	0,65	0,45	0,93	8,8
	40-80	0,47	0,34	0,93	1,99	0,99	39,7
	80-120	0,49	0,23	0,37	1,29	0,98	32,3
profond argileux	0-30	12,51	12,6	0,41	1,34	0,99	4,2
	30-60	12,65	11,93	0,41	1,24	0,99	18,5
	0-30	0,49	0,23	0,56	1,27	0,98	0,0
	30-60	0,44	0,51	1,22	1,24	0,96	18,8

\* : Qnd : Quantité non désorbée exprimée en pourcentage de la quantité initialement adsorbée.

**Figure IV-2 :** Isothermes de désorption de l'atrazine après adsorption (trait fin) sur les horizons 0-20, 40-80 et 80-120 du sol profond [graphe : a], 0-20 du sol (s) superficiel et 0-25 et 25-60 du sol (i) intermédiaire [graphe : b]. (Symboles : valeurs expérimentales ; courbes en gras : modèle de Freundlich modifié)



L'adsorption n'est que partiellement réversible pour l'intégralité du sol profond, ainsi que pour l'horizon 30-60 du sol profond argileux et l'horizon 0-25 du sol intermédiaire. Ceci suggère la formation de résidus "non-extractibles" par l'eau et / ou une diffusion plus lente, vers l'eau, des résidus adsorbés sur des sites peu accessibles. Seule une partie de l'herbicide précédemment adsorbée serait disponible pour la désorption (Clay et Koskinen, 1990).

Par contre, pour le sol superficiel, l'horizon 25-60 du sol intermédiaire et l'horizon 0-30 du sol profond argileux, la résistance initiale à la désorption est compensée par une mise en solution rapide lors des pas de désorption suivants. Quelle que soit la quantité initialement adsorbée par ces échantillons de sols, les désorptions semblent quasi-complètes et les quantités non désorbables sont pratiquement nulles.

Ces deux types de désorption suggèrent que les mécanismes et / ou les sites impliqués dans l'adsorption de l'atrazine ne seraient pas identiques d'un sol à l'autre.

### **3. Conclusions**

Cette étude au laboratoire de l'adsorption et de la désorption de l'atrazine au contact des sols des plateaux du Haut-Saintois montre leur grande hétérogénéité spatiale. Les capacités d'adsorption diffèrent pour les horizons de surface de l'ensemble des sols étudiés, et diminuent avec la profondeur. En ce qui concerne la désorption, deux comportements ont été observés. L'adsorption est soit complètement réversible et l'intégralité de l'atrazine est remise en solution, soit seule une partie de l'atrazine adsorbée est désorbable et il y a "amorçage d'une formation" de résidus "non-extractibles". Ces observations accordent un caractère relativement mobile à l'atrazine tout au moins pour le sol superficiel où il n'apparaît pas de résidus non désorbables. Pour les autres sols, la désorption incomplète se traduit par la formation d'un stock de résidus.

Les différences de comportement de l'atrazine dans les sols étudiés amènent à s'interroger sur le rôle de la composition des sols dans l'immobilisation de l'atrazine.

#### ***B. Composition des sols et immobilisation***

La synthèse bibliographique a montré l'importance de la composition des sols sur les capacités d'adsorption et de désorption de l'atrazine. L'objectif des paragraphes suivants est d'établir le bilan des éventuelles corrélations entre les paramètres de l'adsorption-désorption et la composition des sols. Les compositions organique et minérale des sols seront déterminées. Puis à l'aide de traitements statistiques, ces résultats seront comparés aux paramètres d'adsorption-désorption.

## 1. Matériel et méthodes

### a) *Identification minéralogique : étude de la fraction argileuse*

A partir de la fraction argileuse obtenue par sédimentation contrôlée (séchée à 50°C), des lames orientées normales ont été glycolées pendant 12 heures en tension de vapeur et chauffées à 490°C pendant 4 heures. La fraction argileuse a été identifiée par diffractométrie aux rayons X, à l'aide d'un diffractomètre automatisé SIEMENS D 5000 (BRGM).

### b) *Nature de la matière organique*

#### (1) Fractionnement physique

La nature de la matière organique a été déterminée à l'aide de la méthodologie proposée par Bruckert *et al.* (1978). La fraction supérieure à 50 µm, renfermant la majorité des composés organiques peu ou pas humifiés, est séparée physiquement, par tamisage, de la fraction inférieure à 50 µm contenant la matière organique humifiée. Pour cela, on disperse 35 g de sol sec dans 200 ml d'eau distillée par agitation pendant 16 heures. Les échantillons sont ensuite tamisés à 50 µm sous eau distillée. La fraction supérieure à 50 µm est récupérée dans le tamis tandis que la fraction inférieure à 50 µm est récupérée par centrifugation à 5 000 g pendant 20 mn. Les deux fractions sont ensuite séchées à température ambiante.

#### (2) Extraction des composés humiques

A 5 g de la fraction inférieure à 50 µm, après séchage et broyage, on ajoute 100 ml d'une solution de pyrophosphate-soude (1%-0,1N). L'ensemble est alors soumis à une heure d'agitation. Puis les composés alcalino-solubles sont récupérés par centrifugation à 15 000 g pendant 20 mn. L'opération est répétée jusqu'à l'obtention d'un liquide clair. A la dernière étape le culot (humine) est lavé avec 100 ml d'HCl (0,1N) par agitation manuelle puis est laissé à reposer toute la nuit à 4°C.

Aux composés alcalino-solubles sont ajoutés 2% de KCl, afin de flocculer les argiles. Après 16 heures de sédimentation à 4°C, les argiles sont récupérées par centrifugation et ajoutées aux humines. Les humines et argiles sont lavées avec 100 ml d'eau distillée, puis centrifugées. Le culot est ensuite séché à température ambiante puis broyé. Dans l'extrait organique (composés alcalino-solubles sans les argiles), les acides fulviques et humiques sont séparés par acidification avec de l'HCl (2N) jusqu'à un pH de 1,5. Après 16 heures de sédimentation à 4°C, l'extrait est centrifugé à 15 000 g pendant 30 mn, afin de séparer le culot correspondant aux acides humiques, du surnageant contenant les acides fulviques. Le culot est ensuite séché à température ambiante puis broyé.

### (3) Dosage du carbone et de l'azote des fractions organiques

Le sol entier, les fractions inférieure et supérieure à 50  $\mu\text{m}$ , le culot d'humine et d'argile et le culot d'acides humiques ont été analysés pour déterminer les teneurs en carbone et en azote par combustion, de 20 à 60 mg de fraction broyée, au moyen d'un analyseur C/N Carlo Erba NA 1500. L'analyse d'échantillon en phase liquide (acides fulviques) est effectuée à l'aide d'un TCM Carlo Erba 400. Chaque valeur obtenue est la moyenne de deux répétitions.

#### c) *Traitement statistique*

L'influence de la composition des sols sur les paramètres de l'adsorption-désorption a été testée à l'aide d'analyses en composantes principales (ACP) réalisées avec le logiciel SAS. L'intérêt d'utiliser cette méthode statistique descriptive réside dans la possibilité de présenter sous forme graphique, le maximum d'informations contenues dans un tableau de données. Ce tableau est constitué d'un ensemble d'individus, placé en ligne, pour chacun desquels sont mesurées des variables quantitatives, disposées en colonnes. Dans notre analyse, les sols avec les répétitions sont considérés comme des individus, et la composition des sols (granulométrie, pH, teneur en carbone organique, C/N, CEC, teneur en carbone des fractions organiques et composition minéralogique) ainsi que les paramètres de l'adsorption-désorption comme des variables quantitatives. Notre tableau de données comprend 45 individus et 32 variables.

L'ACP permet de faire un bilan des ressemblances entre individus : existe-t-il des groupes de sols ayant des comportements identiques ? Peut-on mettre en évidence une typologie des sols ? L'ACP permet également de réaliser un bilan des corrélations entre les variables. Existe-t-il des corrélations entre les paramètres de l'adsorption-désorption et la composition des sols ?

Nos données n'étant pas exprimées dans la même unité, nous avons choisi de réaliser les ACP sur les données centrées réduites, afin de donner le même poids à chaque variable quantitative.

## 2. **Résultats et discussion**

Tout d'abord sont présentés les résultats de l'analyse de la composition des sols puis ceux des analyses en composantes principales centrées réduites.

#### a) *Composition des sols*

La composition minéralogique des argiles est donnée dans le Tableau IV-7, celle de la matière organique dans le Tableau IV-8.

**Tableau IV-7** : Composition minéralogique de la fraction argileuse.

sol	Composition de la fraction argileuse en % (valeurs approximatives)								
	superf	intermédiaire			profond			profond argileux	
horizon	0-20	0-25	25-60	0-20	20-40	40-80	80-120	0-30	30-60
kaolinite	23	28	10	77	28	40	18	17	25
illite mica	32	19	9	7	7	11	12	10	8
vermiculite	7	9		11	3	7	2		
palygorskite	faible			5					
smectite	38	44	81		62	42	68	73	67
chlorite			traces				traces		

**Tableau IV-8** : Distribution du carbone organique dans les différents compartiments de la matière organique. (Les valeurs sont données avec une incertitude de  $\pm 5\%$ .)

sol	Composition de la fraction organique en % de la teneur en carbone organique								
	superf	intermédiaire			profond			profond argileux	
horizon	0-20	0-25	25-60	0-20	20-40	40-80	80-120	0-30	30-60
humine	56	63,2	32,9	41,9	37,5	43,6	35,3	55,4	50
acides humiques	5,2	3,5	0,06	4,6	10,6	2,2	0,6	8,7	4,1
acides fulviques	8,8	6,6	18,5	9,0	12,8	24,1	18,8	11,07	12,4

**b) Analyse en Composantes Principales Centrées Réduites (ACPR)**

Afin d'obtenir des pourcentages d'explication élevés, nous avons réalisé deux Analyses en Composantes Principales Centrées Réduites sur un nombre restreint de variables quantitatives. La première a pour objectif de relier les caractéristiques globales de composition des sols aux paramètres de l'adsorption/désorption. Tandis que la deuxième a pour but d'étudier le rôle de la nature des argiles et des composés organiques.

(1) ACPCR sans tenir compte de la composition des fractions argileuse et organique

– Inertie des facteurs (Tableau IV-9) : Le premier facteur apparaît largement prépondérant, puisqu'il représente plus de 56% de l'inertie totale des nuages des individus et des variables. Cependant, nous choisissons de retenir pour l'interprétation les trois premiers facteurs, qui totalisent 87% de l'inertie.

**Tableau IV-9** : Contribution des facteurs à l'inertie totale

	contribution à l'inertie (%)	contribution cumulée (%)
1 <sup>er</sup> facteur	56,1	56,1
2 <sup>eme</sup> facteur	17,7	73,8
3 <sup>eme</sup> facteur	13,8	87,6



**Interprétation du premier facteur** (Tableau IV-10)

**Tableau IV-10** : Coefficients des variables dans les trois premiers vecteurs propres avec **Kf**, capacité d'adsorption ; **nf**, intensité de l'adsorption ; **Kfd15**, capacité de désorption pour une concentration initiale adsorbée élevée ; **Qnd 15**, quantité non désorbée pour une concentration initiale élevée ; **Kfd1**, capacité de désorption pour une concentration initiale adsorbée faible ; **Qnd1**, quantité non désorbée pour une concentration initiale faible ; **Qm 20**, quantité maximale adsorbée pour une concentration initiale de 20mg/l ; **%ads 20**, proportion d'atrazine adsorbée pour une concentration initiale de 20mg/l ; **Qm 1**, quantité maximale adsorbée pour une concentration initiale de 1mg/l ; **%ads 1**, proportion d'atrazine adsorbée pour une concentration initiale de 1mg/l

vecteur propre	Argile	Limon	Sable	pH	MO	CEC	CaCO3	CO	N	C/N
1	0,14	0,23	<b>-0,21</b>	0,14	<b>0,27</b>	0,21	0,06	<b>0,26</b>	0,24	0,21
2	-0,13	<b>-0,19</b>	0,17	<b>0,37</b>	0,16	-0,11	<b>0,45</b>	0,16	0,19	0,17
3	<b>0,49</b>	0,11	<b>-0,37</b>	0,21	-0,11	<b>0,40</b>	0,22	-0,11	0,04	<b>-0,32</b>

vecteur propre	Kf	nf	Kfd 15	Qnd 15	Kfd1	Qnd 1	Qm 20	% ads 20	Qm 1	% ads 1
1	0,27	-0,10	0,25	-0,17	0,23	<b>-0,18</b>	0,28	0,28	0,28	0,28
2	-0,16	<b>0,30</b>	0,04	<b>-0,37</b>	-0,03	<b>-0,32</b>	-0,16	-0,15	-0,16	-0,16
3	-0,16	<b>0,30</b>	-0,04	0,07	0,18	0,15	-0,10	-0,11	-0,11	-0,06

- coefficients des variables dans le premier vecteur propre : Toutes les caractéristiques de sol et d'adsorption contribuent positivement à la formation du 1er vecteur propre; sauf la teneur en sable et les quantités d'atrazine non désorbée après cinq pas de désorption (**Qnd15** et **Qnd1**). Le premier facteur apparaît principalement expliqué par la teneur en matière organique (**MO**), et la capacité d'adsorption (**Kf**), opposés à la teneur en sable.
- coordonnées des individus : Le sol le mieux représenté sur le premier axe factoriel du côté positif, est le sol superficiel caractérisé par sa richesse en matière organique et sa capacité d'adsorption élevée. Du côté négatif, l'horizon 80-120 du sol profond est le mieux représenté. C'est un sol pauvre en matière organique et sableux dont la capacité d'adsorption est faible.

Le premier facteur est essentiellement lié à la teneur en matière organique et à la capacité d'adsorption des sols. Ces deux variables quantitatives sont d'ailleurs corrélées positivement (Tableau IV-11) avec un coefficient de 0,73. Ce premier facteur oppose les sols riches en matière organique ayant une capacité d'adsorption élevée à ceux pauvres en matière organique et riches en sable dont les capacités d'adsorption sont faibles. On retrouve ici, la corrélation positive généralement présentée dans la bibliographie entre les capacités d'adsorption et la teneur en matière organique.

**Tableau IV-11** : Corrélations entre les paramètres de l'adsorption et la composition des sols (seules les valeurs supérieures à 0,56 sont données) avec *Kf*, capacité d'adsorption ; *nf*, intensité de l'adsorption ; *Kfd15*, capacité de désorption pour une concentration initiale adsorbée élevée ; *Qnd 15*, quantité non désorbée pour une concentration initiale élevée ; *Kfd1*, capacité de désorption pour une concentration initiale adsorbée faible ; *Qnd 1*, quantité non désorbée pour une concentration initiale faible ; *Qm 20*, quantité maximale adsorbée pour une concentration initiale de 20mg/l ; *%ads 20*, proportion d'atrazine adsorbée pour une concentration initiale de 20mg/l ; *Qm 1*, quantité maximale adsorbée pour une concentration initiale de 1mg/l ; *%ads 1*, proportion d'atrazine adsorbée pour une concentration initiale de 1mg/l.

	A	L	S	pH	CaCO <sub>3</sub>	CEC	MO	CO	N	C/N
Kf		<b>0,80</b>	-0,57			0,56	0,74	0,73	0,57	0,58
Kfd15						0,57	<b>0,90</b>	<b>0,91</b>	0,71	0,62
Qnd15				-0,66	-0,68		-0,69	-0,68		-0,62
Kfd1	0,62		-0,66			0,75	0,74	0,73	0,79	
Qnd1				-0,59			-0,66	-0,65		-0,77
Qm20		<b>0,85</b>	-0,64			0,59	0,73	0,73	0,60	0,67
%ads20		<b>0,86</b>	-0,64			0,58	0,74	0,73	0,59	0,67
Qm1		<b>0,84</b>	-0,62			0,58	0,72	0,71	0,62	0,67
%ads1		<b>0,85</b>	-0,68			0,65	0,72	0,71	0,59	0,62

### Interprétation du deuxième facteur

- coefficients des variables dans le deuxième vecteur propre : Le deuxième vecteur propre oppose les variables "pH" et "formation de résidus non-extractibles" (**Qnd15** et **Qnd1**).
- coordonnées des individus : L'individu le mieux représenté du côté positif est l'horizon 25-60 du sol intermédiaire dont le pH est de 7,7 et la quantité de résidus non-extraits après cinq pas de désorption est de moins de 2% de la quantité initialement adsorbée. Celui le mieux représenté du côté négatif est l'horizon 30-60 du sol profond argileux dont le pH est de 6,6 et la quantité de résidus après cinq pas de désorption est de plus de 18% de la quantité initialement adsorbée.

Cette opposition entre le caractère basique d'un sol et la formation de résidus extractibles va dans le même sens que le résultat présenté par Kervevan-Moreau (1997), "l'adsorption est d'autant plus importante et d'autant moins réversible que le pH du milieu est proche du pKa de la triazine" (1,7 pour l'atrazine). Une faible acidité peut favoriser l'adsorption et la formation de résidus "non-extractibles".

### Interprétation du troisième facteur

- coefficients des variables dans le troisième vecteur propre : Le troisième vecteur propre est caractérisé par l'opposition entre la teneur en argile et celle en sable.
- coordonnées des individus : L'individu le mieux représenté du côté positif est l'horizon 30-60 du sol profond argileux.

Le troisième facteur est un facteur de granulométrie dont l'influence semble négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption.

### **Interprétation du plan factoriel 1-2 (73,8% de l'inertie totale)**

L'observation du plan 1-2, nous amène à délimiter deux groupes d'individus :

- Le sol superficiel, le sol profond argileux, l'horizon 0-25 du sol intermédiaire et l'horizon 0-30 du sol profond : ce sont des échantillons caractérisés par une capacité d'adsorption importante.
- Les horizons sous-jacents du sol profond et du sol intermédiaire présentent une capacité d'adsorption plus faible que le groupe précédent.

Ce premier plan factoriel permet de conclure comme Hamaker et Thompson (1972) à l'importance de la teneur en matière organique des sols sur leurs capacités d'adsorption. Celle-ci diminuant avec la profondeur, deux groupes d'adsorption ont été constitués distinguant les horizons de surface des horizons profonds. Il convient cependant de remarquer que l'horizon 30-60 du sol profond argileux a une adsorption similaire à celles des horizons superficiels.

### **Interprétation du plan factoriel 1-3 (69,8% de l'inertie totale)**

Ce plan factoriel permet d'étudier le rôle de la teneur en argile dans l'adsorption de l'atrazine par les sols. En effet, au sein du groupe ayant la capacité d'adsorption la plus élevée, il permet de distinguer l'horizon 30-60 du sol profond argileux dont la capacité d'adsorption ne semble pas exclusivement due à la teneur en matière organique mais également à la teneur en argile. Le rapport (**% argile**)/(**%MO**) de ce sol est de 53, or selon Locke (1992) une valeur supérieure à 30 implique un rôle significatif des argiles dans l'adsorption. On retrouve des valeurs supérieures à 30 de ce rapport pour tous les horizons profonds, ce qui suggère l'intervention des argiles dans l'adsorption. C'est pour l'horizon 80-120 du sol profond que ce rapport est le plus élevé (73). Ce rapport étant supérieur à 62 (Grundl et Small cité par Kervevan-Moreau, 1997), l'adsorption par les argiles représenterait pour cet horizon plus de 50% de l'adsorption totale.

### **Interprétation du plan factoriel 2-3 (34% de l'inertie totale)**

Bien que ne représentant que 34% de l'inertie totale, l'interprétation de ce plan factoriel semble intéressante. En effet, il permet de distinguer les sols argileux à pH acide, des sols basiques sableux. Ces derniers retiennent moins les résidus d'atrazine. Ceci suggère que la rétention des résidus d'atrazine serait favorisée par une forte teneur en argile et / ou un pH acide.

## (2) ACPCR sur la composition des fractions argileuse et organique

- Inertie des facteurs (Tableau IV-12) : Nous retenons les trois premiers facteurs qui représentent 84% de l'inertie.

**Tableau IV-12** : Contribution des facteurs à l'inertie totale

	contribution à l'inertie (%)	contribution cumulée (%)
1 <sup>er</sup> facteur	51,6	51,6
2 <sup>eme</sup> facteur	21,6	73,2
3 <sup>eme</sup> facteur	10,8	84,0

**Interprétation du premier facteur** (Tableau IV-13)

**Tableau IV-13** : Coefficients des variables dans les trois premiers vecteurs propres avec *Kf*, capacité d'adsorption ; *nf* : intensité de l'adsorption ; *Kfd15*, capacité de désorption pour une concentration initiale adsorbée élevée ; *Qnd 15*, quantité non désorbée pour une concentration initiale élevée ; *Kfd1*, capacité de désorption pour une concentration initiale adsorbée faible ; *Qnd1*, quantité non désorbée pour une concentration initiale faible ; *Qm 20*, quantité maximale adsorbée pour une concentration initiale de 20mg/l ; *%ads 20*, proportion d'atrazine adsorbée pour une concentration initiale de 20mg/l ; *Qm 1*, quantité maximale adsorbée pour une concentration initiale de 1mg/l ; *%ads 1*, proportion d'atrazine adsorbée pour une concentration initiale de 1mg/l.

vecteur propre	acides fulviques	acides humiques	humine	kaolinite	illite/mica	vermiculite	smectite	palygorskite
1	<b>0,30</b>	0,25	<b>0,30</b>	0,04	0,21	0,09	<b>-0,12</b>	0,03
2	-0,10	-0,13	-0,09	<b>0,49</b>	-0,13	<b>0,38</b>	<b>-0,45</b>	<b>0,42</b>
3	-0,03	0,20	0,23	-0,03	0,49	0,38	-0,19	-0,15

vecteur propre	Kf	nf	Kfd 15	Qnd 15	Kfd1	Qnd 1	Qm 20	% ads 20	Qm 1	% ads 1
1	<b>0,30</b>	<b>-0,16</b>	<b>0,29</b>	<b>-0,17</b>	0,25	<b>-0,18</b>	<b>0,30</b>	<b>0,30</b>	<b>0,30</b>	<b>0,30</b>
2	0,07	<b>-0,27</b>	-0,05	0,26	-0,02	0,16	0,02	0,01	0,05	0,01
3	-0,20	0,07	0,24	0,03	0,29	0,17	<b>-0,23</b>	<b>-0,26</b>	<b>-0,24</b>	<b>-0,24</b>

- coefficients des variables dans le premier vecteur propre : Mise à part la teneur en smectite et la quantité de résidus non-extractibles, toutes les caractéristiques relatives au sol et à l'adsorption contribuent positivement à la formation du 1er vecteur propre. Le premier facteur apparaît principalement expliqué par la capacité d'adsorption, le pourcentage de résidus adsorbés et la teneur en acides fulviques et humine. Ces variables sont d'ailleurs corrélées entre elles (Tableau IV-14).

coordonnées des individus : Le sol le mieux représenté sur le premier axe factoriel du côté positif, est le sol superficiel caractérisé par sa forte capacité d'adsorption ainsi que ses teneurs élevées en humine et acides fulviques. Du côté négatif, l'horizon 80-120 du sol profond et l'horizon 25-60 du sol intermédiaire sont les mieux représentés. Ils ont une capacité d'adsorption faible, contiennent peu d'acides fulviques et d'humine mais sont riches en smectites.

**Tableau IV-14** : Corrélations entre les paramètres de l'adsorption et la composition minéralogique et organique des sols avec **Kf**, capacité d'adsorption ; **nf** : intensité de l'adsorption ; **Kfd15**, capacité de désorption pour une concentration initiale adsorbée élevée ; **Qnd 15**, quantité non désorbée pour une concentration initiale élevée ; **Kfd1**, capacité de désorption pour une concentration initiale adsorbée faible ; **Qnd 1**, quantité non désorbée pour une concentration initiale faible ; **Qm 20**, quantité maximale adsorbée pour une concentration initiale de 20mg/l ; **%ads 20**, proportion d'atrazine adsorbée pour une concentration initiale de 20mg/l ; **Qm 1**, quantité maximale adsorbée pour une concentration initiale de 1mg/l ; **%ads 1**, proportion d'atrazine adsorbée pour une concentration initiale de 1mg/l.

	Kf	Kfd 20	Qnd 15	Kfd 1	Qnd 1	Qm 20	% ads 20	Qm 1	% ads 1
acides fulviques	<b>0,83</b>	0,74	-0,62		-0,61	<b>0,81</b>	<b>0,82</b>	0,78	0,77
acides humiques	0,58	0,64		0,62		0,56	0,56	0,55	0,51
humine	0,71	<b>0,92</b>	-0,64	0,72		0,69	0,69	0,67	0,67
illite/mica		<b>0,86</b>		0,79					

### Interprétation du deuxième et du troisième facteurs

- coefficients des variables dans le deuxième vecteur propre : Il oppose les teneurs en vermiculite et kaolinite à la teneur en smectite.
- coefficients des variables dans le troisième vecteur propre : Il oppose les teneurs en illite et vermiculite aux quantités d'atrazine adsorbées.

### Interprétation du plan factoriel 1-2 (73,2% de l'inertie totale)

Ce plan factoriel permet la même distinction que la précédente ACPCR en fonction des capacités d'adsorption. Il montre l'importance de l'humine et des acides fulviques dans l'adsorption de l'atrazine par les sols.

L'interprétation des deux autres plans factoriels permet de distinguer les différents horizons de sol selon leur composition minéralogique. Cette dernière ne semble pas jouer un rôle déterminant dans l'adsorption. Il semble cependant que la capacité de désorption soit liée à la teneur en illite/mica (les molécules adsorbées par ces argiles seraient facilement désorbables).

### 3. Conclusions

L'adsorption des sols des plateaux du Haut-Saintois est principalement gouvernée par la teneur en matière organique. Au sein de celle-ci, ce sont les acides fulviques puis l'humine qui semblent déterminants. Lorsque le rapport **% argile / % matière organique** augmente, les argiles semblent intervenir dans l'adsorption.

La variabilité observée de l'immobilisation de l'atrazine par les sols des plateaux du Haut-Saintois laisse préjuger d'une disponibilité hétérogène de cette molécule pour son transfert et les micro-organismes du sol.

#### C. Dégradation de l'atrazine

L'expérimentation présentée dans cette partie vise à déterminer les potentialités de dégradation biologique de l'atrazine des sols des plateaux du Haut-Saintois. Il s'agit au cours d'une incubation en conditions contrôlées, de déterminer les modifications et la disponibilité de l'atrazine et de ses résidus. Les résultats obtenus devraient permettre d'identifier les sols les plus favorables à la dégradation.

#### 1. Matériel et méthodes

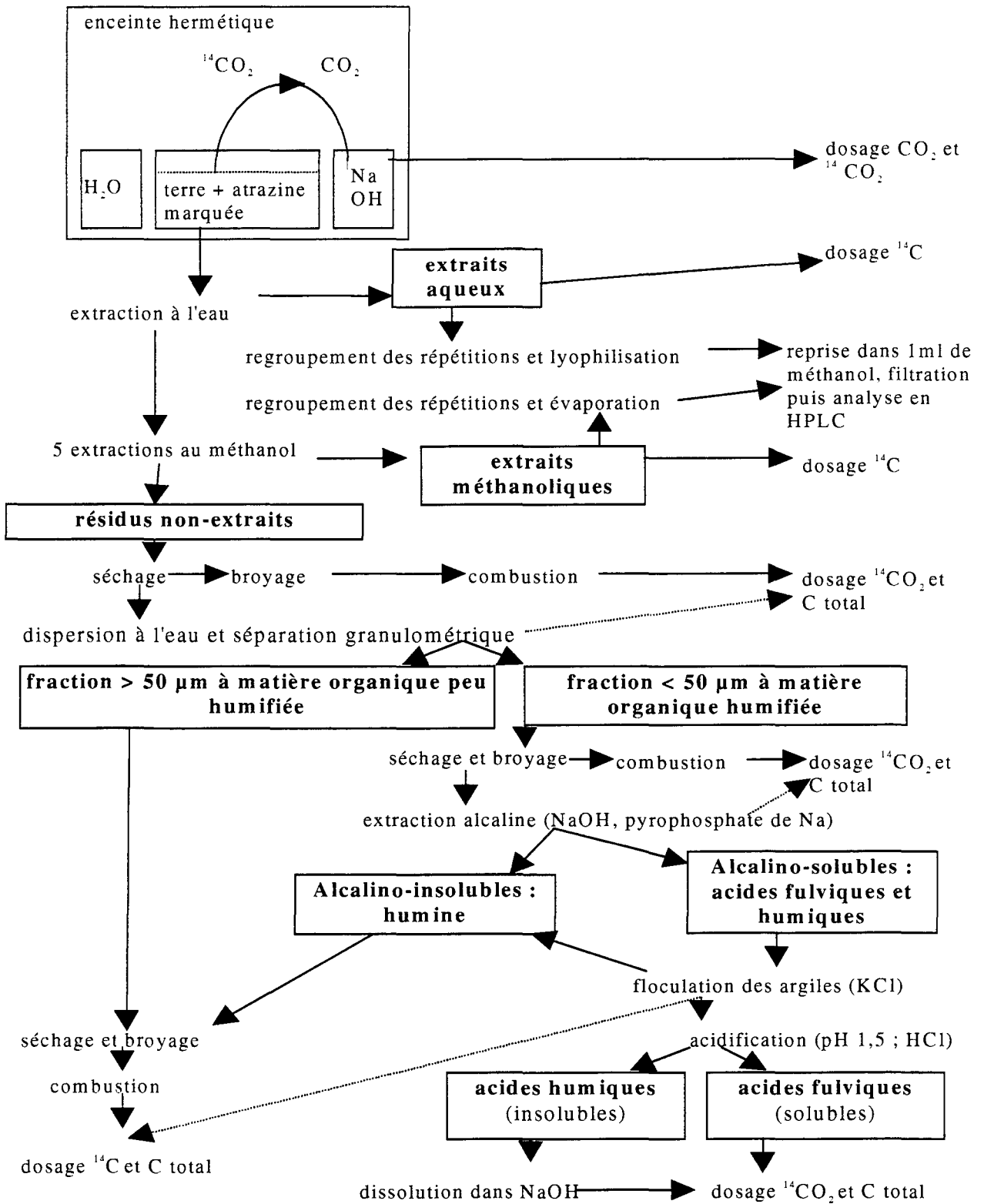
##### a) Sols étudiés

Pour l'étude de la dégradation de l'atrazine, nous avons retenu 3 unités pédologiques supposées représentatives de celles cultivées en maïs sur les plateaux du Haut-Saintois :

1. La première représente le sol superficiel (unité cartographique 1) avec :  
Kf = 1,47 ; Kfd15 = 0,97 ; Kfd1 = 2,03 ; Qnd ~ 0%.
2. La deuxième concerne les sols moyennement épais (unité cartographique 3) avec pour l'horizon de surface : Kf = 0,97 ; Kfd15 = 0,69 ; Kfd1 = 0,98 ; Qnd ~ 10%.
3. La troisième représente les sols épais à texture sablo-argilo-limoneuse (unité cartographique 5) avec pour **l'horizon 0-20** : Kf = 1,23 ; Kfd15 = 0,29 ; Kfd1 = 0,65 ; Qnd ~ 10%,  
pour **l'horizon 20-40** : Kf = 0,58,  
pour **l'horizon 40-80** : Kf = 0,6 ; Kfd15 = 0,17 ; Kfd1 = 0,93 ; Qnd ~ 35%,  
pour **l'horizon 80-120** : Kf = 0,84 ; Kfd15 = 0,16 ; Kfd1 = 0,37 ; Qnd ~ 25%.

Pour chacun d'entre eux, nous avons travaillé sur l'horizon cultivé où l'activité biologique est supposée la plus intense. Pour le sol le plus profond, nous avons observé les capacités dégradantes sur l'intégralité du profil.

**Figure IV-3 : Protocole de suivi de la dégradation de l'atrazine et localisation des résidus-<sup>14</sup>C dans les fractions de sol.**



### ***b) Mise en place de l'incubation***

Le protocole complet est décrit dans la Figure IV-3. Etant donné le nombre élevé d'échantillons de sol retenu, l'expérimentation a été réalisée en deux phases :

- La première phase concernait uniquement les horizons cultivés. Elle a été réalisée après 6 mois de stockage à l'état sec et à l'obscurité.
- La seconde a été réalisée sur l'intégralité du sol épais immédiatement après un nouveau prélèvement, l'horizon cultivé servant de témoin interne par rapport à la première incubation.

Après tamisage à 3,5 mm, des fractions de 50 g ont été placées dans des cristallisoirs de 60 mm de diamètre. Chaque échantillon a ensuite été traité en surface avec une solution aqueuse d'atrazine marquée au  $^{14}\text{C}$  sur le cycle, de manière à amener l'humidité du sol à 80% de sa capacité au champ et à apporter 0,42 mg d'herbicide, équivalent en surface à un traitement de 1500 g/ha. Des échantillons témoins reçoivent la même quantité d'eau.

Chaque échantillon a été placé dans une enceinte hermétique dans laquelle ont été ajoutés un flacon d'eau distillée afin de maintenir une humidité constante dans l'enceinte et un flacon contenant 10 ml de NaOH 0,5N destiné à piéger le  $\text{CO}_2$  produit lors de la respiration du sol. Les enceintes ont été placées dans une chambre thermostatée à 20°C à l'obscurité.

Aux temps 0-2-4-10-15 et 30 jours des échantillons ont été prélevés puis congelés pour la première série d'incubation. Lors de la deuxième incubation, on a ajouté des prélèvements supplémentaires aux 45<sup>ème</sup>, 60<sup>ème</sup> et 100<sup>ème</sup> jours. L'ensemble des échantillons a été destiné au dosage des résidus restants dans le sol.

### ***c) Suivi de la minéralisation du carbone organique des sols et de l'atrazine***

L'ensemble du  $\text{CO}_2$  capté par la soude est dosé en retour par HCl (N/5), après prélèvement de deux fois 1 ml destiné au comptage de  $^{14}\text{CO}_2$ . Un millilitre d'échantillon est mélangé à 10 ml de scintillant Ultima Gold puis compté dix minutes. Chaque mesure est répétée deux fois.

### ***d) Dosage des résidus dans le sol***

#### **(1) Résidus extractibles**

Chaque échantillon prélevé a été extrait tout d'abord avec de l'eau. Cette extraction est destinée à estimer la quantité de résidus facilement disponibles. Après retour à la température ambiante des échantillons conservés au congélateur, 50 g de sol ont été agités à 20°C pendant 15 heures avec 100 ml d'eau distillée additionnée de  $\text{CaCl}_2$  (0,01M). Après centrifugation pendant



20 mn à 5000 g, les surnageants sont récupérés et leurs volumes ajustés, puis deux fois 1 ml sont prélevés pour le comptage de la radioactivité. La solution aqueuse restante a ensuite été lyophilisée. Puis les résidus ont été repris dans 1ml de méthanol en vue d'une identification par Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC). Ensuite, des extractions successives au méthanol jusqu'à épuisement des résidus libérables par ce solvant, ont permis d'estimer les résidus désorbables du sol. L'extraction au méthanol a été réalisée selon un protocole identique à celui de l'extraction par l'eau. Elle a été répétée 4 à 6 fois jusqu'à absence de radioactivité dans le solvant. Les extraits méthanoliques ont ensuite été regroupés et concentrés à 1 ml.

L'analyse quantitative et qualitative des résidus extraits à l'eau ou au méthanol a été réalisée par Chromatographie Liquide Haute Performance à l'aide d'un appareil Varian 9012 équipé d'un détecteur à barrettes diodes (Varian 9065) et couplée à un détecteur de radioactivité  $\beta$  (Flo-one  $\beta$ , Packard). Les conditions ont été les suivantes :

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

- colonne : C18 Varian 150 x 4,6 mm  $\varnothing$ , 5 $\mu$ m
- débit de l'éluant : 0,8 ml.min<sup>-1</sup>
- volume injecté : 20  $\mu$ l
- longueur d'onde : 220 nm

#### FLO-ONE

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

Les extraits ont été analysés en utilisant un gradient méthanol/eau partant de 45/55 et allant en 12mn de façon linéaire jusqu'à 70/30. Au-delà des 12 mn, l'analyse est poursuivie en conditions isocratiques avec le mélange méthanol/eau (70/30) pendant 18 mn. L'éluant est tamponné avec 80 mM d'acétate d'ammonium.

Cette méthode permet d'identifier :

- les résidus hydroxylés et la diamino-atrazine (OH-Ats) à t = 2,4 mn
- la dé-iso-propyl-atrazine (DIA) à t = 4,10 mn
- la dé-éthyl-atrazine (DEA) à t = 6,50 mn
- l'hydroxy-atrazine à t = 7,30 mn
- l'atrazine à t = 21, 10 mn.

## (2) Résidus non-extraits

Après la série d'extractions, le sol est séché puis broyé pendant une minute au broyeur à billes. Des aliquotes de 1g subissent alors une combustion à 950°C sous courant d'oxygène. Le  $^{14}\text{CO}_2$  dégagé est piégé dans deux fois 15 ml d'un mélange éther monoéthylique de l'éthylène glycol-éthanolamine (8/2 V/V). Le comptage de la radioactivité est réalisé sur une aliquote de 10 ml en présence de 10 ml de Scintillator plus (Packard).

## (3) Localisation des résidus non-extraits au sein de la matière organique des sols

La répartition de la radioactivité non-extractible a été suivie dans les différents compartiments du sol et de la matière organique. Par la même série de fractionnement ayant permis de déterminer la composition en matière organique, la radioactivité a été recherchée dans les compartiments suivants :

1. matière organique peu ou pas humifiée (fraction supérieure à 50  $\mu\text{m}$ )
2. acides fulviques
3. acides humiques
4. humine

Après le fractionnement physique et chimique, la radioactivité a été déterminée par combustion dans les fractions supérieure et inférieure à 50  $\mu\text{m}$ , ainsi que dans les humines. La radioactivité contenue dans les acides fulviques et humiques, ainsi que dans la solution totale d'alcalino-solubles (avec et sans les argiles) a été obtenue par comptage direct dans 10 ml d'Ultima Gold (Packard), avec correction du quenching. Afin de pouvoir vérifier le bilan de la radioactivité, nous avons également mesuré cette dernière dans l'ensemble des surnageants après ajustement des volumes.

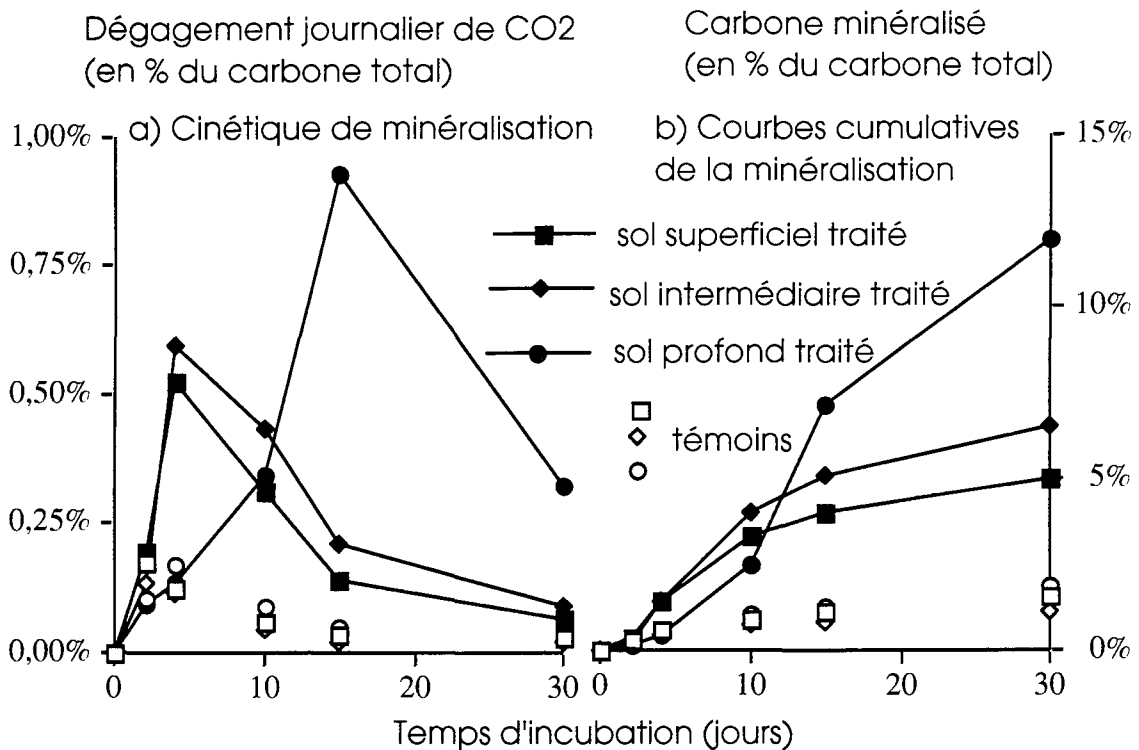
## 2. Résultats et discussion

### a) *Cinétique de minéralisation*

#### (1) Minéralisation du carbone organique

Le suivi du dégagement de  $\text{CO}_2$  non radioactif est un indicateur de l'activité microbienne totale de l'échantillon de sol utilisé. Les cinétiques de minéralisation du carbone organique pour la couche de labour sont représentées dans la Figure -IV-4.

**Figure -IV-4 :** Cinétique de minéralisation du carbone organique de la couche de labour du sol superficiel, du sol intermédiaire et du sol profond au cours d'une incubation de 30 jours (a : cinétique de minéralisation ; b : courbes cumulatives de la minéralisation).

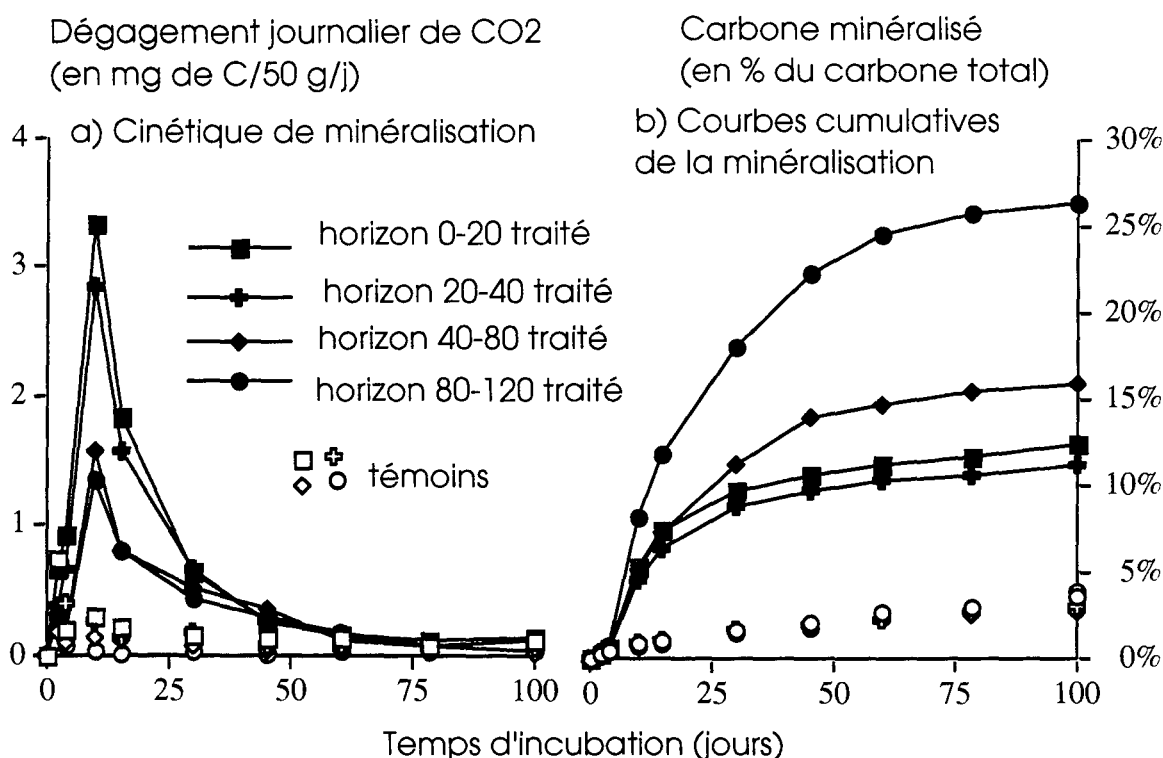


Pour tous les sols, quelle que soit la modalité (avec ou sans atrazine), l'activité minéralisatrice est très intense lors de la période qui suit la réhumectation des sols (0 à 15 jours). Puis elle diminue en fonction du temps, pour devenir très faible au-delà de 30 jours d'incubation. L'activité microbienne a donc des difficultés pour se maintenir lors d'incubations en laboratoire. Ce ralentissement de l'activité microbienne peut s'expliquer par une déshydratation progressive de l'échantillon de sol au cours de l'incubation, bien que celle-ci soit limitée par la présence d'un flacon d'eau distillée dans l'enceinte. On peut également envisager un épuisement du substrat.

La production de CO<sub>2</sub> par les échantillons de sol témoin est du même ordre de grandeur que celle de l'origine de l'échantillon. Environ 2,5% du carbone endogène des sols sont minéralisés. La comparaison des quantités minéralisées entre les témoins et les échantillons traités montre que l'atrazine modifie l'activité minéralisatrice des sols. En effet, l'apport d'atrazine a entraîné une hausse significative du dégagement de CO<sub>2</sub>. Cette augmentation de la production de CO<sub>2</sub> pourrait provenir d'une stimulation d'une partie de l'activité microbienne. Cet effet "atrazine" n'est pas identique pour tous les sols. En effet, la production de CO<sub>2</sub> par la microflore du sol superficiel est inférieure à celles des autres sols dans les 10 premiers jours d'incubation. Elle atteint son maximum à 15 jours d'incubation, alors que les autres sols l'ont atteint après 4 jours

d'incubation. Ce retard dans le dégagement de CO<sub>2</sub> peut éventuellement s'expliquer par un effet toxique de l'atrazine sur certaines souches microbiennes du sol superficiel. Ces souches détruites par l'atrazine auraient ensuite été minéralisées. On peut donc supposer que la microflore du sol superficiel n'est pas identique à celles des autres sols.

**Figure IV-5 :** Cinétique de minéralisation du carbone organique des horizons 0-20, 25-40, 40-80 et 80-120 du sol profond au cours d'une incubation de 100 jours (a : cinétique de minéralisation ; b : courbes cumulatives de la minéralisation).



Les quantités de CO<sub>2</sub> produites par la couche de labour du sol profond dans les deux séries d'incubation sont du même ordre de grandeur, bien qu'elles soient décalées dans le temps (Figure IV-4 et Figure IV-5). Ce décalage (démarrage plus rapide de la minéralisation dans la seconde incubation) provient probablement d'une évolution de la flore microbienne du sol. En effet, les échantillons utilisés lors de la deuxième incubation ont été prélevés plus d'une année après ceux de la première incubation. La microflore du sol a donc pu évoluer.

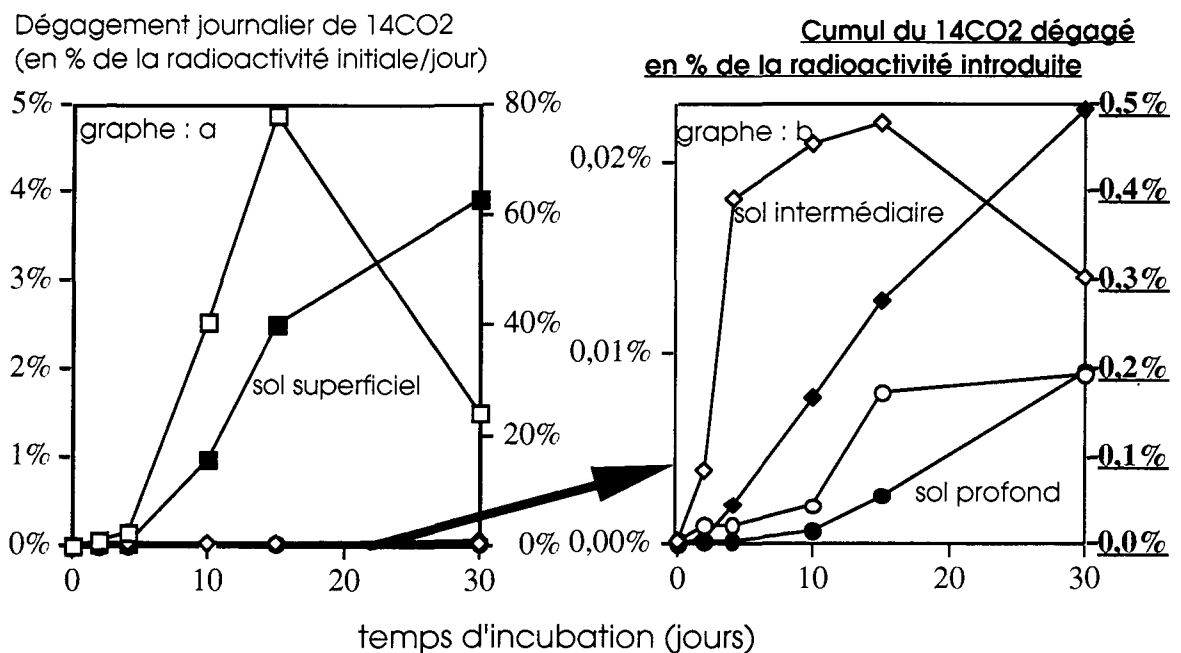
La seconde incubation (Figure IV-5) montre que la production de CO<sub>2</sub> est significativement plus élevée pour les horizons de surface. On peut distinguer deux niveaux de minéralisation : le premier correspond à la couche de labour et à l'horizon sous-jacent ; le second aux deux horizons profonds (40-80 et 80-120). Ces deux niveaux pourraient s'expliquer par un nombre décroissant de micro-organismes avec la profondeur, comme cela a été observé par Dictor (1994). Cependant, la minéralisation en pourcentage du carbone organique présent est plus importante dans les horizons

profonds. La présence d'oxygène et la température des incubations ont dû favoriser l'activité de la microflore des horizons profonds, d'où une minéralisation accrue du carbone organique.

(2) Minéralisation du  $^{14}\text{C}$  de l'atrazine marquée sur le cycle

Les dégagements de  $^{14}\text{CO}_2$  ainsi que les quantités d'atrazine minéralisée dans la couche de labour des sols superficiel, intermédiaire et profond sont représentés par la Figure IV-6.

**Figure IV-6 :** Cinétiques de minéralisation (motif à fond blanc) et courbes cumulatives (motif à fond noir) du pourcentage d'atrazine ayant subi une dégradation du cycle benzénique, au cours d'une incubation de 30 jours, de la couche de labour du sol superficiel (carré), du sol intermédiaire (losange) et du sol profond (rond) {Le graphe **b** est un agrandissement du graphe **a**}.



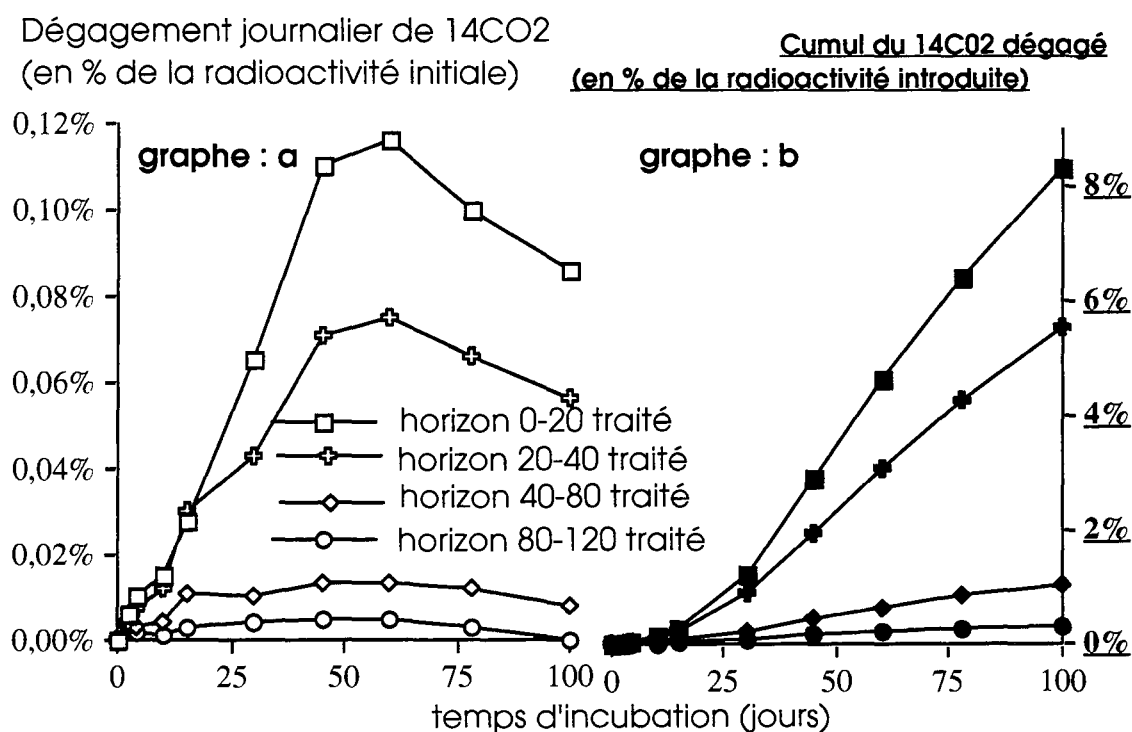
Quel que soit le sol, la dégradation de l'atrazine débute après quelques jours de latence (de 2 à 10 jours). Cette phase de latence, suivie d'une accélération rapide de la dégradation, pourrait correspondre à une période de sélection puis de croissance de la population microbienne apte à dégrader l'atrazine. La dégradation passe par un maximum puis diminue. La flore microbienne dégradant l'atrazine serait parvenue à l'optimum de son activité. Au-delà, les conditions de milieu limitent l'activité des micro-organismes dégradants. Ce ralentissement de la dégradation peut être dû à une réduction de la quantité d'atrazine disponible pour les micro-organismes. La diffusion de l'atrazine au sein des particules de sol, ainsi que son adsorption, pourrait en effet la soustraire à l'activité dégradante de la microflore. Le ralentissement de la dégradation pourrait également être dû à l'altération des conditions de milieu. En effet, le faible dégagement de  $\text{CO}_2$  pendant cette période fait supposer que les conditions ne sont plus favorables à l'activité des micro-organismes. Les mêmes observations ont été faites par Schiavon (1980), Dousset (1994) et Baer (1996).

Les quantités de  $^{14}\text{CO}_2$  produites par la flore microbienne du sol superficiel sont très supérieures à celle des deux autres sols. En effet, après 30 jours d'incubation plus de 60% de l'atrazine apportée a été minéralisée dans le sol superficiel, contre moins de 1% dans les autres sols.

L'activité minéralisatrice des sols profond et intermédiaire est du même ordre de grandeur que celles observées habituellement dans la bibliographie. En effet, Dousset (1994) rapporte des taux de minéralisation compris entre 0,5 et 1% de l'atrazine marquée sur le cycle au cours d'incubations de 45 jours d'un pélosol, d'un sol brun calcique et d'un sol brun calcaire. De même, Skipper *et al.* (1967) ont montré qu'après deux semaines d'incubation, le pourcentage de radioactivité retrouvée sous forme de  $^{14}\text{CO}_2$  atteint de 0,4 à 0,6% de l'atrazine (marquée sur le cycle) initialement apportée.

L'activité minéralisatrice des échantillons du sol superficiel se rapproche plus de celle relevée par Ostrofski *et al.* (1997) pour un sol traité annuellement depuis 25 ans (80% de l'atrazine marquée a été minéralisée en 30 jours d'incubation). Selon Ostrofski *et al.* (1997), les applications répétées d'atrazine auraient favorisé le développement puis le maintien d'une microflore adaptée à la dégradation de l'atrazine. Cette hypothèse est également envisageable pour les échantillons du sol superficiel, bien que leur parcelle d'origine n'ait été traitée à l'atrazine qu'au plus une année sur trois au cours des dix dernières années.

**Figure IV-7** : Cinétiques de minéralisation de l'atrazine marquée sur le cycle benzénique des horizons 0-20, 20-40, 40-80 et 80-120 du sol profond (a : minéralisation journalière ; b : courbes cumulatives de la minéralisation).



La comparaison des productions de  $^{14}\text{CO}_2$  des échantillons prélevés dans les différents horizons du sol profond montre une activité plus importante en surface (L'activité minéralisatrice des échantillons du sol superficiel se rapproche plus de celle relevée par Ostrofski *et al.* (1997) pour un sol traité annuellement depuis 25 ans (80% de l'atrazine marquée a été minéralisée en 30 jours d'incubation). Selon Ostrofski *et al.* (1997), les applications répétées d'atrazine auraient favorisé le développement puis le maintien d'une microflore adaptée à la dégradation de l'atrazine. Cette hypothèse est également envisageable pour les échantillons du sol superficiel, bien que leur parcelle d'origine n'ait été traitée à l'atrazine qu'au plus une année sur trois au cours des dix dernières années.

Figure IV-7). Roeth *et al.* (1969) ainsi que Kruger *et al.* (1993) ont également observé une dégradation deux à trois fois plus rapide en surface que dans les horizons profonds. Cette diminution de la dégradation de l'atrazine avec la profondeur pourrait être due à une disponibilité plus faible du pesticide pour la microflore, notamment par son adsorption sur les fractions argileuses et organiques. Cette hypothèse paraît vraisemblable étant donnée la plus grande proportion de résidus non-désorbés (cf. paragraphe : Isotherme de désorption, 64) dans les horizons profonds. Mais il faut rappeler que les quantités d'atrazine adsorbées diminuent avec la profondeur (cf. paragraphe : Isothermes d'adsorption, 62). Toutefois, la diminution de la dégradation avec la profondeur semblerait davantage liée, d'une part à une faible teneur en substrat (carbone organique), et d'autre part à une population microbienne trop limitée en effectif (Dictor, 1994). La faible production de  $\text{CO}_2$  par les horizons profonds corrobore cette hypothèse.

### **b) Disponibilité des résidus dans le sol**

#### (1) Extractibilité des résidus

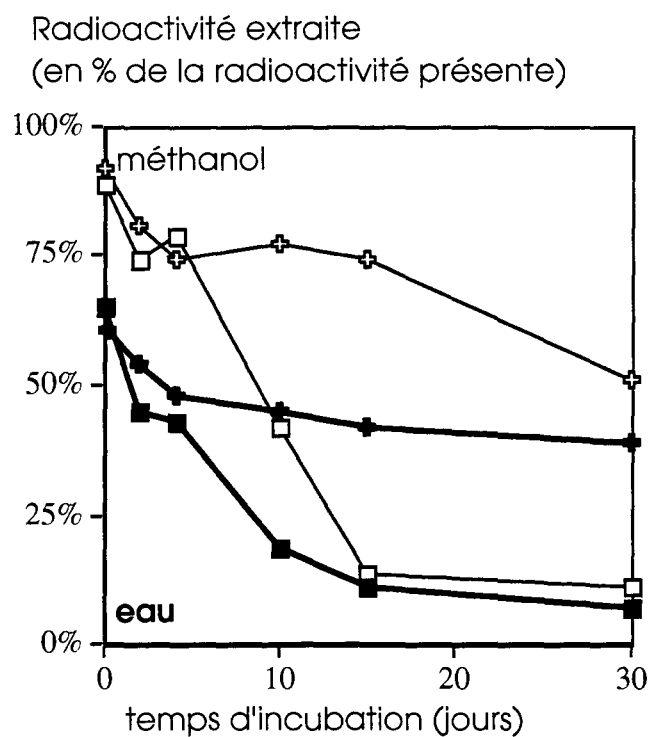
##### (a) Extraits aqueux

Au début de l'incubation, l'eau a un fort pouvoir d'extraction des résidus (supérieur à 50% de la radioactivité présente). Ceci est vraisemblablement dû à l'hydrosolubilité de l'atrazine (28 mg/l à 20°C) et aux capacités d'adsorption de l'atrazine par les sols ( $0,45 < K_f < 1,47$ ). Ce pouvoir extracteur de l'eau diminue rapidement au cours des dix premiers jours, puis se stabilise (Figure IV-8). Cette diminution au cours du temps pourrait être due à une diffusion des résidus dans des compartiments peu accessibles à l'eau ainsi qu'à un renforcement des liaisons sol / résidus.

La baisse du pouvoir extracteur de l'eau est beaucoup plus marquée pour le sol superficiel. En effet, l'eau parvient à extraire plus de 30% des résidus après 30 jours d'incubation pour tous les sols,

sauf pour le sol superficiel pour lequel moins de 10% des résidus sont extraits par l'eau. Cette différence pourrait essentiellement être due à la dégradation de l'atrazine. En effet, l'augmentation du dégagement journalier de  $^{14}\text{CO}_2$  est concomitante avec la diminution du pouvoir extracteur de l'eau, même si ce dernier est rapporté à la radioactivité présente. On peut donc supposer que la dégradation de l'atrazine a été accompagnée de l'apparition de métabolites dont le comportement dans les sols (rétention, mobilité, extractibilité à l'eau) diffère de celui de l'atrazine.

**Figure IV-8** : Evolution du pourcentage de résidus extraits à partir d'échantillons du sol intermédiaire (croix) et du sol superficiel (carré) par les solvants successifs eau (motif à fond blanc) et méthanol (motif à fond noir) au cours d'une incubation de trente jours.



(b) *Extraits méthanoliques*

Le méthanol permet de compléter l'extraction des résidus (Figure IV-8). En effet, la quasi-totalité des résidus est extraite au début de l'incubation. Cette extraction complémentaire des résidus par le méthanol peut s'expliquer par sa tension de surface qui est inférieure à celle de l'eau. Le méthanol explore une porosité difficilement accessible à l'eau et permet une extraction plus complète des résidus (Demon, 1994).

Le pouvoir extracteur du méthanol, tout comme celui de l'eau, diminue au cours du temps. Cette diminution, très importante pour les échantillons du sol superficiel, laisse supposer un

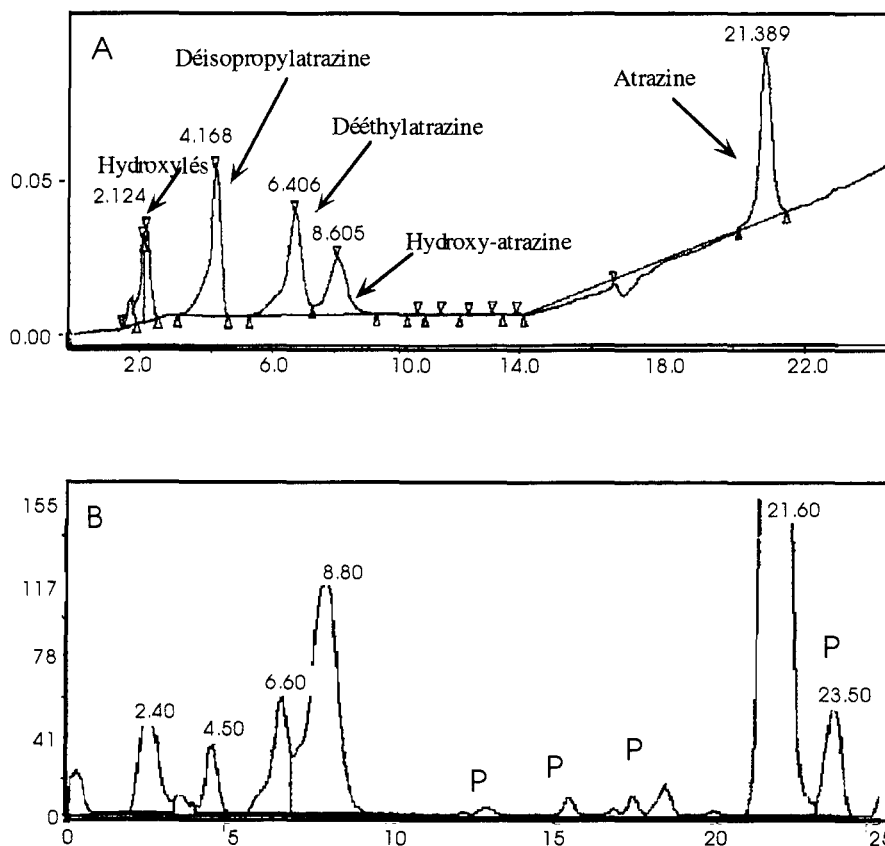


renforcement des liaisons sol / résidus ainsi qu'une migration des résidus vers des sites non-accessibles aux solvants. Cette diminution des quantités extraites au cours du temps, également observée par Douset (1994) et Demon (1994) suggère que les possibilités de transfert de résidus d'atrazine sont plus limitées avec l'éloignement des premières précipitations de la date de traitement. La détermination de la composition de ces extraits devrait permettre d'identifier les résidus les plus susceptibles d'être l'objet d'un transfert vers les nappes.

## (2) Composition des extraits

La composition des extraits aqueux et méthanoliques, déterminée par analyse chromatographique, permet d'identifier les résidus susceptibles d'être lessivés. L'analyse des chromatogrammes a permis de distinguer 9 pics (Figure IV-9).

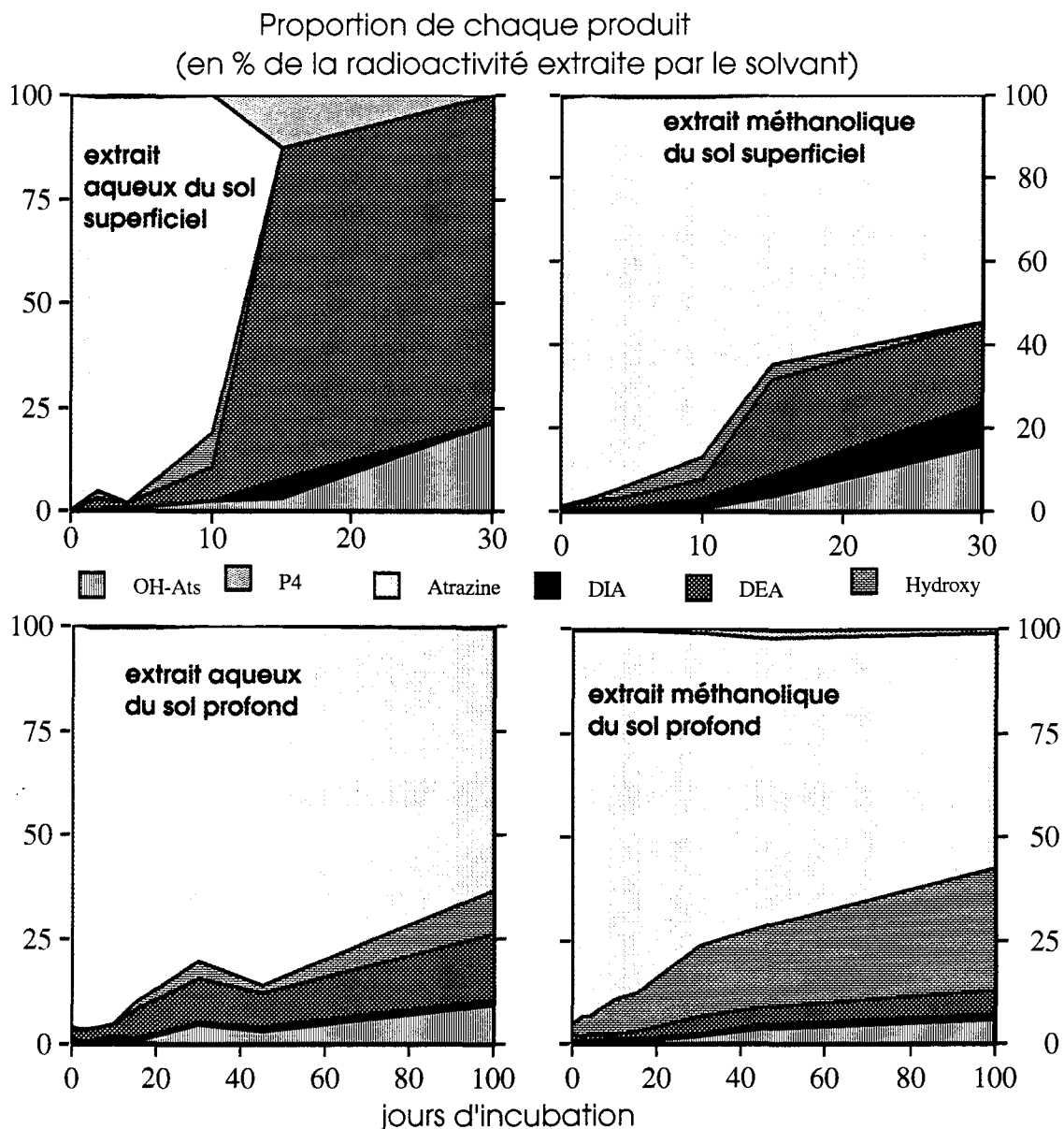
**Figure IV-9 :** Chromatogrammes des étalons (figure A) et d'un échantillon (figure B).



Par ordre d'apparition les pics correspondent aux résidus hydroxylés et / ou la diamino-atrazine (OH-Ats), à la dé-iso-propyl-atrazine (DIA), à la dé-éthyl-atrazine (DEA), à l'hydroxy-atrazine, à des composés appelés P1, P2 et P3, à l'atrazine et à un composé P4. Nous avons supposé que les composés P1 à P4 sont de l'atrazine fixée sur de la matière organique. Ces composés ont d'ailleurs été très minoritaires dans les extraits.

L'atrazine est largement majoritaire dans les extraits pour les incubations allant jusqu'à 10 jours. Au-delà, elle reste majoritaire pour tous sols sauf pour le sol superficiel. Nous avons représenté dans la Figure IV-10, les résultats obtenus pour l'horizon 0-20 du sol superficiel et du sol profond.

**Figure IV-10:** Répartition des différents résidus d'atrazine dans la radioactivité extraite des sols superficiel et profond par l'eau ou le méthanol.



La dégradation de l'atrazine intervient dès le début des incubations avec la formation tout d'abord de dé-éthyl-atrazine, d'hydroxy-atrazine, puis des résidus hydroxylés et / ou de diamino-atrazine et enfin de dé-iso-propyl-atrazine.

Pour le sol superficiel, les quantités d'atrazine extraites par l'eau diminuent très rapidement puis s'annulent au bout de 15 jours d'incubation. On peut cependant considérer qu'elle est toujours présente dans l'extrait aqueux par l'intermédiaire du composé P4.

La dégradation de l'atrazine est compensée par la formation essentiellement de dé-éthyl-atrazine (75% de la radioactivité de l'extrait aqueux après 30 jours d'incubation) et secondairement de résidus hydroxylés et / ou de diamino-atrazine.

Des extractions au méthanol de ce même sol ont permis de retrouver majoritairement de l'atrazine jusqu'à la fin des incubations. Ces molécules d'atrazine non-extraites par l'eau ont donc dû migrer dans des sites inaccessibles à l'eau ou contracter des liaisons énergétiques plus stables avec les constituants du sol. Par ordre décroissant de concentration, les résidus sont la dé-éthyl-atrazine, les formes hydroxylés et / ou la diamino-atrazine, la dé-iso-propyl-atrazine et enfin l'hydroxy-atrazine. La dééthylation semble la première voie de dégradation de l'atrazine dans ce sol.

Pour les autres sols, les extraits ont des compositions analogues à celles données dans la Figure IV-10 pour le sol profond. Cependant, la part des métabolites diminue avec la profondeur de prélèvement des échantillons. Ceci confirme l'hypothèse d'une moindre dégradation de l'atrazine dans les horizons profonds. Quel que soit le solvant, l'atrazine reste le composé majoritaire des extraits et la dégradation est moins active dans le sol profond que dans le sol superficiel. L'hydroxy-atrazine est le composé de dégradation majeur de l'extrait méthanolique. L'activité biologique dans ces sols semble réduite, du fait des faibles quantités de dé-éthyl-atrazine. Il faut cependant rappeler que ces pourcentages de produits chlorés ne diffèrent pas de ceux décrits dans la bibliographie (Dousset, 1994 ; Demon, 1994).

Finalement, la composition des extraits montre que les résidus les plus susceptibles d'être lessivés sont l'atrazine et son métabolite la dé-éthyl-atrazine.

### (3) Résidus non-extractibles

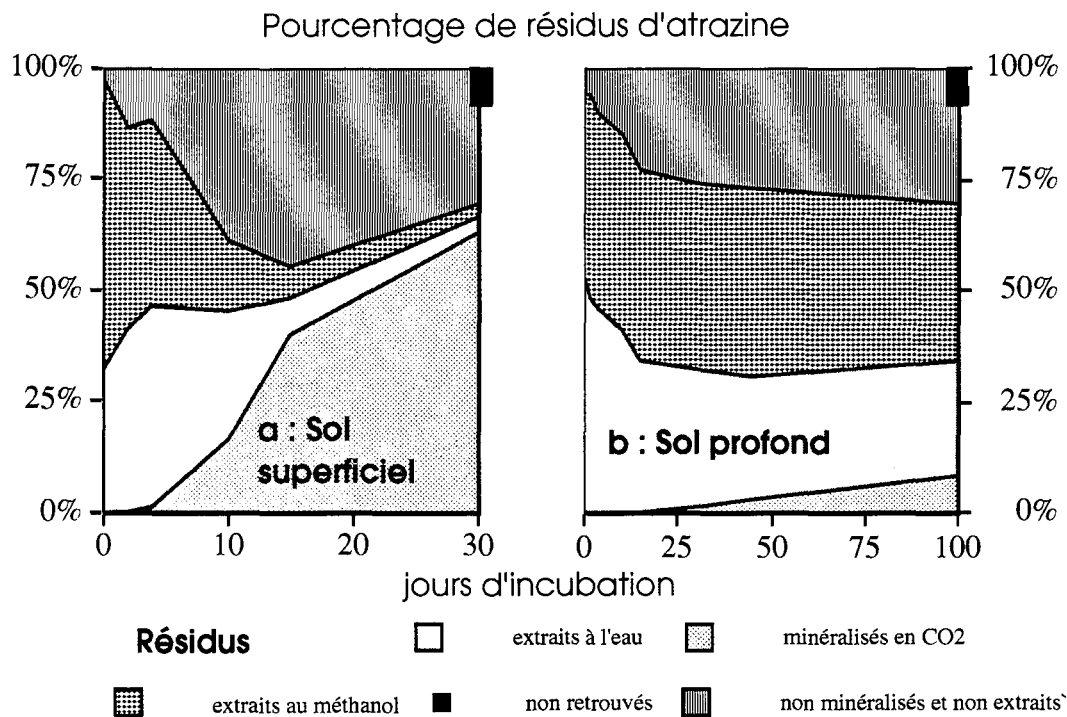
#### (a) cinétique de l'immobilisation des résidus d'atrazine

L'évolution de la radioactivité non-extractible aux différents temps d'incubation a été appréciée par différence entre la quantité de radioactivité introduite et celle dégagée sous forme de  $^{14}\text{CO}_2$  et extraite par les solvants.

Pour tous les sols, on constate une rapide augmentation de l'immobilisation de la radioactivité, elle se stabilise vers 30% de la dose apportée, après 30 ou 100 jours d'incubation (Figure IV-11). Une telle évolution de l'immobilisation de l'atrazine a auparavant été observée par

Dousset (1994). Cependant, le sol superficiel se distingue des autres sols, par une minéralisation d'une partie de ces résidus non-extractibles en fin d'incubation, il y aurait une re-mobilisation de ces résidus par la flore microbienne. On peut également supposer que cette diminution des résidus non-extractibles soit un artefact dû à la méthode d'évaluation. En effet, après combustion des sols en fin d'incubation, de l'ordre de 6% de la radioactivité introduite n'ont pas été retrouvés. Ce déficit de radioactivité peut s'expliquer à la fois par l'erreur expérimentale ; des pertes allant jusqu'à 28% ont d'ailleurs été observées par Dousset (1994), ou bien par une éventuelle volatilisation des résidus. Cette dernière hypothèse est cependant peu plausible dans notre cas, étant donné que les incubations ont été effectuées en milieu clos.

**Figure IV-11** : Evolution dans le temps des différentes formes de disponibilité des résidus <sup>14</sup>C d'atrazine en conditions contrôlées (*a* : sol superficiel ; *b* : sol profond).



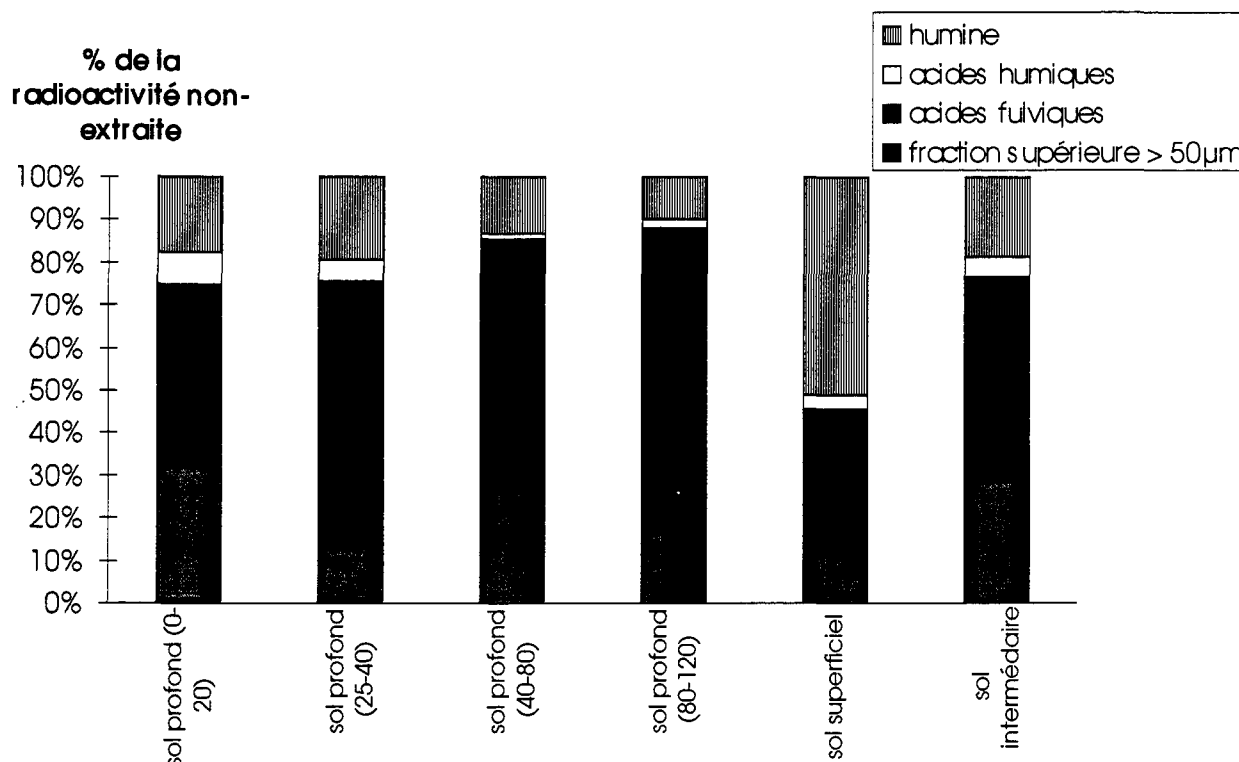
La formation de résidus non-extractibles par tous les sols, quelle que soit la durée d'incubation, suppose une désorption incomplète des résidus. Or les travaux consacrés à l'adsorption et à la désorption ont montré auparavant la possibilité d'une désorption totale des résidus tout au moins pour le sol superficiel. Cette différence de comportement peut s'expliquer par le mode d'apport de l'atrazine. En effet, lors de l'étude de l'adsorption, les sols sont mis en suspension dans l'eau, alors que lors de la dégradation, les sols sont ramenés à 80% de la capacité au champ.

## (b) Localisation des résidus non-extractibles

L'essentiel des résidus non-extractibles est associé à l'humine pour le sol superficiel, mais aux acides fulviques pour les autres sols (Figure IV-12). La prédominance des résidus non-extractibles dans les acides fulviques a été fréquemment observée (Schiavon, 1980 ; Khan, 1980 ; Barriuso *et al.*, 1991). En fait, la distribution au sein des différentes fractions n'est pas stable au cours du temps. Dès 1977, Schiavon *et al.* ont montré une diminution du pourcentage de résidus fixés sur les acides fulviques au profit des fractions plus humifiées.

Depuis, Capriel *et al.* (1985) et Hayar *et al.* (1997) ont confirmé le rôle prédominant des humines dans l'immobilisation des résidus après un contact de longue durée. Pour notre part, l'incubation du sol superficiel n'a été que de 30 jours. La fixation préférentielle sur l'humine des résidus de ce sol doit probablement être en relation avec la formation de métabolites due à l'activité de la flore microbienne.

**Figure IV-12 :** Localisation des résidus non-extraits au sein des différentes fractions des sols après 30 jours d'incubation (sol superficiel et sol intermédiaire) ou 100 jours d'incubation (sol profond).

c) *Persistence et rémanence*

En général, les études portant sur la dégradation de l'atrazine ne prennent pas en compte l'apparition des produits de dégradation. Dans ces conditions, la disparition de l'atrazine peut être

décrite par une cinétique du premier ordre, dans laquelle le taux de dégradation est directement proportionnel à la concentration :

$$Q = Q_0 \cdot e^{-K \cdot t}$$

où  $Q$  est la quantité d'atrazine au temps  $t$  (% de la quantité appliquée) ;  $Q_0$  la quantité d'atrazine au temps 0,  $K$  la constante de vitesse de dégradation et  $t$  le temps en jours. Ce modèle permet de calculer le temps nécessaire à la disparition de la moitié de la dose apportée (demi-vie).

En appliquant ce modèle à l'ensemble des résidus extractibles, il est possible d'évaluer le temps nécessaire à la disparition de la moitié des résidus libérables (atrazine et métabolites) et susceptibles d'être transférés vers les aquifères.

Dans le Tableau IV-15, nous avons présenté les valeurs de demi-vie calculées à partir de la radioactivité extraite des sols et à partir des quantités d'atrazine analysées par HPLC (Chromatographie Liquide Haute Performance) dans les extraits. Le taux de radioactivité extraite par les deux solvants peut être assimilé aux résidus disponibles ou libérables. La teneur en atrazine dosée par HPLC est interprétable comme étant la forme disponible de la matière active.

**Tableau IV-15** : Demi-vie extrapolée par un modèle exponentiel ( $Q = a \cdot e^{-bx}$ ) en fonction de l'atrazine dosée par HPLC dans les extraits, ou de la radioactivité extraite.

sol	durée de l'incubation	Demi-vie extrapolée selon le modèle exponentiel	
		atrazine dosée par HPLC	radioactivité extraite
superficiel	30 jours	5 jours	7 jours
intermédiaire	30 jours	41 jours	66 jours
profond (0-20)	30 jours	42 jours	58 jours
profond (0-20)	100 jours	71 jours	123 jours
profond (25-40)	100 jours	94 jours	294 jours
profond (40-80)	100 jours	84 jours	110 jours
profond (80-120)	100 jours	161 jours	235 jours

Le modèle exponentiel s'ajuste relativement bien aux données expérimentales (les coefficients de régression sont compris entre 0,89 et 0,98). Il faut cependant remarquer que le temps de demi-vie extrapolé pour l'horizon 0-20 du sol profond au cours d'une incubation de 30 jours est significativement inférieur de celui obtenu à l'aide des résultats de l'incubation de 100 jours. Si cette différence peut s'expliquer par la variabilité spatio-temporelle des sols (les deux incubations ont été réalisées avec des échantillons prélevés avec plus d'une année d'intervalle), elle a également pour origine la durée des incubations. En effet, si pour l'incubation de 100 jours, ne sont pris en compte

que les résultats relatifs aux 30 premiers jours d'incubation, la différence entre les demi-vie extrapolées par le modèle exponentiel s'atténue. Ceci relativise les valeurs de demi-vie obtenues à partir d'incubations.

Les valeurs de demi-vie de l'atrazine extrapolées pour les échantillons provenant du sol intermédiaire et du sol profond (41 à 161 jours) sont du même ordre de grandeur de celles observées dans la bibliographie. En effet, Dousset (1994) obtient dans des conditions d'incubation analogues des valeurs de demi-vie comprises entre 66 et 87 jours. De même en conditions naturelles Gish *et al.* (1994) ont obtenu des valeurs de demi-vie comprises entre 30 et 119 jours. Les temps de demi-vie augmentent avec la profondeur de prélèvement des échantillons (sol profond), tout comme l'ont observé Lavy *et al.* (1973) ainsi que Mc Mahon *et al.* (1992). Par contre, le temps de demi-vie extrapolé pour le sol superficiel (5 jours) se rapproche plus de celui rapporté par Ostrofsky *et al.* (1997) pour un sol ayant minéralisé 80 % de l'atrazine apportée en 30 jours d'incubation (3,5 jours). Ces résultats suggèrent que les risques de transfert de l'atrazine dans le sol superficiel sont d'une durée significativement plus faible que celles des autres sols. Des pluies éloignées du traitement de plus d'un mois entraîneraient peu de risques de contamination des aquifères par l'atrazine apportée sur le sol superficiel.

Si l'on tient compte de l'ensemble des résidus libérables (atrazine + métabolites), on obtient des valeurs de demi-vie supérieures. Mais celle obtenue pour le sol superficiel est toujours très faible (7 jours). On peut donc supposer que le risque de transfert des résidus d'atrazine au sein du sol superficiel est limité à une durée relativement courte après le traitement, en comparaison avec les autres sols. Il faut cependant rappeler que nos expérimentations ont été conduites en laboratoire, sans évaluation de l'impact de la pluviométrie. De plus, les écarts considérables entre les valeurs de demi-vie extrapolées pour l'horizon 0-20 du sol profond au cours d'incubations de durées différentes, ainsi que l'immobilisation des résidus d'atrazine par les sols, doivent inciter à la prudence dès l'évocation des notions de persistance et de rémanence.

### **3. Conclusions**

L'ensemble des résultats obtenus montre qu'en incubation, l'atrazine peut être rapidement dégradée et même minéralisée tout au moins pour le sol superficiel. Malgré cette dégradation, une proportion non-négligeable de résidus (30% de la dose appliquée) est immobilisée dans les sols. Ces résultats indiquent que le risque de pollution aiguë de l'eau par l'atrazine n'est que de courte durée. Toutefois l'accumulation de ces résidus d'atrazine dans le sol peut conduire à une pollution à moyen ou long terme des eaux souterraines.

#### **D. Conclusion sur le comportement de l'atrazine dans les sols des plateaux du Haut-Saintois.**

L'atrazine apparaît comme une molécule relativement mobile au sein des sols des plateaux du Haut-Saintois. Cette mobilité ainsi que la formation essentiellement de dé-éthyl-atrazine, lors de sa dégradation, entraînent des risques à court terme de pollution des aquifères par l'atrazine et son métabolite majoritaire. Par ailleurs, la formation de résidus "non-extractibles", par diffusion dans des compartiments peu accessibles à l'eau ainsi que par le renforcement des liaisons sol / résidus, génèrent des risques de pollution à long terme. En effet, ces résidus "non-extractibles" sont susceptibles d'être libérés à plus ou moins longue échéance (Demon, 1994).

En plus de cette mobilité, il convient également de souligner le caractère relativement hétérogène du comportement de l'atrazine au sein des sols des plateaux du Haut-Saintois. Cette hétérogénéité permet d'identifier le sol superficiel comme le plus susceptible de limiter la contamination des aquifères par les résidus d'atrazine. Toutefois, la dégradation de l'atrazine dans ce sol peut conduire à une contamination des aquifères par les métabolites de l'atrazine, et tout particulièrement par la dé-éthyl-atrazine.

L'hétérogénéité du comportement de l'atrazine est à la fois spatiale et temporelle. En effet, nos travaux ont permis de montrer que les capacités d'adsorption et de dégradation diminuent de la surface vers la profondeur, varient d'un sol à l'autre et au cours du temps. Cette variabilité, qui peut s'expliquer pour partie par les variations de la composition des sols, limite les possibilités de cartographie à grandes échelles des paramètres essentiels de la dégradation et de l'immobilisation. Par voie de conséquences, il est également difficile de prévoir les quantités atteignant les aquifères. Car selon Villeneuve *et al.* (1988) des incertitudes de 15% dans le taux de dégradation et de 24% dans le coefficient d'adsorption modifient de 100% les quantités prévues de pesticides atteignant les nappes au bout de trois ans. Enfin, selon Calvet (1995), les modèles existants ne sont pas capables de décrire avec suffisamment de précision le cycle des pesticides dans le sol afin de pouvoir prédire, sauf dans des conditions particulières, les quantités susceptibles d'atteindre les aquifères. Cette difficulté à prévoir les quantités susceptibles d'atteindre les aquifères nous a amené à suivre la contamination des eaux souterraines des plateaux du Haut-Saintois par l'atrazine et ses métabolites.





**Contamination par l'atrazine et ses métabolites des eaux  
souterraines des plateaux du Haut-Santois**



## **V. Contamination par l'atrazine et ses métabolites des eaux souterraines des plateaux du Haut-Santois.**

Le suivi de la contamination des eaux souterraines des plateaux du Haut-Santois par l'atrazine et ses métabolites a pour objectif de réaliser un bilan de cette contamination et de rechercher d'éventuels liens entre les pratiques agricoles, les fonctionnements hydrodynamiques des bassins et la contamination de l'eau.

Des observations à l'échelle des bassins d'alimentation devraient permettre de répondre à ces objectifs. Ainsi le fonctionnement hydrodynamique des bassins et la contamination des eaux peuvent être caractérisés par des enregistrements, sur de longues périodes et à des pas de temps réguliers, à la fois des conditions climatiques, des débits des sources et des teneurs en résidus d'atrazine dans les eaux. Tandis que les pratiques agricoles peuvent être abordées par le suivi de l'occupation des sols des bassins d'alimentation.

### **A. Fonctionnement hydrodynamique des bassins**

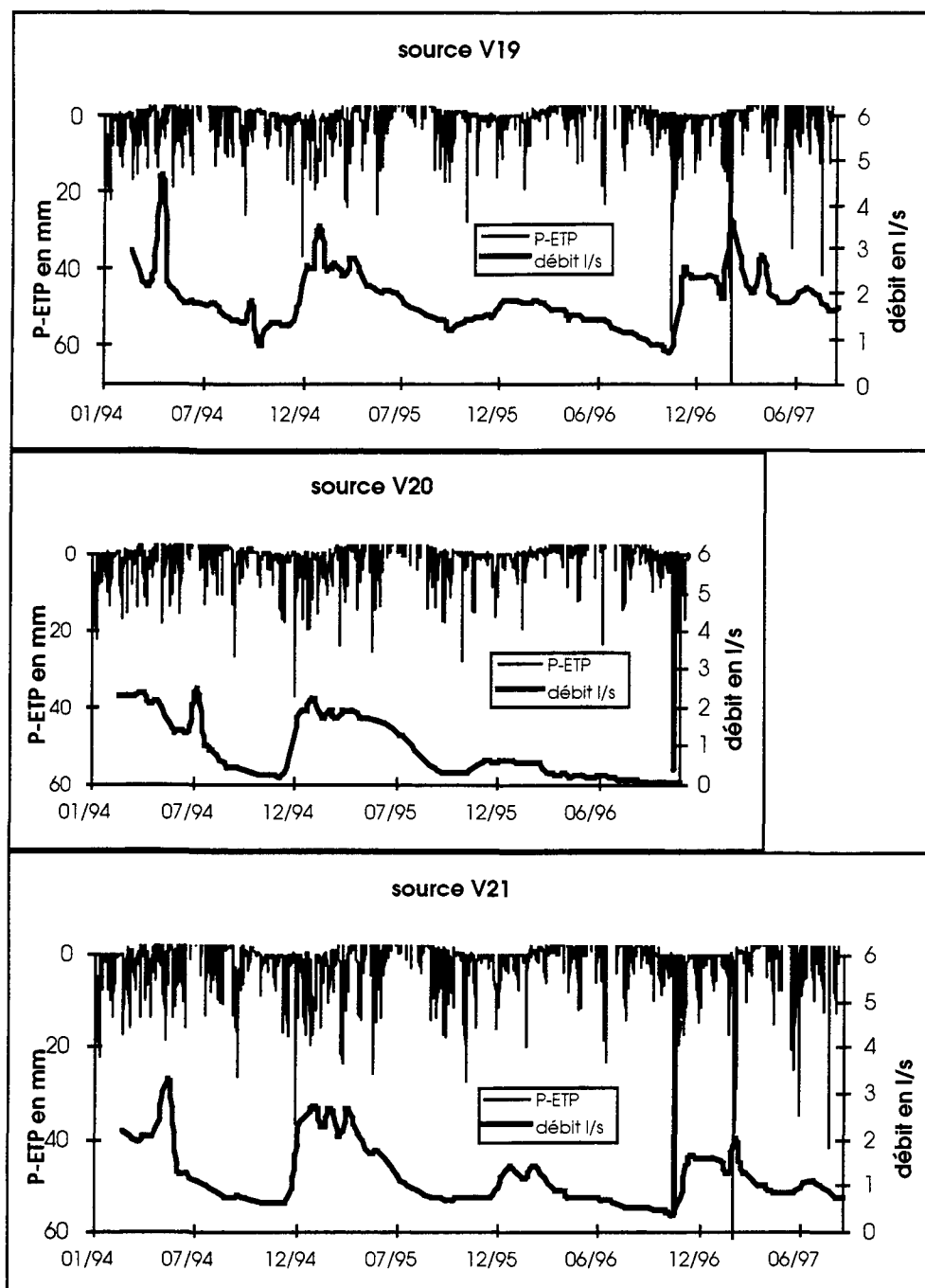
Salou (1992) a délimité huit bassins versants hydrogéologiques sur les plateaux du Haut-Santois, nous en avons retenus trois. Ils correspondent à ceux ayant fait l'objet de la cartographie pédologique. Ces trois bassins alimentent cinq sources captées : les sources de Grimonviller dont les codes sont V19, V20 et V21 pour le bassin 7 ; la source Morley (V6) pour le bassin 1 et la source Rognot l'huillier (V5) pour le bassin 8. Le débit moyen de ces sources est évalué manuellement à une périodicité bimensuelle depuis janvier 1991.

#### **1. Le bassin des sources de Grimonviller (V19, V20 et V21)**

Les trois sources (V19 = Vieille route ; V20 = Grande source ; V21 = Conrottes) captées depuis 1947 et collectées individuellement par des drains, alimentent quatre communes (Bouly S, 1987). Le débit moyen individuel de ces trois sources est d'environ 1,6 l/s. La Figure V-1 présente les débits moyens bimensuels des sources de Grimonviller, ainsi que les précipitations enregistrées journalièrement à la station de Vicherey. Les données relatives à la source V20 s'arrêtent au 20 novembre 1996, cette source n'ayant pu être prélevée après cette date suite à des travaux du syndicat dans la chambre de captage. Sur l'ensemble de la période de suivi, 4 cycles hydrologiques peuvent être définis, sachant qu'un cycle hydrologique correspond à la période comprise entre la fin d'un étiage et celle de l'étiage suivant.

Les cycles hydrologiques se déroulent généralement de début octobre à fin septembre. Ils présentent de façon marquée une période de hautes eaux qui correspond à la recharge de la nappe des mois de décembre à avril, et une période de basses eaux où les nappes se déchargent.

**Figure V-1 :** Variations des débits moyens bimensuels des sources de Grimonviller en fonction du terme (P-ETP).



Les trois sources de Grimonviller ont des comportements relativement similaires. Leurs débits restent importants sur l'année. En période de surplus hydrique (hiver), les augmentations de débit dues à de fortes pluies sont observées dans une période inférieure à 14 jours et la baisse des débits

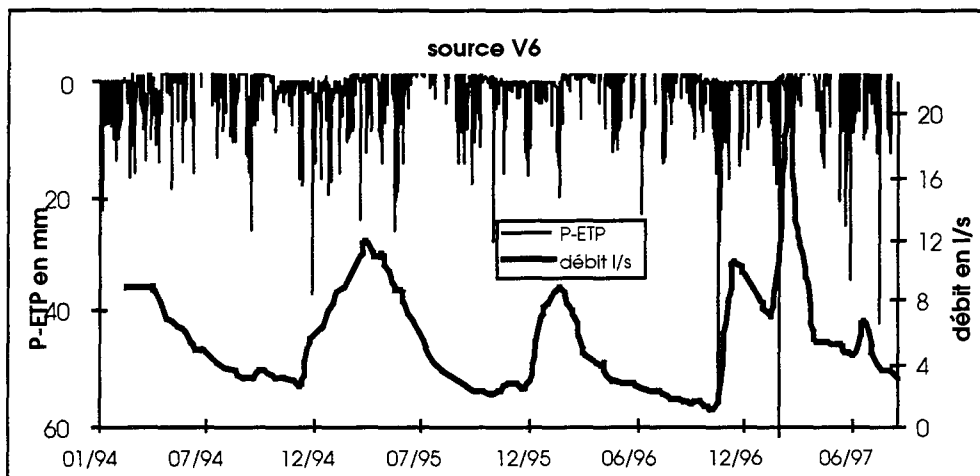
peut s'effectuer avec un retard de 15 jours (soutien de la nappe). En période de déficit hydrique, il peut exister des déphasages d'un mois entre une forte pluie et une augmentation des débits. Dès le mois de mai, les pluies n'ont plus d'incidence sur les débits qui baissent alors fortement. Cependant, ces derniers restent supérieurs à 1l/s, ce qui montre un soutien relativement important de la nappe. Ce soutien s'explique par la superficie de l'aquifère (100 hectares) et son épaisseur qui peut atteindre jusqu'à 40 mètres.

Le volume de l'aquifère calculé sur les années 1992 à 1995 par Muhar (1997) après linéarisation des débits est de 116 mm. Ce volume probablement sous-estimé (Muhar, 1997), indique un renouvellement rapide de l'aquifère. Comparé avec le surplus hydrique moyen annuel (réserve utile de 150 mm saturée, infiltration des précipitations dans la nappe) calculé par Muhar (1997) sur la période 1992-1995 (363mm), l'aquifère pourrait se renouveler jusqu'à trois fois par an. Cependant, Muhar (1997) n'ayant pas pu réaliser un bilan complet des entrées / sorties d'eau dans les bassins des plateaux du Haut-Saintois (les quantités d'eau ayant quitté les bassins dans les sources observées représentaient au plus 40% des écoulements attendus eu égard à la pluviométrie et à l'évapotranspiration mesurées), il paraît plus raisonnable de supposer un renouvellement complet à l'échelle annuelle ou bisannuelle (Muhar, communication personnelle).

## 2. Le bassin de la source "Morley" (V6)

Cette source, captée depuis 1971, est exploitée par le syndicat de "Vicherey et de la vallée de l'Aroffe" pour l'alimentation en eau potable des communes de Soncourt et d'Aroffe. La Figure V-2 présente les variations de débits bimensuels et les données (pluie - évapotranspiration potentielle ou P-ETP).

**Figure V-2 :** Variations du débit moyen bimensuel de la source "Morley" en fonction du terme (P-ETP).



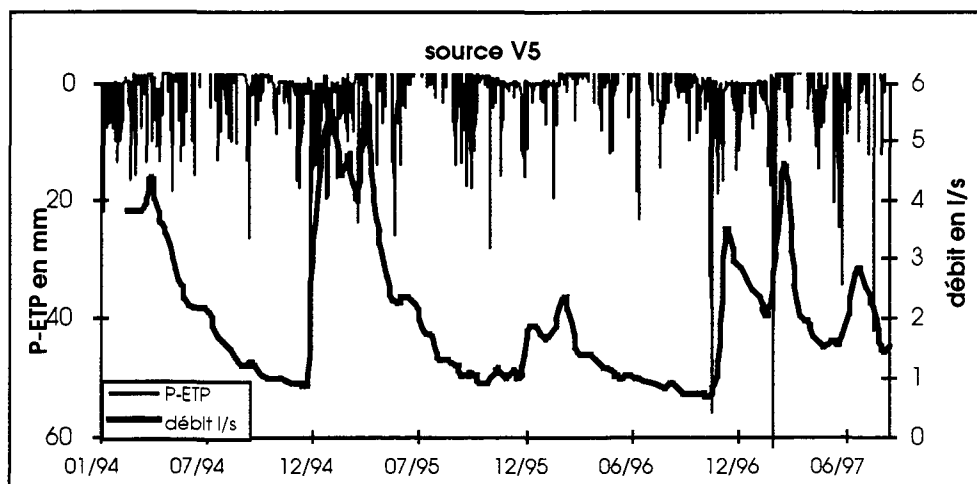
La source de "Morley" présente le même comportement que les sources de Grimonviller avec cependant un débit moyen de 5 l/s. Lors des périodes de hautes eaux, la configuration du captage ne permettait pas, avant fin 1996, de mesurer les débits. Ainsi, les valeurs maximales des années 1994, 1995 et 1996 sont estimées. En période de déficit hydrique, le débit reste toujours supérieur à 1,5 l/s, montrant un soutien de la nappe.

Ce soutien peut s'expliquer par la superficie de l'aquifère (136 hectares) et son épaisseur (40 mètres). En période de hautes eaux, il est également possible que des interconnexions existent avec un bassin voisin, la superficie de ce bassin est peut être sous-estimée. Le volume de l'aquifère a été évalué à 104 mm (Muhar, 1997). Sa régénération devrait donc s'effectuer de l'ordre de trois fois par an, mais les mêmes réserves citées pour le bassin des sources de Grimonviller doivent être faites. Selon Muhar (communication personnelle), un renouvellement complet de l'aquifère est envisageable sur cinq ans.

### 3. Le bassin de la source "Rognot l'huillier" (V5)

Suite au développement des communes, le syndicat de "Vicherey et de la vallée de l'Aroffe" a entrepris la construction de ce captage en 1973. Ce captage a été implanté dans les calcaires superficiels du plateau d'Aboncourt dont l'épaisseur de l'aquifère n'est que de 15 mètres pour une superficie de 100 hectares. Cette taille plus réduite de l'aquifère est perceptible dans les débits de la source (débit moyen 2,1 l/s). La Figure V-3 présente les variations de débit de la source "Rognot l'huillier".

**Figure V-3 :** Variations du débit moyen bimensuel de la source "Rognot l'huillier" en fonction du terme (P-ETP).



En période de surplus hydrique, les débits sont élevés et il n'existe pas ou peu de jours de déphasage lors de fortes pluies. Les débits augmentent très vite mais baissent également rapidement. Ceci semble montrer la prédominance de circulations rapides pendant cette période. Dès le mois d'avril (début de la période déficitaire), les débits chutent rapidement. Le volume de cet aquifère est plus faible que les deux précédents, Muhar (1997) l'a évalué à 65 mm. Son renouvellement pourrait donc s'effectuer cinq fois par an, mais comme pour les autres bassins il est plus raisonnable d'envisager un renouvellement complet à l'échelle annuelle (Muhar, communication personnelle).

#### **4. Conclusions**

Il est possible de distinguer deux types d'écoulement au sein des bassins des plateaux du Haut-Saintois : un écoulement rapide et un écoulement lent.

- L'écoulement rapide se traduit par des augmentations brutales au niveau des exutoires en réponse à des épisodes pluvieux et essentiellement en période de surplus hydrique. L'eau passe alors par des vides de grandes dimensions (fentes, joints de stratification).
- Une circulation lente, dans les porosités des roches, existe indépendamment de l'infiltration rapide. Elle se manifeste par le maintien des débits en période de basses eaux.

Les volumes réduits de ces aquifères comparés à ceux des précipitations devraient permettre un renouvellement complet des eaux souterraines sur une période variant de une à cinq années selon les bassins. Ces bassins présentent donc des transferts rapides. Et on peut supposer que la latence entre l'arrivée des polluants dans la zone saturée et leur évacuation par les eaux de source est réduite à un maximum de cinq ans. Sauf bien évidemment si la structure de l'aquifère et la position des sources ne permettent pas une vidange complète, c'est-à-dire si le niveau de base de l'aquifère est situé plus bas que les sources.

### ***B. Contamination par les résidus d'atrazine***

#### **1. Matériel et méthodes**

##### ***a) Prélèvement des échantillons d'eau***

Les prélèvements d'eau ont eu lieu toutes les deux semaines de février 1994 à septembre 1997. Deux litres d'eau ont été collectés à chacune des sources dans des récipients en verre préalablement rincés à l'eau distillée.



## **b) Techniques analytiques**

L'analyse comprend trois étapes. Tout d'abord, il s'agit d'extraire les molécules s-triazines de l'eau. Puis l'extrait obtenu doit être concentré, étant données les faibles concentrations de l'herbicide dans l'échantillon. Enfin, ce dernier est dosé.

La phase d'extraction a été réalisée sur deux *aliquote* de 500 millilitres d'un même échantillon d'eau. Pour cela, nous avons utilisé la technique d'extraction liquide / solide. Les 500 millilitres d'eau ont percolé sur une cartouche contenant une phase adsorbant les molécules s-triazines et préalablement conditionnée par le passage de 10 ml de méthanol puis de 10 ml d'eau distillée. Nous avons utilisé des cartouches Supelclean LC-18 de 3 ml contenant 500 mg d'adsorbant (SUPELCO). On procède de façon identique avec les 500 millilitres restant. Les résidus contenus dans les cartouches sont ensuite élués avec 10 millilitres de méthanol. Les deux extraits méthanoliques sont ensuite regroupés, évaporés et repris dans 1 millilitre de méthanol.

Les résidus sont dosés par chromatographie en phase gazeuse {appareil Varian Star 3400 CX équipé d'un détecteur NPD et d'une colonne capillaire (DB-5ms de 30 m de long, de 0,25mm de diamètre avec une phase de 0,25 $\mu$ m), injecteur automatique 8200 CX Varian}. Les échantillons sont injectés selon la méthode "sandwich" (l'échantillon est entouré de 2 x 0,5cc de solvant). La programmation de température de la colonne est la suivante : 175°C pendant 0,1 mn puis augmentation de 10°C/mn jusqu'à 200 °C, maintien pendant 9 mn puis augmentation de 30°C/mn jusqu'à 250°C et maintien pendant 1mn. Les températures de l'injecteur et du détecteur NPD sont de 250°C.

Dans ces conditions, les temps de rétention sont de 5,27 mn pour l'atrazine et de 7,37 mn pour son métabolite la dé-éthyl-atrazine.

## **2. Résultats et discussion**

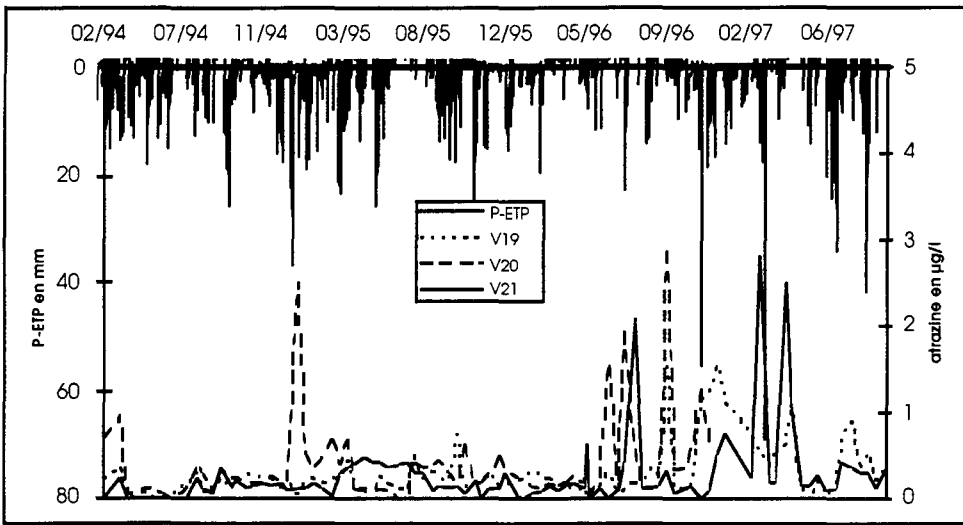
### **a) Concentration en résidus des eaux**

Les molécules d'atrazine et de dé-éthyl-atrazine sont présentes dans les eaux des cinq sources suivies (Figure V-4 à Figure V-7). Leurs concentrations sont telles, qu'elles sont détectées quasiment dans l'ensemble des prélèvements. La norme de potabilité européenne (0,1 $\mu$ g/l) est dépassée pour la plupart des prélèvements sans cependant atteindre la norme de l'Organisation Mondiale de la Santé, sauf pour quelques prélèvements. Nous reviendrons plus en détail sur les dépassements de ces valeurs seuils dans le paragraphe intitulé "Estimation du risque de dépassement d'une concentration".

## (1) L'atrazine

Les teneurs en atrazine varient énormément d'un prélèvement à l'autre. Il est toutefois possible de distinguer pour chaque source deux niveaux de contamination. Le premier correspond à un bruit de fond, les concentrations sont du même ordre de grandeur sur une longue période. Ce bruit de fond est entrecoupé de pics de concentrations qui équivalent à une augmentation brutale et marquée, pendant une courte durée, des teneurs en atrazine.

**Figure V-4 :** Variations des teneurs en atrazine des sources de Grimonviller



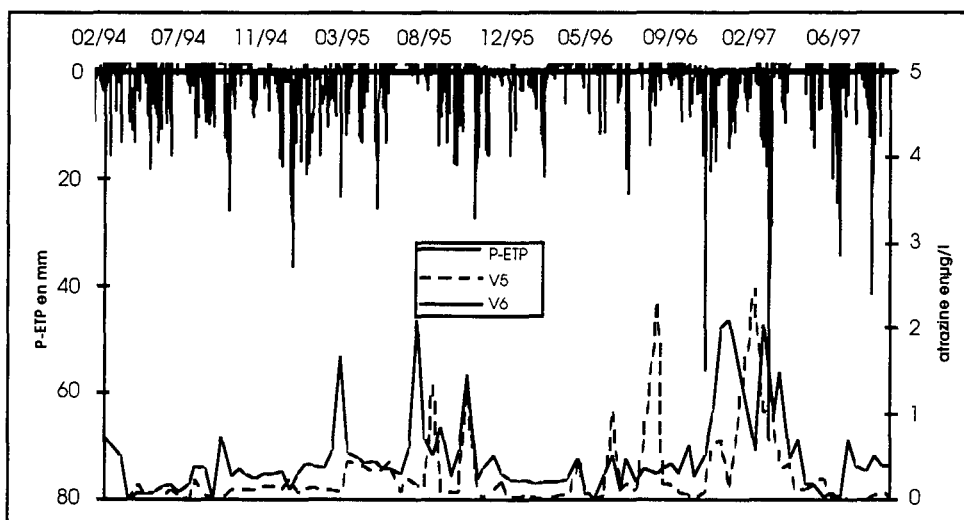
L'alternance des phases de bruit de fond avec les pics de concentrations ne semble pas être liée exclusivement aux périodes de traitement. En effet, si des pics de concentrations sont observés immédiatement après le traitement, par exemple pour la source V20 aux mois de juin et juillet 1994, d'autres sont enregistrés de nombreux mois après les derniers traitements (février et décembre 1994).

Par analogie avec la circulation de l'eau relevée dans ces bassins, on peut supposer que le transfert de l'atrazine au sein des sols des aquifères se fait de façon rapide et lente. Le transfert rapide serait lié à l'existence des circulations préférentielles, tandis que le transfert lent dépendrait d'une infiltration dans la porosité fine du sol. Cependant, les périodes d'écoulement rapide sont essentiellement observées en période de surplus hydrique (décembre à avril), on peut donc difficilement attribuer les pics de concentration observés pendant la période estivale à des transferts rapides. On peut également supposer que l'arrivée d'eau dans les sols entraîne une désorption des résidus d'atrazine auparavant fixés par le sol. En période de surplus hydrique, ces résidus désorbés sont alors transférés vers les aquifères soit par des circulations rapides soit par infiltration. Il faut cependant tempérer ces hypothèses, car les trois sources de Grimonviller (Figure V-4) issues d'un

même bassin d'alimentation ne montrent pas la même alternance de bruit de fond et de pics de concentrations, alors qu'elles ont une évolution identique des débits. Ces différences peuvent éventuellement avoir pour origine l'hétérogénéité de la distribution des parcelles cultivées en maïs sur le bassin d'alimentation, ainsi que des pertes par des ruissellements de surface comme cela est parfois observé en milieu karstique. En effet, les trois sources n'ont pas la même localisation dans le bassin, elles peuvent donc distribuer des eaux de qualité différente.

L'observation des teneurs en atrazine, des eaux des sources Morley (V6) et Rognot l'huillier (V5) (Figure V-5) issues de deux autres bassins, confirme la diversité des alternances de périodes de bruit de fond et de pics de concentrations.

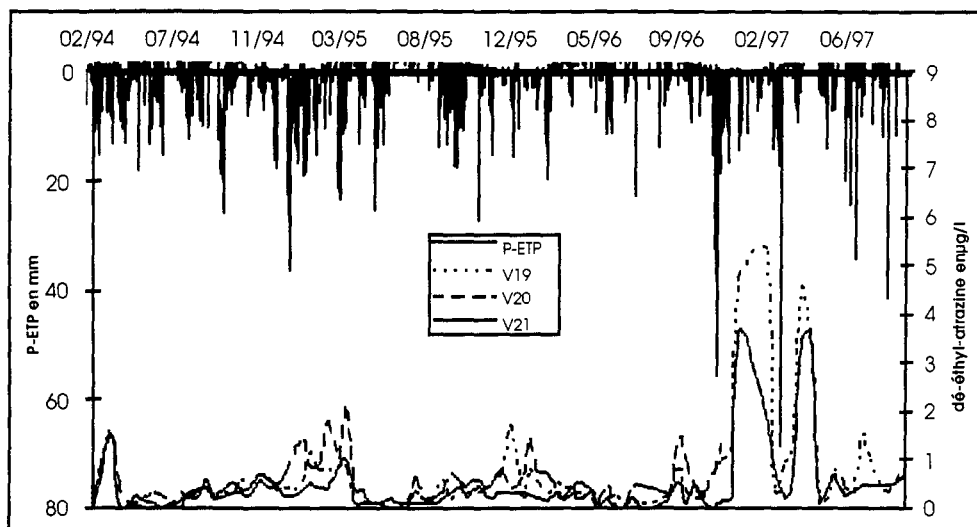
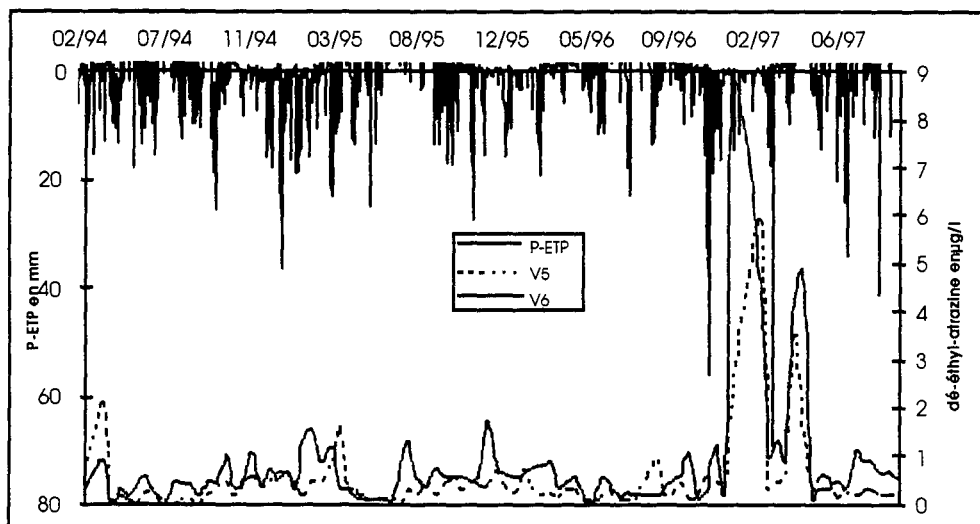
**Figure V-5 :** Variations des teneurs en atrazine des sources Morley (V6) et Rognot l'huillier (V5).



Finalement, si la variabilité observée dans les concentrations d'un prélèvement à l'autre permet d'envisager un certain nombre d'hypothèses, elle empêche toute vérification de ces hypothèses. Il est donc à ce jour hasardeux de tirer des conclusions quant au transfert de l'atrazine dans ces bassins d'alimentation. De plus, les concentrations ont été enregistrées avec un pas de temps bimensuel qui ne permet pas de préjuger des concentrations entre deux prélèvements, car les concentrations changent significativement d'un prélèvement à l'autre.

## (2) La dé-éthyl-atrazine

Les chroniques de dé-éthyl-atrazine présentent également un bruit de fond et des pics de concentrations (Figure V-6 et Figure V-7). Contrairement à ce qui a été observé pour l'atrazine, l'alternance des périodes de bruit de fond avec les pics de concentration de dé-éthyl-atrazine semble relativement homogène pour les cinq sources.

**Figure V-6 :** Variations des teneurs en dé-éthyl-atrazine des sources de Grimonviller.**Figure V-7 :** Variations des teneurs en dé-éthyl-atrazine des sources Morley (V6) et Rognot l'huillier (V5).

En effet, les pics de concentrations de dé-éthyl-atrazine sont observés pour l'ensemble des sources pendant la période de surplus hydrique (décembre à avril). Ceci tend à conforter l'hypothèse d'une désorption des résidus d'atrazine suite à l'arrivée d'eau dans les sols. Il faut cependant rappeler, que de manière identique à l'atrazine, les teneurs en dé-éthyl-atrazine sont relativement variables d'un prélèvement à l'autre. Il est donc difficile d'en tirer des conclusions. Un pas de temps plus réduit permettrait éventuellement d'apporter des renseignements complémentaires.

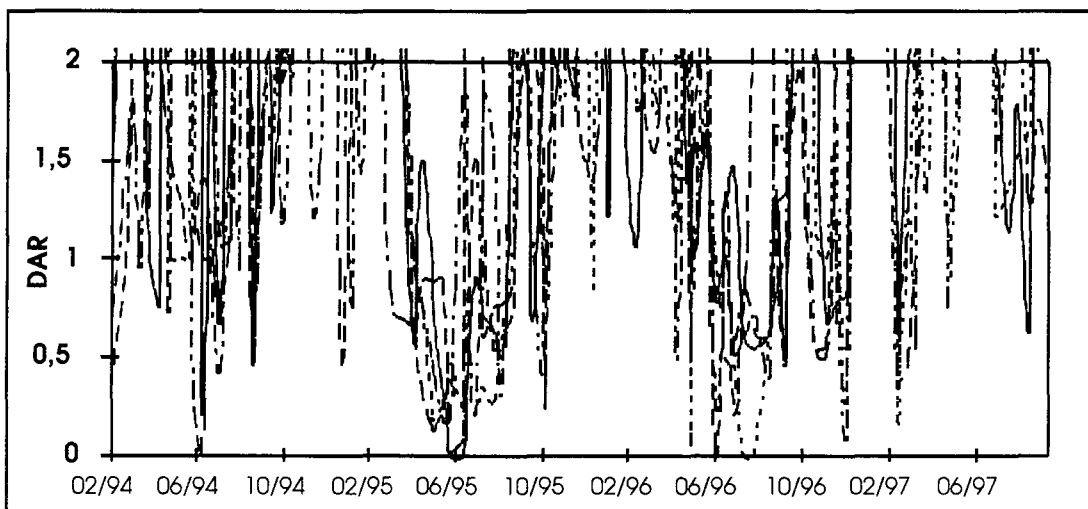
#### **b) Variations de l'indice DAR**

L'indice DAR (dé-éthyl-atrazine atrazine ratio) est fréquemment utilisé pour caractériser le temps de séjour de l'atrazine dans le sol (Adams et Thurman, 1991 ; Jayachandran *et al*, 1994). Il

correspond au rapport entre les concentrations en dé-éthyl-atrazine et en atrazine. L'utilisation de ce rapport est justifié par le fait que la dégradation de l'atrazine donne essentiellement de la dé-éthyl-atrazine. Ainsi, une valeur supérieure à 1 du DAR suggère une dégradation importante de l'atrazine, qui peut être assimilée à un temps de séjour long. Alors qu'une valeur inférieure à 1 indique une faible dégradation de l'atrazine, le transit aurait donc eu lieu rapidement de la surface du sol à la zone saturée.

La Figure V-8 présente les variations de l'indice DAR en fonction du temps. Cet indice apparaît extrêmement variable. L'ensemble de ses valeurs est compris entre 0 et 420. Les valeurs comprises entre 0 et 1, assimilées à un transfert rapide de l'atrazine, sont observées pour toutes les sources à des périodes quasi équivalentes, c'est-à-dire de mai à juillet 1994, de fin avril à début septembre 1995, de mai à août 1996 et en janvier 1997.

**Figure V-8 :** Variations de l'indice DAR pour les 5 sources étudiées (*Seules les valeurs comprises entre 0 et 2 sur l'axe des ordonnées sont présentées.*)



De fin avril à septembre, le transfert rapide de l'atrazine vers la zone saturée des aquifères est envisageable. Par contre pour le mois de janvier, cette hypothèse paraît peu plausible car les apports d'atrazine sont printaniers. Les variations de l'indice DAR, suggèrent donc l'existence de circulations préférentielles dans les périodes suivant l'épandage. Il faut cependant noter qu'après la période d'apport d'atrazine en 1997, on n'a pas observé de valeur inférieure à 1.

Finalement, si l'indice DAR permet de supposer l'existence de transferts rapides et de transferts plus lents, en accord avec les résultats de l'étude hydrogéologique, on peut cependant s'interroger sur ses possibilités d'applications dans le suivi de l'atrazine dans les eaux souterraines. En effet, sa forte variabilité d'un prélèvement à l'autre ainsi que certaines valeurs que l'on peut considérer comme aberrantes si l'on se réfère à la signification du DAR, peuvent prêter à des conclusions "hâtives".

### c) Flux de résidus

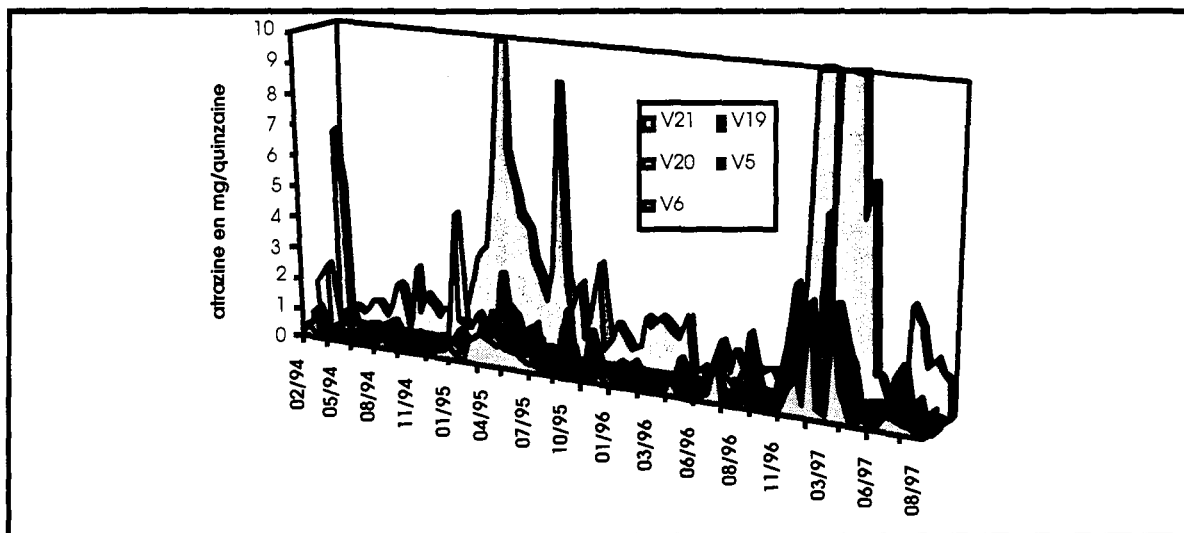
Le flux à l'exutoire d'un bassin versant est généralement calculé à partir du suivi de la concentration en résidus dans les eaux et du débit de la source. Le flux instantané est donc par définition, le produit entre la concentration en résidus ( $C$ ) et le débit de la source ( $Q$ ), et par conséquent, le flux ( $F$ ) rapporté à une période donnée ( $T$ ) est donné par :

$$F = (1/T) \cdot \int_0^t C \cdot Q dt$$

Ne disposant pas de données continues (prélèvements bimensuels), nous avons estimé que les concentrations et les débits étaient constants entre deux prélèvements. Une telle méthode n'est précise que si le pas de temps entre deux prélèvements est inférieur au temps sur lequel le débit ou la concentration peuvent changer significativement. Si les variations de débit sont suffisamment faibles entre deux prélèvements, celles des concentrations paraissent imprévisibles. Nos résultats sont donc entachés d'erreurs non négligeables.

Quelle que soit la source, les flux les plus importants sont observés en période hivernale (Figure V-9), où les débits des sources sont élevés. Ceci conforte l'hypothèse d'une désorption des résidus lors des arrivées d'eau en période de surplus hydrique, mais n'explique pas les flux importants observés en été.

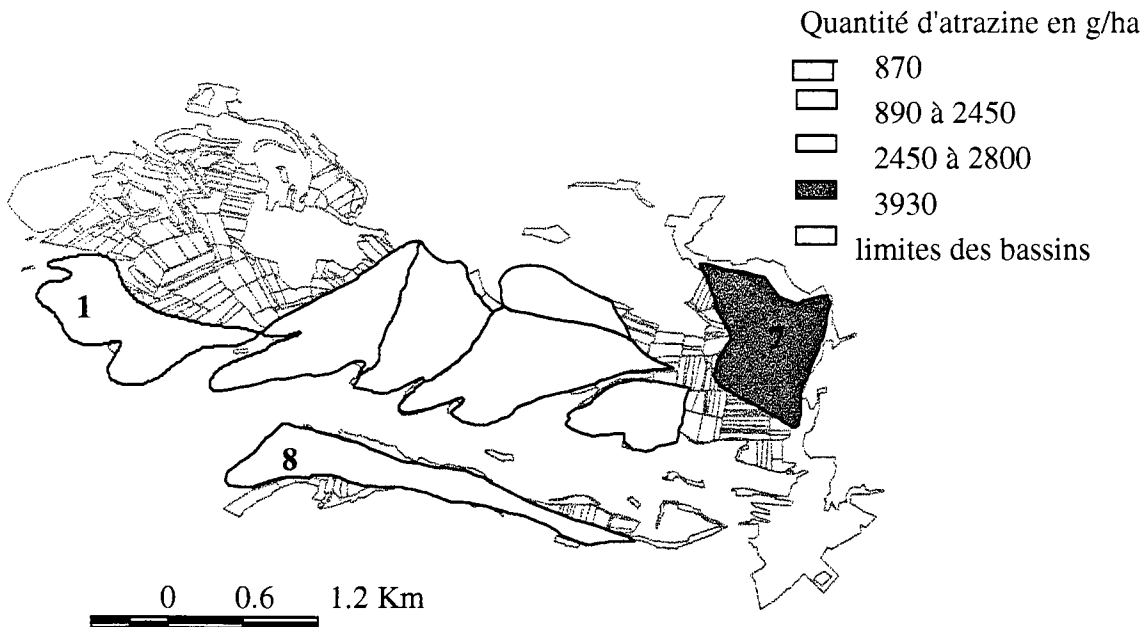
**Figure V-9 :** Flux d'atrazine en mg/quinzaine/source.



La source V6 exporte des quantités bien plus importantes de résidus que les autres sources. Pourtant sur le bassin d'alimentation de la source V6 (bassin 1), les quantités d'atrazine apportées annuellement, depuis de nombreuses années, sont très inférieures à celles apportées sur les autres bassins (Figure V-10).

Si l'on prend en compte le bassin d'alimentation voisin avec lequel des interconnexions sont possibles en période de hautes eaux (Salou, 1992), les quantités d'atrazine apportées sont légèrement plus importantes mais restent toujours inférieures à celles apportées sur les autres bassins. On peut donc supposer que le transfert des résidus n'est pas homogène d'un bassin à l'autre.

**Figure V-10 :** Quantité totale d'atrazine appliquée en 1990 et de 1992 à 1997 sur les bassins des plateaux du Haut-Santois.



Cette hétérogénéité pourrait trouver son origine dans les caractéristiques du matériau géologique (fracturation et perméabilité) et dans les types de sols cultivés en maïs sur les différents bassins. Or dans la partie consacrée à la "spatialisation de l'immobilisation et de la dégradation de l'atrazine", nous avons effectivement montré des différences de comportement à la fois dans l'immobilisation et la dégradation de l'atrazine dans les sols. Nous n'avons cependant pas étudié l'intégralité de la zone par laquelle les résidus doivent transiter pour se retrouver dans la zone saturée de l'aquifère.

#### **d) Variation et conditions de milieu**

Le suivi de la qualité des eaux de l'ensemble des sources des plateaux du Haut-Santois à un pas temps réduit paraît peu envisageable sur de longues périodes dans la mesure où les analyses sont lourdes et coûteuses. Pourtant, les niveaux de contamination enregistrés au cours de ce travail justifient ce suivi. Or les variations des teneurs en résidus d'atrazine sont très complexes et il paraît difficile de prévoir les pics de concentration d'après les données collectées. L'objectif des paragraphes suivants est de tenter de relier les variations de qualité d'eau avec des variables

caractéristiques des bassins aisées à suivre : pluie, lame d'eau drainante, dates d'apports et quantités apportées, débits. Pour cela, nous avons réalisé une analyse en composantes principales dont les principes ont été exposés dans le chapitre consacré à l'adsorption de l'atrazine en fonction des types de sol.

Les analyses en composantes principales (ACP) ont été réalisées sur 441 observations réparties sur les quatre années de suivi, avec 18 variables. Ces dernières comprennent les teneurs en résidus de s-triazines des eaux de sources, les débits des sources et leurs variations, l'intensité et le cumul des précipitations, les lames d'eau drainantes, les quantités annuelles d'atrazine apportées sur les bassins et par type de sol. Nos données n'étant pas exprimées dans la même unité, nous avons réalisé les ACP sur les données centrées réduites afin de donner le même poids à chaque variable quantitative.

Le Tableau V-1 représente les coefficients des variables les plus significativement représentées par les axes, dont les variables explicatives comprennent au moins une variable exportation de résidus (teneur en atrazine, **A/l** ; en dé-éthyl-atrazine, **Dea/l** ; somme des teneurs en atrazine et dé-éthyl-atrazine, **A+ Dea/l** ; flux d'atrazine, **A/s** ; flux de dé-éthyl-atrazine, **Dea/s** ; l'indice DAR, **DAR**).

Les variables analysées semblent relativement indépendantes entre elles. En effet, elles sont toutes représentées individuellement par des axes différents.

**Tableau V-1:** Coefficients des variables les plus significativement représentées et contribution des axes à l'inertie totale. (*Seuls les axes impliquant les exportations de résidus sont indiqués, les variables en gras sont représentées à plus de 75% par l'axe, les autres entre 50 et 75%.*)

	axe 1	axe 2	axe 5	axe 6	axe 7	axe 8	axe 10	axe 11	axe 14
	29,4 %	16,0%	7,7%	7,2%	5,7%	5,2%	1,4%	0,9%	0,2%
liaison (+)	A+Dea/l	P, D	<b>DAR</b>	<b>A, Q</b>	<b>A</b>	<b>A/l</b>	<b>Q, Dea/s</b>	<b>Dea/s</b>	<b>Dea/l</b>
liaison (-)	<b>A</b>	<b>A+Dea</b>	<b>A</b>	<b>DAR</b>	<b>A/s, Q</b>	<b>Dea/s</b>	<b>A/s</b>	<b>A/s</b>	<b>A+Dea/l</b>

Ceci suggère l'absence de lien simple entre les exportations de résidus d'atrazine par l'eau des sources et les variables explicatives que sont le débit des sources (**Q**), les précipitations (**P**), la lame d'eau drainante calculée (**D**) et les apports d'atrazine sur les bassins (**A**). Il faut cependant remarquer que le premier axe oppose les teneurs en atrazine et dé-éthyl-atrazine des eaux de source à la quantité d'atrazine apportée au cours de la même période. Des oppositions de signification voisine sont observées dans les axes 5 et 7 où les apports d'atrazine sont opposés d'une part à l'indice DAR et d'autre part aux flux d'atrazine.



On peut donc supposer que les résidus d'atrazine retrouvés dans les eaux de source ne seraient pas liés aux apports réalisés récemment. Ainsi, l'essentiel des résidus retrouvés dans les eaux aurait circulé lentement dans le sol et le sous-sol avant d'atteindre l'aquifère puis les sources. Il ne correspondrait donc pas aux derniers apports réalisés. Ceci peut s'expliquer par les circulations lentes de l'eau et des résidus au sein de la microporosité du sol, par les phénomènes d'adsorption / désorption des molécules, par la formation de résidus liés ainsi que par la très lente dégradation des molécules au cours d'un trajet qui dépasse les 40 mètres de matériaux aux caractéristiques hétérogènes.

Finalement par rapport aux résultats précédents, l'ACP permet de confirmer l'existence d'une circulation très lente des résidus de la surface du sol vers la zone saturée. Ce transfert lent serait prédominant par rapport au transfert rapide envisagé précédemment. Ceci amène à s'interroger sur l'âge des résidus retrouvés dans les eaux de source et pose le problème de l'évolution de leurs teneurs à long terme. En effet, si les résidus retrouvés actuellement dans les sources correspondent à des apports anciens d'atrazine, des augmentations des teneurs moyennes des résidus sont envisageables étant donnée l'extension de la culture du maïs durant ces dernières années.

*e) Estimation du risque de dépassement d'une concentration*

Les moyennes annuelles des concentrations en atrazine et dé-éthyl-atrazine, données dans le Tableau V-2, indiquent des valeurs toujours supérieures à la norme de 0,1µg/l. Elles sont globalement croissantes sur les quatre années du suivi.

**Tableau V-2 :** Moyennes annuelles des concentrations en atrazine et dé-éthyl-atrazine (en µg/l) des eaux des 5 sources étudiées.

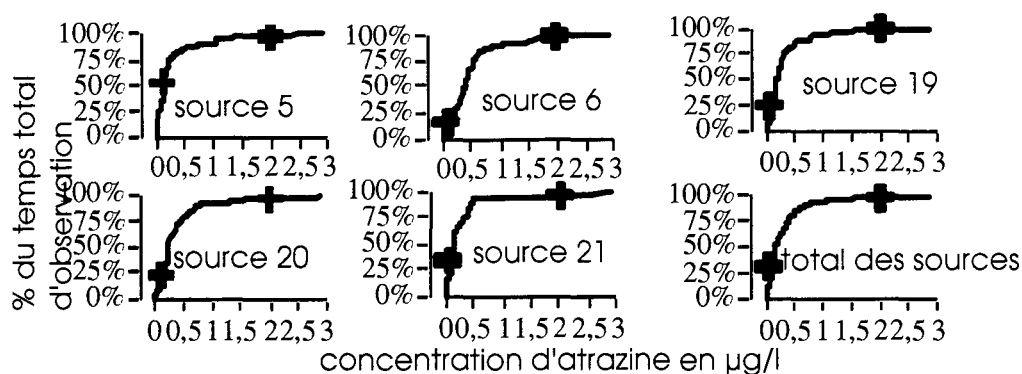
source	concentrations moyennes annuelles en µg/l							
	atrazine				dé-éthyl-atrazine			
	1994	1995	1996	1997	1994	1995	1996	1997
V19	0,16	0,23	0,39	0,45	0,37	0,47	0,55	1,35
V20	0,23	0,4	0,52		0,39	0,59	0,54	
V21	0,1	0,23	0,24	0,57	0,26	0,31	0,31	0,89
V5	0,08	0,27	0,27	0,37	0,34	0,41	0,37	0,95
V6	0,27	0,59	0,44	0,56	0,44	0,66	0,75	1,38

Ces valeurs élevées des moyennes suggèrent de fréquents dépassements de la valeur de 0,1 µg/l. Nous avons estimé ce risque à l'aide de courbes des valeurs classées (Figure V-11 et Figure V-12).

Les teneurs en atrazine ne dépassent pas la valeur seuil fixée par l'Union Européenne) de 0,1 µg/l pendant 53 % du temps pour la source V5, alors qu'elles la dépassent pendant plus de 86 % du

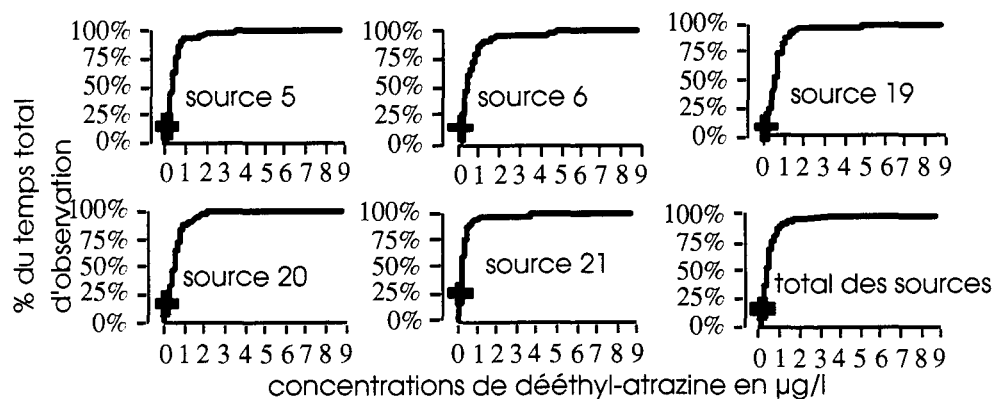
temps pour la source V6. Les sources de Grimonviller ont des comportements intermédiaires. La valeur seuil fixée par l'Organisation Mondiale de la Santé de  $2 \mu\text{g/l}$  est atteinte dans moins de 3 % des prélèvements.

**Figure V-11** : Risque de dépassement des valeurs seuils de  $0,1 \mu\text{g/l}$  et  $2 \mu\text{g/l}$  par les teneurs en atrazine des cinq sources.



Si l'on se réfère aux teneurs en dé-éthyl-atrazine par rapport à la valeur seuil de  $0,1 \mu\text{g/l}$ , l'eau peut être considérée potable dans 7 à 25% des prélèvements. C'est donc la molécule de dé-éthyl-atrazine que l'on retrouve le plus fréquemment à des teneurs supérieures à  $0,1 \mu\text{g/l}$ .

**Figure V-12** : Risque de dépassement de la valeur seuil de  $0,1 \mu\text{g/l}$  par les teneurs en dé-éthyl-atrazine des cinq sources.



### ***C. Conclusion sur la contamination par l'atrazine des eaux souterraines des plateaux du Haut-Santois : Une nécessaire évolution des pratiques agricoles***

Ces résultats montrent l'étendue de la contamination des eaux de ces cinq sources par les résidus d'atrazine. La situation peut être considérée comme grave si l'on se réfère à la norme européenne, par contre par rapport à la norme de l'Organisation Mondiale de la Santé les résultats sont encore acceptables.

La variabilité des concentrations en résidus d'atrazine observée au cours du temps et sur les cinq sources ne permet pas de déterminer l'âge des résidus retrouvés. Il paraît donc difficile à l'échelle du bassin d'alimentation d'attribuer des teneurs en résidus des eaux souterraines à une pratique agricole donnée. Cette difficulté est d'autant plus importante que les pratiques agricoles à l'origine de la contamination sont anciennes et qu'elles ont évolué au cours du temps. Cette variabilité empêche également de quantifier avec précision les sorties de polluants. Par ailleurs, le caractère karstique des bassins se traduit par des pertes d'eau non-mesurées qui atteignent près de 60% des écoulements attendus eu égard au bilan des précipitations et de l'évapotranspiration. Ces eaux non-suivies hypothèquent de manière indéniable les possibilités de quantification des sorties de polluants. Ces résultats nous amènent donc à rejeter notre deuxième hypothèse qui était : le bassin karstique peut être considéré comme une boîte noire où il est possible de quantifier, de dater les entrées et sorties de polluants, tout au moins pour les trois bassins suivis. Cependant, l'infirmité de cette hypothèse ne doit pas nous amener à rejeter pour autant l'échelle de travail du bassin d'alimentation. En effet, il est indispensable dans le contexte actuel de contamination des aquifères par les résidus de s-triazines de déterminer les temps de latence entre des changements de pratiques et l'amélioration de la qualité des eaux. Ceci pose la question du nombre de mesures nécessaires pour évaluer la contamination d'un aquifère.

En effet, les résultats obtenus ne permettent en aucun cas une évaluation des teneurs en résidus des eaux de sources entre deux prélèvements. Or les moyens actuellement disponibles dans les DDASS permettent au plus un suivi semestriel. Un tirage aléatoire de 2 points sur nos 26 points de mesure annuels amène à des conclusions très variables à partir d'un même ensemble d'eau. Ceci doit provoquer une nécessaire prudence dans l'interprétation de telles données tant pour une compréhension des phénomènes en cause, que pour une application du principe de précaution aux populations concernées.

Il faut également rappeler que si les transferts de l'eau au sein de ces bassins sont à la fois rapides et lents, les transferts des résidus d'atrazine semblent essentiellement gouvernés par des

processus lents. Ainsi, les teneurs observées actuellement peuvent être considérées comme le résultat d'une application continue de la matière active depuis une trentaine d'année. Et il n'est pas exclu que les teneurs moyennes annuelles augmentent au cours des prochaines années, comme cela a été observé durant ce suivi. Si une amélioration de la qualité de ces eaux apparaît indispensable, elle est difficilement envisageable à court terme. Seule une modification importante et permanente des pratiques sur l'ensemble des parcelles pourrait se traduire à long terme par une réduction des teneurs en résidus s-triazines des eaux de ces sources.



**Désherbage du maïs : de l'intérêt d'utiliser des traitements  
alternatifs**



## **VI. Désherbage du maïs : de l'intérêt d'utiliser des traitements alternatifs.**

Nos travaux réalisés en laboratoire ont mis en évidence la variabilité spatio-temporelle du comportement de l'atrazine au sein des sols des plateaux du Haut-Saintois. Ceux réalisés à l'échelle des bassins d'alimentation montrent que la contamination des nappes est telle que la concentration dépasse toujours le seuil de détection de nos appareils. Ces résultats laissent supposer que la contamination par les résidus de s-triazines est la conséquence de l'application continue de la matière active depuis une trentaine d'années. Une amélioration notable est difficilement envisageable à court terme. Sachant que seule une modification importante et permanente des pratiques sur l'ensemble des parcelles pourrait se traduire, à long terme, par une amélioration de la qualité des eaux plusieurs solutions sont envisageables. Ces solutions impliquent toutes une diminution de la quantité totale d'atrazine apportée sur le bassin d'alimentation. Cette diminution peut être obtenue par une réduction de la surface consacrée au maïs ou de la dose moyenne apportée par hectare.

La suppression ou la diminution de la surface en maïs exige une gestion différente des cultures fourragères. En effet, étant donné sa valeur énergétique, son rendement et ses facilités de récolte, le maïs représente de 30 à plus de 50% de l'alimentation des vaches laitières. Il constitue un excellent fourrage hivernal dont la substitution occasionnerait un bouleversement complet des systèmes de production actuellement en place. De plus les primes liées à la Politique Agricole Commune (PAC) ont fait du maïs une plante économiquement attractive comparativement aux autres plantes fourragères.

La diminution ou la suppression de l'utilisation de l'atrazine devrait constituer un moyen efficace pour réduire la contamination. Cette solution exige une nouvelle gestion de la flore adventice. Mais selon des essais réalisés par l'Association Générale des Producteurs de Maïs (1995), l'efficacité d'un désherbage est nettement réduite sans atrazine. Les produits de remplacement peuvent être agressifs pour le maïs (AGPM). Par ailleurs le coût du désherbage sans atrazine est multiplié par deux ou trois.

Des alternatives mécaniques alliant des binages de l'inter-rang et des applications limitées au rang existent, mais elles sont actuellement peu développées. Dans cette dernière partie, nous nous proposons de tester l'efficacité de ces techniques alternatives sur les risques de lessivage des résidus d'atrazine et surtout d'évaluer leur compétitivité (rendement, évolution de la flore adventice, charges) par rapport au désherbage classique.



## A. Matériel et méthodes

### 1. Caractéristiques et équipement du site d'expérimentation

L'essai a été implanté sur l'unité expérimentale de la station INRA de Mirecourt à 50 km au sud de Nancy (Lorraine, France). L'installation en 1989 d'une station météorologique automatique permet l'enregistrement permanent des données climatiques.

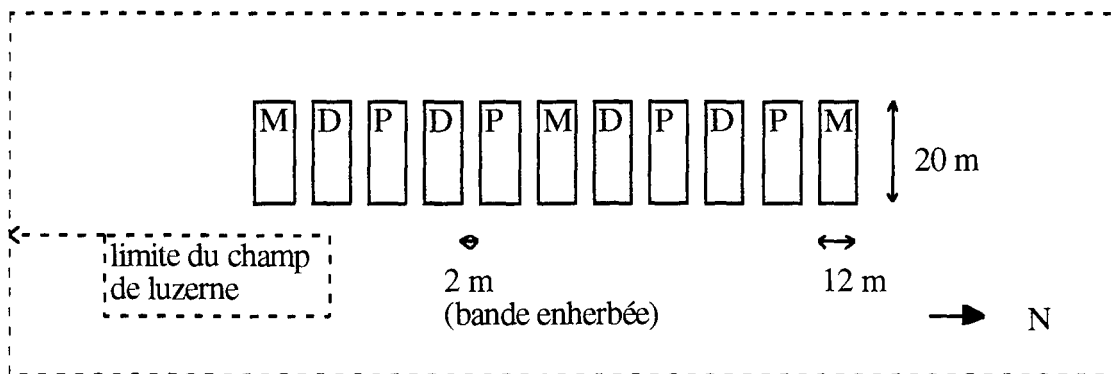
Le sol est considéré homogène du point de vue pédologique (carte des sols du domaine du Joly, INRA 1962). Les caractéristiques physico-chimiques du sol sont données pour les différents horizons dans le Tableau VI-1. Le profil est constitué d'un horizon de texture limoneuse, dont l'épaisseur est de 40 à 80 cm, reposant sur un horizon argileux (argiles jaunes ou brun jaunâtre) avec des concrétions calcaires. Cet horizon argileux présente des traces d'hydromorphie. L'ensemble est développé sur un substratum de dolomie à moellon se trouvant à plus de 120 cm de profondeur. Une évolution de la teneur en argile est observable entre le nord et le sud de la parcelle (Tableau VI-1).

**Tableau VI-1** : Caractéristiques physico-chimiques du sol (Parcelle : "Ravenel")

localisation des prélèvements dans la parcelle	Niveau (cm)	Granulométrie (%)					%C
		Argiles	Limons fins	Limons grossiers	Sables fins	Sables grossiers	
nord	0-30	206	403	227	80	41	13,3
nord	30-40	244	391	211	74	48	7
nord	40-90	385	338	167	53	35	1,8
sud	0-30	280	359	188	79	53	13,3
sud	30-80	423	300	151	63	33	6,4
sud	80-90	578	230	107	47	16	1

La surface consacrée à l'essai fait suite à une parcelle précédemment en luzerne et n'a jamais été traitée à l'atrazine. L'essai a porté sur onze parcelles adjacentes de 12 X 20 mètres séparées par des bandes enherbées de 2 mètres de large afin de limiter les conséquences d'une éventuelle dérive lors des traitements ou d'un ruissellement. Quatre parcelles ont été conduites de façon classique avec des désherbages chimiques en plein, ces parcelles n'ont pas été binées. Quatre autres parcelles ont été désherbées chimiquement sur le rang et par binage sur l'inter-rang (75 cm séparent deux rangs de maïs). Les trois dernières parcelles, servant de témoin quant au lessivage des molécules phytosanitaires ainsi qu'à l'évaluation du rendement et de l'évolution des populations des adventices, n'ont pas eu de traitement chimique mais ont été binées. La disposition des parcelles, déterminée de façon aléatoire, est indiquée sur la Figure VI-1.

**Figure VI-1** : Plan de l'essai (*M* : parcelle témoin dés herbée mécaniquement ; *P* : parcelle dés herbée chimiquement en plein ; *D* : parcelle dés herbée chimiquement sur le rang et mécaniquement sur l'inter-rang.)



## 2. Conduite agronomique

L'ensemble des opérations menées sur les parcelles est détaillé dans le Tableau -VI-2.

**Tableau -VI-2** : Opérations menées sur les trois types de parcelle au cours des trois années de suivi.

Date			Opérations menées sur les trois types de parcelle		
1995	1996	1997	Plein	Dirigé	Mécanique
		4/3	installation de bougies poreuses dans les inter-rangs		arrêt du suivi
	15/4	10/4	retrait des bougies poreuses avant labour		
24/3	16/4	11/4	labour		
3/5	17/4	12/4	préparation de sol		
4/5	18/4	21/4	semis du maïs à 121 000 pieds/hectare		
6/5	20/4	23/4	installation des bougies poreuses sur les rangs de maïs		
16/5	23/4	30/5	dés herbage chimique en plein (1500 g d'atrazine/ha, 900 g de pyridate /ha)	binage de l'inter-rang et dés herbage chimique de l'inter-rang (sur 20 cm) (1500 g d'atrazine/ha, 900 g de pyridate /ha)	binage de l'inter-rang
		1/6	installation de bougies poreuses dans les inter-rangs		
9/6	31/5	15/6		binage de l'inter-rang	
	6/6			binage de l'inter-rang	
		26/6		installation de bougies poreuses dans les inter-rangs	
26/9	16/9	16/9	récolte du maïs		
		24/11	arrêt du suivi		

La surface consacrée à l'essai a été labourée le 24 mars 1995. Après préparation du lit de semence, le maïs a été semé à une densité de 121 000 pieds/hectare le 4 mai 1995 (75 cm entre deux rangs de maïs). Du carbofuran a été apporté simultanément sur la ligne de semis à la dose de 0,6 kg/ha sauf sur les parcelles témoins. Le désherbage en plein a été réalisé à l'aide d'un pulvérisateur de 12 m. Le désherbage en traitement dirigé avec binage a été fait à l'aide d'une bineuse Schmotzer six rangs combinée avec un pulvérisateur double jets localisés. La largeur désherbée chimiquement a été réglée à 20 cm et celle binée à 55 cm. La quantité totale de matière active apportée à l'hectare a donc été réduite de 73% par rapport au traitement en plein.

Les herbicides, atrazine et pyridate, ont été appliqués en un passage sous leur forme commerciale (Gesaprime et Lentagran) aux doses de 1500 et 900 g par hectare de matières actives sur les surfaces traitées. Les parcelles ont toutes été désherbées à la même date le 16 mai. Un passage supplémentaire de la bineuse pour le désherbage des inter-rangs a été fait le 9 juin. En 1996 et 1997, les parcelles ont été conduites de façon analogue aux mêmes emplacements. Les parcelles simplement binées n'ont pas été reconduites en 1997 de manière à alléger le travail nécessité par le dispositif.

### **3. Prélèvement de la solution du sol et techniques analytiques**

#### **a) *Installation des bougies poreuses***

Chaque parcelle a été équipée de six bougies poreuses installées verticalement sur la ligne de semis à 40 et 80 cm de profondeur. Elles ont été mises en place immédiatement après le semis du maïs. Un trou de diamètre correspondant à celui des bougies poreuses a été creusé à la tarière jusqu'à la profondeur désirée. La terre prélevée en profondeur a été concassée puis transformée en boue. Afin de garantir un bon contact hydraulique entre le sol et la céramique, la boue a été déposée au fond du trou et appliquée sur la céramique poreuse. Les bougies ont alors été enfoncées dans la boue et l'espace entre la bougie et le sol a été comblé avec le reste de la terre prélevée à la tarière. Afin d'éviter les écoulements parasites le long des parois, les bougies ont été recouvertes de capuchons. En 1996, elles ont été retirées juste avant le labour et remises en place de la même manière après le semis. La place des bougies poreuses n'est pas identique d'une année sur l'autre ; elles sont simplement installées sur trois rangs de maïs. En mars 1997, des bougies poreuses ont été installées dans l'inter-rang des parcelles traitées chimiquement. Elles ont toutes été enlevées avant le labour. Après le semis, les bougies ont été replacées sur trois rangs. Celles des inter-rangs sont réinstallées après le dernier passage des engins mécaniques.

### **b) Prélèvement de la solution du sol par les bougies poreuses**

Après chaque événement pluvieux, les bougies d'une contenance maximale de 2 l ont été mises en dépression (- 0,7 bar). Deux jours plus tard, l'eau a été prélevée par aspiration. Les échantillons ont été conservés lorsque le volume prélevé par les bougies était supérieur à 250 ml. Il s'agit du volume minimal pour que la concentration de la solution prélevée soit représentative de celle de la solution du sol (Perrin Ganier *et al.*, 1993). Les échantillons prélevés pour une même parcelle et à la même profondeur ont été regroupés puis mélangés. Ainsi pour chaque prélèvement complet, 22 échantillons ont pu être analysés.

### **c) Conservation et analyse des échantillons**

Tous les échantillons ont été conservés par congélation à - 20°C. Après un retour à température ambiante des échantillons, et une dilution d'un facteur 10 avec de l'eau distillée, ils ont été analysés par une technique immuno-enzymatique à l'aide d'un kit triazines provenant de la société Diffchamb. Ce kit, formé d'une microplaque de 96 puits, permet une double détermination de 43 échantillons dans une gamme comprise entre 0,01 µg/l et 1 µg/l. Les puits ont été lus à l'aide d'un lecteur de microplaque à 450 nm.

## **4. Rendement et adventices**

Les rendements ont été déterminés à la récolte pour chaque parcelle en tenant compte de la densité, des poids vert et sec des plantes entières et des épis, des nombres d'épis et de grains par épi. La flore adventice a été déterminée par comptage et pourcentage de recouvrement à différents stades de la culture (avant le labour, au semis, à la levée, avant chaque traitement ou binage, après chaque traitement ou binage et à la récolte).

## **5. Estimation des charges**

Les temps de travaux ont été calculés pour chaque technique de désherbage en fonction de la vitesse moyenne d'avancement observée sur de grandes parcelles. Les charges matérielles ont été évaluées à l'aide du "Guide 97 des prix de revient du matériel en CUMA : Bourgogne, Franche-Comté, Lorraine", qui prend en compte la valeur d'achat du matériel, les charges fixes (amortissement dégressif + intérêts sur le capital à 7% + assurances), l'utilisation annuelle et les frais de fonctionnement (entretien - réparation, carburants).

**Tableau VI-3 : Barème des coûts**

	Valeur d'achat	Utilisation	Coût
Main œuvre			60 F/ heure
Tracteur 75 CV 2 roues motrices	170 000 F	700 heures/ an	64 F/ heure
Bineuse/Pulvé 6 rangs tractée (1,5 ha/heure)	65 000 F	150 hectares/ an	70 F/ hectare
Pulvérisateur traîné 12 m (3 ha/heure)	70 000 F	150 hectares/ an	75 F/ hectare
Atraphyt (atrazine à 50 %)	20,9 F / litre	3 litres / hectare	63 F/ hectare
Lentagran (pyridate à 45%)	156 F / litre	2 litres / hectare	312 F/ hectare

## 6. Traitement statistique

Des analyses de variances à l'aide du logiciel SAS ont été effectuées afin de mettre en évidence d'éventuelles différences entre les traitements. Elles ont permis de comparer l'influence de la technique de désherbage sur les variables suivantes :

- les concentrations en résidus d'atrazine des solutions du sol prélevées par les bougies poreuses à 40 et 80 cm de profondeur,
- les rendements en maïs,
- la population d'adventices.

## B. Résultats et discussion

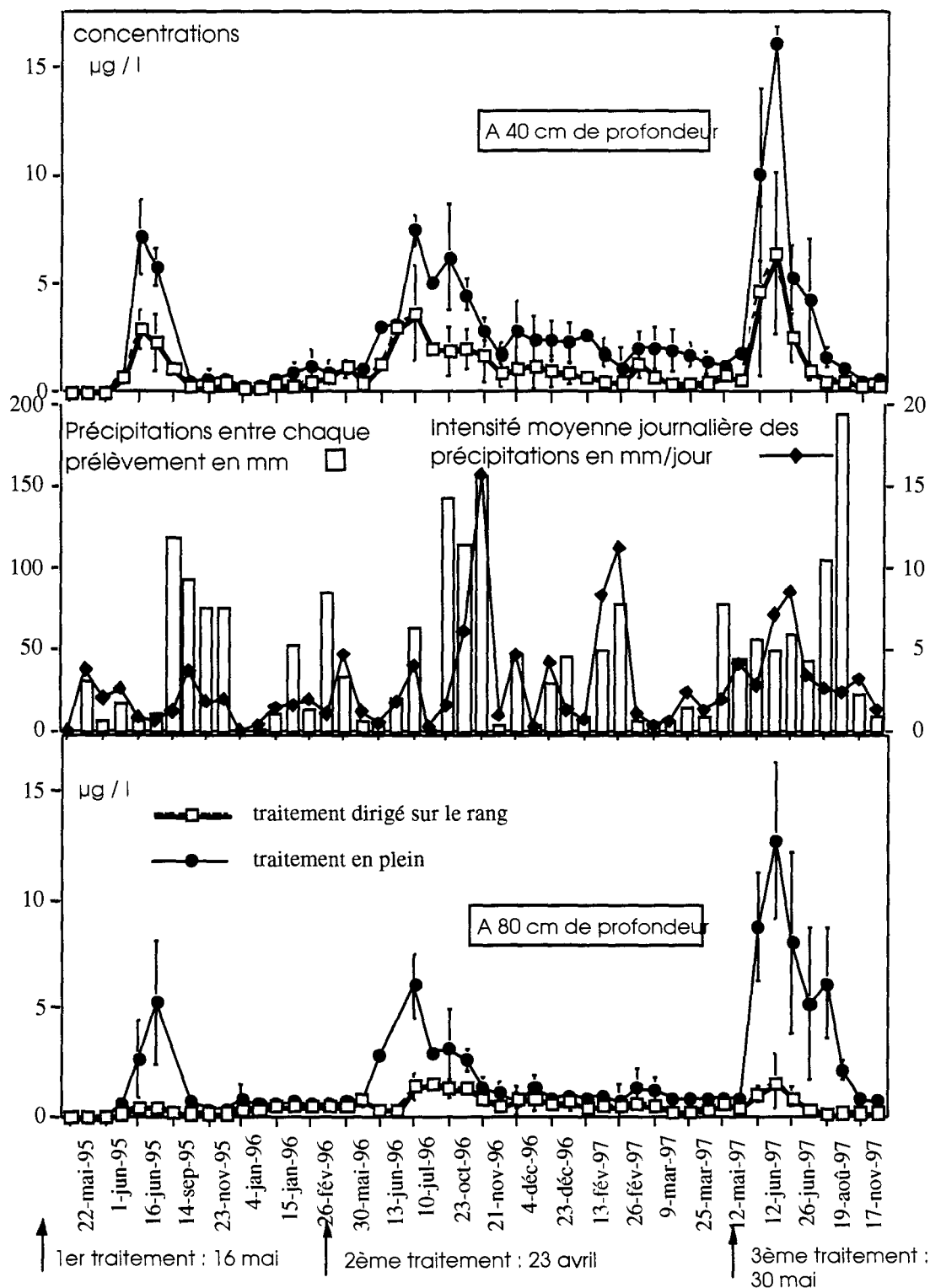
### 1. Concentrations en résidus d'atrazine des eaux du sol

Les prélèvements analysés pour les parcelles non-désherbées chimiquement n'ont jamais permis de détecter de résidus d'atrazine. Ils ne sont donc pas présentés. Ce résultat permet néanmoins de conclure à l'absence de résidu de s-triazines disponible dans le sol avant la mise en place de l'essai, ainsi qu'à l'efficacité des bandes enherbées pour limiter d'éventuels transferts de pesticides d'une parcelle à l'autre et à l'absence d'interférences de composés annexes sur le dosage.

#### a) Evolution des concentrations en résidus d'atrazine au cours des trois années

La Figure VI-2 retrace l'évolution des concentrations déterminées dans les eaux prélevées par les bougies poreuses lors des trois campagnes de suivi. On constate une grande variabilité des concentrations quels que soient le traitement et la profondeur de prélèvement. La concentration maximale atteinte est de 18 µg/l. Ce maximum est en accord avec les valeurs relevées dans la bibliographie (Jayachandran *et al.*, 1994 ; Tasli *et al.*, 1996). En dépit de la variabilité des concentrations, l'évolution est globalement identique pour les deux profondeurs et les deux traitements étudiés.

**Figure VI-2 :** Teneur en résidus d'atrazine des eaux prélevées par bougies poreuses à 40 et 80 cm de profondeur de parcelles en maïs dés herbées par traitement en plein (losange plein) ou en traitement dirigé sur le rang.



D'une manière générale, au cours du mois de juin qui suit le traitement, les concentrations en résidus d'atrazine augmentent rapidement. Elles diminuent ensuite du mois d'août aux mois d'octobre - novembre et se stabilisent à des valeurs basses jusqu'au traitement de l'année suivante. Ainsi deux niveaux sont observés : un niveau élevé compris entre 3 et 18  $\mu\text{g/l}$  du mois de juin aux mois d'octobre - novembre et un niveau plus faible inférieur à 3  $\mu\text{g/l}$  le reste de l'année. Tasli *et al.* (1996) ont observé une évolution identique avec des maxima en juin et une diminution importante jusqu'au mois de novembre puis une stabilisation des concentrations.

Chaque année, l'augmentation des concentrations en résidus est simultanée pour les deux profondeurs de prélèvements, un transfert préférentiel par convection des résidus au sein de la macroporosité est à envisager.

De nombreux tubules de lombrics ainsi que des fissures résultant de la dessiccation des argiles indiquent une possible mise en place d'écoulements préférentiels. La rapidité de ce transfert des résidus de la surface vers la profondeur est variable d'une année à l'autre, elle varie vraisemblablement en fonction de l'état du sol (structure, teneur en eau) et des conditions pluviométriques précédant et suivant le traitement.

La persistance des résidus de s-triazines dans les prélèvements d'eau, même plusieurs mois après le traitement, suggère qu'il existe en plus de la circulation préférentielle, une diffusion au sein des micropores du sol ainsi que des phénomènes d'adsorption et de désorption des molécules sur les particules du sol, qui se traduisent par un transfert vertical lent.

Il semblerait d'après les traitements statistiques, que les concentrations hivernales de 1997 pour le traitement en plein soient plus élevées que celles des années précédentes. On peut supposer que ces résidus sont les reliquats cumulés des traitements des deux années précédentes. En effet lors de l'application, si l'on excepte les phénomènes de dégradation, l'atrazine est soit immobilisée par le sol (rétention, résidus non-extractibles), soit lessivée. Par la suite, l'arrivée d'une eau moins concentrée en résidus favorise la désorption, et les résidus désorbés sont lessivés. L'atrazine reste donc mobilisable dans le sol plusieurs mois après son application.

Ce résultat est en accord avec les observations de Demon (1994) qui a mis en évidence, la présence de radioactivité dans des percolats issus de colonnes traitées à l'atrazine marquée plus d'une année auparavant.

**b) Comparaison des teneurs en résidus des eaux prélevées à 40 et 80 cm de profondeur.**

Les concentrations moyennes ont été calculées sur la période du 22 mai 1995 au 24 novembre 1997 (Tableau VI-4). Respectivement pour chaque traitement, la concentration à 80 cm est toujours significativement inférieure à celle mesurée à 40 cm. Des gradients de concentration du même ordre ont été observés par Tasli *et al.* (1996).

**Tableau VI-4 :** Concentration moyenne en résidus d'atrazine des échantillons d'eau prélevés par des bougies poreuses, placées sur des rangs, à 40 et 80 cm de profondeur selon la technique de désherbage sur les trois années de l'essai. *Les valeurs suivies d'une même lettre ne sont pas significativement différentes à 5% (test de Newman-Keuls).*

profondeur	Concentration moyenne de résidus d'atrazine en µg/l.	
	Désherbage en plein	Désherbage dirigé
40 cm	2,48 a	1,02 c
80 cm	1,95 b	0,52 d

Ces différences de concentration selon la profondeur de prélèvement amènent à s'interroger sur la représentativité des prélèvements de la solution du sol par les bougies poreuses. En effet, si on considère que l'atrazine est essentiellement dégradée dans l'horizon superficiel du sol, où la flore microbienne est suffisamment active, l'ensemble des résidus observés à 40 cm devrait être également observé à 80 cm. En fait, la bougie poreuse prélève des échantillons ponctuels de la solution du sol. Elle n'intègre donc pas l'ensemble de la variabilité des concentrations d'un flux.

**c) Comparaison des teneurs en résidus selon la technique de désherbage**

Comme cela a été dit précédemment, les prélèvements des parcelles non désherbées chimiquement n'ont pas permis de déceler de traces de résidus d'atrazine. Par contre, pour les deux autres traitements, des résidus ont été retrouvés. Les concentrations observées pour le traitement en plein sont comprises entre le seuil de détection et 18 µg/l. Celles pour le traitement dirigé ont pour maximum une concentration de 10 µg/l. Lorsque l'on détaille selon les profondeurs et les traitements, l'ordre décroissant des concentrations le Tableau VI-4 est :

**plein à 40 cm > plein à 80 cm > dirigé à 40 cm > dirigé à 80 cm**

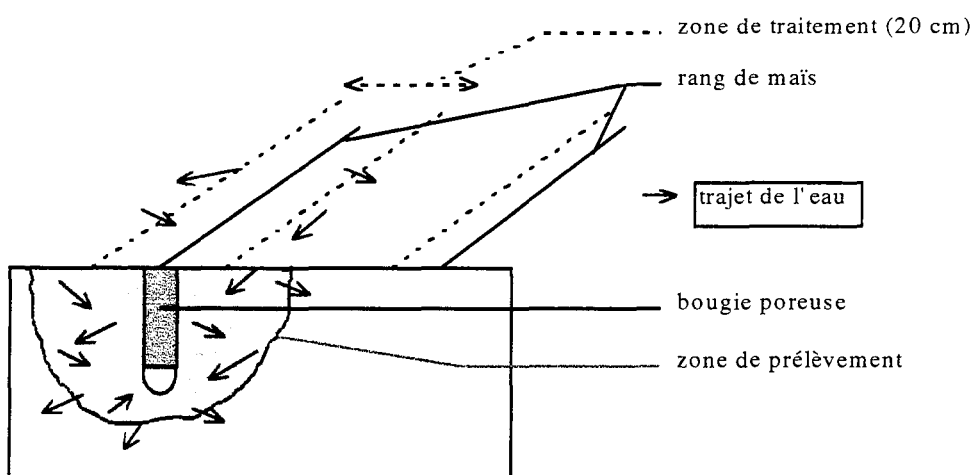
Ces résultats peuvent éventuellement être expliqués par le fait que la dose d'atrazine initialement apportée est trois fois moins importante pour le désherbage en dirigé puisque moins d'un tiers de la surface, correspondant au rang de maïs, est traité. Cependant, les bougies poreuses étant placées sur le rang de maïs, on aurait pu s'attendre à des niveaux de concentration équivalents.



La différence observée peut s'expliquer de plusieurs façons non-exclusives (Figure VI-3):

- La zone de prélèvement de la bougie poreuse est plus grande que la surface traitée. La bougie prélève de l'eau riche en résidus provenant de la zone traitée mais également de l'eau sans résidu issue de la zone non traitée.
- Le transfert de l'eau n'est pas exclusivement vertical. Il y a diffusion latérale. Une partie de l'eau tombée sur la surface traitée quitte la zone de prélèvement de la bougie poreuse et *vice versa*.

**Figure VI-3 : Zone de prélèvement d'une bougie poreuse.**



Cette dernière hypothèse semble confirmée par les travaux de Heddadj (1996) qui observe après un traitement dirigé sur le rang, des transferts, par l'eau des premières précipitations, de pesticides du rang vers l'inter-rang.

La comparaison des concentrations moyennes prélevées sur le rang et l'inter-rang (Tableau VI-5) montre qu'effectivement, les bougies poreuses placées dans l'inter-rang captent une eau chargée en résidus. Cette concentration est statistiquement plus faible par rapport à celle du rang dans le traitement dirigé. On peut donc supposer l'existence de transferts latéraux et / ou des zones de prélèvement des bougies poreuses plus grandes que la zone traitée.

**Tableau VI-5:** Concentration moyenne en résidus d'atrazine des échantillons d'eau prélevés par des bougies poreuses placées sur le rang ou dans l'inter-rang selon la technique de désherbage au cours des deux dernières années de l'essai. *Les valeurs suivies d'une même lettre ne sont pas significativement différentes à 5% (test de Newman-Keuls).*

localisation	Concentration moyenne de résidus d'atrazine en µg/l.	
	Désherbage en plein	Désherbage dirigé
rang	3,68 (0,39) a	0,95 (0,13) b
inter-rang	2,87 (0,39) a	0,40 (0,15) c

Finalement, cet essai montre d'une part les limites de l'utilisation des bougies poreuses et d'autre part une possible réduction des transferts de résidus par le traitement limité au rang de maïs. Cette réduction s'observe par des concentrations plus basses dans la solution du sol prélevée par les bougies poreuses placées à la fois sur le rang et dans l'inter-rang. Cette réduction est observable dans la période qui suit immédiatement le traitement et qui correspond aux eaux les plus chargées en résidus. Le traitement dirigé devrait donc permettre de limiter les pics de pollution observables lors des premières précipitations après le traitement. Il convient cependant de rappeler qu'à cette période de l'année la demande évaporatoire est généralement forte et que les transferts vers la profondeur sont relativement limités. Des évaluations de flux n'étant pas réalisables avec des bougies poreuses, étant donné l'absence de valeurs concernant les volumes d'eau quittant la parcelle, il est difficile de dire si cette réduction des concentrations se traduit de manière systématique par une réduction des pics de pollution. L'impossibilité d'évaluation des flux ainsi que le caractère ponctuel des prélèvements réalisés à l'aide des bougies poreuses restreignent les possibilités de généralisation de nos résultats. Il conviendrait donc de réitérer un tel essai avec un système de prélèvement intégrant l'ensemble de la variabilité de la parcelle et permettant l'évaluation des flux. La parcelle drainée permet de telles évaluations. Ainsi, un ensemble formé de plusieurs couples de parcelles drainées identiques deux à deux (type de sol et conditions climatiques) devrait permettre de parfaire la comparaison des transferts de résidus des deux techniques de désherbage.

## 2. Rendement

Quel que soit le mode de désherbage, les rendements ont été identiques pour l'année 1995 (Tableau VI-6). Par contre l'année suivante, le rendement des parcelles dés herbées uniquement par binage a fortement chuté étant donnée la présence de très nombreuses adventices développées à partir de la zone non-binée. Les deux autres techniques de désherbage n'ont pas montré de différences significatives de rendement pour les années 1996 et 1997.

**Tableau VI-6** : Rendements observés sur les parcelles dés herbées en plein, en dirigé ou par binage. *Les valeurs suivies d'une même lettre ne sont pas significativement différentes à 5% (test de Newman-Keuls).*

année	rendement moyen (et écart type) en tonnes de matière sèche		
	Désherbage en plein	Désherbage dirigé	Binage
1995	13,16 (0,99) a	13,68 (1,02) a	13,19 (0,37) a
1996	16,75 (1,34) b	16,15 (1,79) b	7,03 (0,88) c
1997	14,41 (1,22) a	13,60 (1,26) a	

Ces résultats sont à rapprocher de ceux de Mulder et Doll (1993), de Pleasant *et al.* (1994), de Seconda (1994) et de Imgraben et Juncker-Schwing (1995) qui ont observé des rendements comparables entre des parcelles dés herbées en plein et des parcelles dés herbées chimiquement uniquement sur le rang. Il faut cependant rappeler que ces résultats ont été obtenus sur seulement trois années de culture, ils ne peuvent être généralisés au-delà.

### 3. Adventices

Avant l'implantation de l'essai (avril 1995), la flore adventice comprenait essentiellement : des pâturins annuel et commun (*Poa annua L.* et *Poa trivialis L.*), du vulpin des champs (*Alopecurus myosuroides Huds.*), de la luzerne (*Medicago sativa L.*), du pissenlit commun (*Taraxacum officinalis L.*), de la capselle bourse à pasteur (*Capsella bursa pastoris Moench.*), de la véronique de Perse et à feuilles de lierre (*Veronica hederifolia L.*, *Veronica persica Poir.*) ainsi que du lamier pourpre (*Lamium purpureum L.*) et du rumex crépu (*Rumex crispus L.*).

**Tableau VI-7** : Evolution moyenne de la flore adventice au cours des trois années sur les parcelles témoins

adventices	1995		1996		1997	
	printemps	automne	printemps	automne	printemps	automne
<i>Alopecurus myosuroides Huds.</i>	++	+	++	+	++	+
<i>Anagallis arvensis L.</i>	++	+	++	+	++	+
<i>Capsella bursa pastoris Moench.</i>	++	+	+	+	+	+
<i>Chenopodium album L.</i>	+	+++	+++	+++	+++	+++
<i>Fumaria officinalis L.</i>	+	+++	++	+++	+++	+++
<i>Lamium purpureum L.</i>	+	+	++	+	++	+
<i>Matricaria recutita L.</i>	+	++	++	+++	++	+++
<i>Medicago sativa L.</i>	+++	+	+	+	0	0
<i>Poa annua L.</i>	+++	+	+	+	+	+
<i>Poa trivialis L.</i>	+	+	+	+	+	+
<i>Rumex crispus L.</i>	++	+	+	+	+	+
<i>Stellaria media L.</i>	+	+	+++	+	++	+
<i>Taraxacum officinalis L.</i>	+	0	+	0	+	0
<i>Veronica hederifolia L.</i>	++	++	++	+	++	+
<i>Veronica persica Poir.</i>	++	++	++	+	++	+

Au cours des trois années culturales, les adventices majoritaires ont été classées par ordre décroissant (Tableau VI-7) : la matricaire camomille (*Matricaria recutita L.*), le chénopode blanc (*Chenopodium album L.*), la fumeterre officinale (*Fumaria officinalis L.*), le lamier pourpre, le pâturin et les mourons des champs et des oiseaux (*Anagallis arvensis L.*, *Stellaria media L.*). Cette flore observée sur les parcelles témoins est représentative de celle qui s'est installée sur l'ensemble des parcelles.

**Figure VI-4 :** Efficacité des techniques de désherbage après le second passage de la bineuse (1 à 3) et à la récolte 1996(4 à 6). Photographies 1 et 4 : désherbage en plein ; 2 et 5 : binage et traitement dirigé sur le rang; 3 et 6 : binage .



Photographie 1



Photographie 4



Photographie 2



Photographie 5



Photographie 3



Photographie 6



Un double binage n'est pas suffisant pour maîtriser ces adventices (Tableau VI-7 et Tableau VI-8). En effet, dès la première année de culture, les adventices (essentiellement des chénopodes et de la fumeterre) se développent à partir du rang non-dés herbé. Ces dernières fournissent un stock de graines au sol, et l'année suivante malgré les passages de bineuse la culture de maïs est complètement envahie.

**Tableau VI-8 :** Pourcentage moyen de recouvrement du rang, de l'inter-rang et de la parcelle par les adventices selon les années et la technique de dés herbage. *Les valeurs suivies d'une même lettre ne sont pas significativement différentes à 5% (test de Newman-Keuls).*

localisation	pourcentage moyen de recouvrement par les adventices							
	Dés herbage en plein			Dés herbage dirigé			Binage	
	1995	1996	1997	1995	1996	1997	1995	1996
Rang	14 a	15 a	13 a	14 a	15 a	18 a	67 c	73 c
Inter-rang	14 a	16 a	16 a	24 a	24 a	22 a	43 b	70 c
Parcelle	14 a	16 a	16 a	20 a	21 a	20 a	58 bc	73 c

Cependant, Leblanc *et al.* (1993) ont montré que le sarclage mécanique du maïs grain permet d'obtenir des rendements équivalents à ceux provenant des champs dés herbés chimiquement. Ils précisent néanmoins, que le degré d'infestation du champ par les mauvaises herbes est plus élevé et varie beaucoup selon les techniques employées, d'où un risque dans certains cas d'alimenter le stock de graines d'adventices du sol et de nuire à l'implantation des cultures suivantes. Ils conseillent donc de gérer de façon intégrée les mauvaises herbes.

Cette technique de binage associée à une pulvérisation d'herbicides sur le rang est cependant aussi efficace qu'un dés herbage traditionnel. En effet, les pourcentages de recouvrement de la parcelle par les adventices ne sont pas statistiquement différents pour ces deux techniques sur l'ensemble des trois années de l'essai (Tableau VI-8). On n'observe d'ailleurs pas d'augmentation de la flore adventice pour la technique "binage associée à une pulvérisation du rang" d'une année sur l'autre, comme cela est observé pour le binage seul. Imgraben et Juncker-Schwing (1995) ont également constaté l'efficacité de cette technique sur la maîtrise des adventices du maïs.

Nous avons détaillé, dans le Tableau VI-9, le pourcentage moyen de recouvrement des parcelles, calculé sur la durée totale de l'essai, selon le stade d'observation et la technique de dés herbage. La Figure VI-4 illustre l'efficacité des techniques de dés herbage.

Pour les parcelles dés herbées en plein, l'efficacité du dés herbage est totale, très peu de repousses sont observées, les parcelles sont propres jusqu'à la récolte (photographies 1 et 4).

Pour les parcelles dés herbées en combiné (dirigé + binage), des repousses apparaissent dans l'inter-rang après le premier binage, d'où la nécessité d'un second passage de la bineuse. Ce dernier est efficace, il permet de maintenir les inter-rangs propres jusqu'à la récolte. Quelques adventices réapparaissent néanmoins dans l'inter-rang, mais leur croissance est limitée par l'ombrage du maïs (photographies 2 et 5).

**Tableau VI-9** : Pourcentages moyens de recouvrement du rang, de l'inter-rang (IR) et de la parcelle (P) par les adventices selon les périodes d'observation et la technique de dés herbage, calculés sur la durée totale de l'essai. *Les valeurs suivies d'une même lettre ne sont pas significativement différentes à 5% (test de Newman-Keuls).*

période d'observation	pourcentage moyen de recouvrement par les adventices								
	Dés herbage en plein			Dés herbage dirigé			Binage		
	Rang	IR	P	Rang	IR	P	Rang	IR	P
prélabour	23 b	36 b	34 b	38 b	38 b	38 b	72 de	72 de	72 de
prédés herbage 1	54 c	54 c	54 c	54 c	54 c	54 c	65 d	63 d	65 d
postdés herbage 1	<b>2 a</b>	<b>2 a</b>	<b>2 a</b>	<b>2 a</b>	<b>2 a</b>	<b>2 a</b>	64 d	<b>2 a</b>	45 bc
prédés herbage 2	<b>2 a</b>	<b>2 a</b>	<b>2 a</b>	<b>3 a</b>	54 c	38 b	79 de	84 e	82 e
postdés herbage 2	<b>2 a</b>	<b>3 a</b>	<b>2 a</b>	<b>2 a</b>	<b>3 a</b>	<b>2 a</b>	79 de	<b>3 a</b>	43 bc
récolte	<b>3 a</b>	<b>3 a</b>	<b>3 a</b>	<b>2 a</b>	<b>11 a</b>	<b>4 a</b>	63 d	55 c	58 c

Si le binage est efficace pour limiter le développement des adventices entre les rangs de maïs, il n'a aucun effet sur les adventices situées sur le rang. Ces dernières limitent le développement du maïs et forment un stock de graines pour les années suivantes (photographies 3 et 6). Ce développement des adventices sur le rang semble cependant pouvoir être limité à l'aide d'un passage de sarclouse Lely avant le stade pointant du maïs (Real *et al.*, 1993; Jobin et Douville, 1993).

#### 4. Charges

Comparé à un dés herbage classique, le binage associé à un traitement du rang se révèle finalement moins coûteux (Tableau VI-10). Cette différence est plus marquée pour le binage seul. Elle est liée au surcoût des produits phytosanitaires (essentiellement le pyridate dont le prix est de 156F/l ce qui équivaut à 312F/ha) utilisés dans le dés herbage classique. Cependant, les surplus de travail et des charges de mécanisation des techniques binées ne sont pas négligeables. En effet, le temps passé au dés herbage est multiplié par trois voire par quatre. Il faut néanmoins relativiser ces temps car ils ont été obtenus sur de petites surfaces en prenant en compte les temps de réglage de la machine, avec un savoir-faire trop récent. Ils ont donc de fortes chances d'être surestimés.

En effet, les chambres d'agriculture de Bretagne ont évalué ce temps de désherbage entre 30 et 45 minutes par passage sur un hectare, ce qui revient à multiplier le temps de travail par deux par rapport à un désherbage classique.

Pour l'évaluation du coût des produits phytosanitaires, nous avons opté pour un programme en deux passages avec l'application des quantités maximales autorisées (1500g d'atrazine et 900g de pyridate par hectare). Nous avons retenu ce programme, car il est couramment utilisé par les agriculteurs des plateaux du Haut-Saintois. Toutefois c'est un programme relativement coûteux, étant donné le prix d'achat du Lentagran et la dose employée. D'autres matières actives, ou de plus faibles doses auraient pu avoir la même efficacité.

**Tableau VI-10** : Charges estimées pour les trois techniques de désherbage.

	Désherbage en plein	Désherbage dirigé	Binage
Temps de travail	20 minutes / hectare	90 minutes / hectare	60 minutes / hectare
nombre de passages	2 désherbages	1 désherbage en	2 binages
	chimiques	dirigé + 1 binage	
main œuvre	40 F / hectare	150 F / hectare	120 F / hectare
traction	43 F / hectare	160 F / hectare	128 F / hectare
matériel de désherbage	150 F / hectare	140 F / hectare	0 F / hectare
bineuse	0 F / hectare	140 F / hectare	140 F / hectare
produits phytosanitaires	372 F / hectare	99 F / hectare	0 F / hectare
<b>Total</b>	<b>605 F / hectare</b>	<b>549 F / hectare</b>	<b>388 F / hectare</b>

Finalement, il convient de rappeler que l'adoption de ces techniques de binage nécessite l'investissement dans un matériel dont le coût avoisine 70 000 F, alors que le pulvérisateur est généralement déjà disponible sur l'exploitation. Cet investissement peut, cependant, être envisagé à plusieurs agriculteurs.



### **C. Conclusions**

Afin de réduire les apports de pesticides dans les bassins d'alimentation, il est possible de limiter la pulvérisation des désherbants au rang semé, l'inter-rang étant désherbé de façon mécanique. Cette technique utilisable pour toutes les plantes dites "sarclées", s'est avérée efficace, dans notre expérimentation, pour limiter les concentrations de résidus lessivés. De plus, d'après les travaux de Heddadj *et al.* (1997) et de Lafrance et Banton (1995), cette technique s'avère également efficace pour diminuer les quantités de résidus exportées par les eaux de ruissellement. Elle est d'autant plus intéressante, car elle n'a pas d'effets néfastes sur le rendement de la culture, sur l'évolution de la flore adventice et sur les charges de mécanisation. Il faut cependant s'interroger sur l'acceptabilité de cette pratique de désherbage, dont le temps de travail est fortement augmenté. Sera-t-il possible aux agriculteurs de libérer le temps nécessaire à cette pratique, ou devront-ils employer une personne extérieure ?

Il convient aussi de rappeler que nos essais ont été conduits en Lorraine sur un seul type de sol et sur une période limitée à trois années culturales. Avant toute généralisation, il est maintenant nécessaire de réitérer des expérimentations analogues dans d'autres conditions et éventuellement sur de plus longues périodes en intégrant la culture du maïs au sein d'une succession culturale, comme cela est fait couramment chez les agriculteurs.

De plus, nos essais ont été réalisés en utilisant un système de prélèvement, qui, s'il permet l'évaluation des concentrations, ne permet pas l'évaluation des flux de pesticides sortant de la parcelle. D'autre part, ce système de prélèvement est ponctuel, il n'intègre pas la totalité de la variabilité d'une parcelle. Il conviendrait donc éventuellement de renouveler l'essai en utilisant cette fois-ci des parcelles drainées de grande taille. La taille de ces parcelles n'étant plus aussi réduite que dans notre essai, on pourra améliorer l'évaluation de l'effet de cette technique sur le rendement, l'évolution de la flore adventice et les charges de mécanisation. Enfin, il serait intéressant de compléter l'essai en suivant les teneurs en résidus des eaux de ruissellement.

N'ayant pu réaliser cette expérimentation chez des agriculteurs des plateaux du Haut-Saintois, pour des raisons d'éloignement de la Station de Recherche, nous avons laissé à ces agriculteurs la possibilité d'utiliser la bineuse chez eux. S'ils ne l'ont pas utilisée pour réaliser des désherbages en dirigé, pour des raisons de disponibilité de l'outil, ils l'ont cependant employée pour biner l'ensemble de leurs parcelles. Cette technique pourrait donc avoir éventuellement de l'avenir sur les plateaux du Haut-Saintois..., et y faire par exemple l'objet d'une opération pilote (essais à grande échelle réalisés sur les parcelles des agriculteurs).

## **Conclusion générale**



## VII. CONCLUSION GÉNÉRALE

Le devenir de l'atrazine après son application au champ dépend de l'interaction d'un grand nombre de facteurs tributaires à la fois du climat, de la composition des sols et des actions de l'homme.

Nos travaux à l'échelle de la parcelle montrent que les teneurs en résidus d'atrazine de la solution du sol résultent de la date d'apport de la matière active, de la pluviométrie et de l'état hydrique du sol. Ainsi, les teneurs en résidus de la solution du sol sont maximales après les premières précipitations efficaces qui suivent le traitement, c'est-à-dire aux mois de juin et juillet, puis elles diminuent jusqu'aux mois d'octobre - novembre et enfin se stabilisent jusqu'au traitement de l'année suivante. Cette évolution des teneurs est probablement la conséquence d'un transfert vertical à la fois rapide, par convection au sein de la macroporosité du sol, et d'un transfert lent par diffusion au sein de la microporosité du sol.

Un tel comportement n'est cependant pas observé à l'échelle du bassin d'alimentation. En effet, le suivi sur quatre années des teneurs en résidus d'atrazine des eaux de cinq sources des plateaux du Haut-Saintois n'a pas montré de liens évidents entre l'évolution de ces teneurs et les dates d'apport de la matière active sur les bassins, la pluviométrie et la circulation de l'eau dans les sols et sous-sols des bassins d'alimentation. Cette absence de lien provient vraisemblablement des phénomènes d'immobilisation et de dégradation qui interfèrent sur le transfert de l'atrazine depuis la surface du sol jusqu'aux exutoires des nappes d'eau souterraines.

Or l'immobilisation et la dégradation de l'atrazine sont très variables dans les sols des plateaux du Haut-Saintois. La variabilité de l'immobilisation de l'atrazine semble essentiellement due à la teneur en matière organique de ces derniers, ainsi qu'à la nature de cette matière organique, et tout particulièrement ses teneurs en acides fulviques et en humines. Enfin, lorsque la teneur en matière organique diminue, les argiles semblent jouer un rôle plus important dans l'adsorption.

Le caractère extrêmement variable de l'immobilisation et de la dégradation de l'atrazine dans les sols des plateaux du Haut-Saintois rend difficilement modélisable les variations des teneurs en résidus d'atrazine des eaux de source. D'autant plus qu'il y a formation de résidus non-extractibles dans les sols, et que ces résidus sont susceptibles d'être libérés d'une manière progressive et diffuse durant plusieurs années après l'arrêt des traitements. Il est donc problématique, dans l'état actuel des connaissances, de définir l'âge des résidus retrouvés dans les eaux de sources.

Si les teneurs en résidus des eaux de sources semblent imprévisibles, il paraît cependant possible de limiter les quantités susceptibles d'être transférées en installant préférentiellement les cultures de maïs sur les sols les plus favorables à la dégradation de l'atrazine et aussi en restreignant les quantités de matières actives apportées au niveau de la parcelle.

Toutefois, il convient de rappeler que les outils (les bougies poreuses) que nous avons utilisés pour mesurer les concentrations de la solution du sol, lors des essais à l'échelle de la parcelle, n'ont permis que des évaluations ponctuelles des concentrations en résidus dans les sols. Il serait donc nécessaire de renouveler des comparaisons analogues sur des parcelles drainées de grande taille, sur différents types de sols et dans des conditions climatiques variables. Les bougies poreuses apparaissent finalement comme un outil qui, s'il n'intègre pas la variabilité totale d'une parcelle, permet cependant de réaliser un grand nombre de répétitions d'une même modalité sans pour autant nécessiter de grandes surfaces (contrairement à la parcelle drainée). Ainsi, les bougies poreuses peuvent être utilisées dans l'objectif d'une présélection de modalités d'itinéraires culturaux, qui sont susceptibles d'influer sur les concentrations de la solution du sol, avant des tests de validation en grandeur nature sur des parcelles drainés d'agriculteurs.

De façon analogue, l'immobilisation et la dégradation de l'atrazine ont été déterminées en laboratoire à l'aide de dispositifs expérimentaux modélisés dont l'intérêt et les limites sont largement discutés dans la bibliographie. Dans notre cas, ils ont essentiellement permis d'expliquer les observations de terrain (contamination des eaux souterraines par l'atrazine). Mais ces dispositifs sont relativement lourds et difficiles à mettre en œuvre pour intégrer l'ensemble de la variabilité d'un bassin d'alimentation. Les résultats obtenus permettent néanmoins de supposer que le sol superficiel serait le sol le plus susceptible de limiter les transferts d'atrazine vers les eaux souterraines, étant données ses fortes capacités de dégradation. Il faut cependant souligner que cette faible rémanence de l'atrazine dans ce sol peut se traduire par un contrôle du développement des adventices relativement limité dans le temps, ce qui pourrait être préjudiciable au rendement de la culture. Il conviendrait de confirmer ces résultats obtenus en laboratoire par des essais de terrain.

Enfin, les prélèvements d'eaux de source ont montré leurs limites par le biais de l'importante variabilité observée dans les concentrations entre deux prélèvements. Cette variabilité amène à s'interroger sur la pertinence du pas de temps choisi. Mais, il faut rappeler que si les concentrations observées actuellement sont difficiles à expliquer, il sera d'autant plus problématique d'expliquer celles obtenues avec un pas de temps plus réduit.

Toutes ces limites se traduisent par un certain nombre de questions : Compte tenu du passé des plateaux du Haut-Saintois, à quelle échéance les solutions envisagées pour réduire la contamination des eaux souterraines se traduiront-elles par une diminution du bruit de fond et des pics des teneurs en résidus d'atrazine des eaux de sources ? Quels seront les effets à long terme de ces solutions sur le développement des adventices et par voie de conséquence sur les rendements ? Les réponses à ces questions ne pourront être obtenues qu'en modifiant les pratiques agricoles sur les plateaux du Haut-Saintois et en réalisant un suivi à long terme des teneurs en résidus des eaux de source. Cependant, à ce jour, nous n'avons pas les moyens de savoir si ces modifications de pratiques seront appliquées sur les bassins. Car, même si les agriculteurs ne semblent pas hostiles à ces pratiques, rien n'a encore été fait pour les inciter à les adopter, et ils ne connaissent pas nos résultats. Une question importante à gérer est donc maintenant la communication de ces résultats.

Du fait des dépassements de la valeur seuil de  $0,1\mu\text{g/l}$  par les concentrations d'atrazine et de dé-éthyl-atrazine, l'eau provenant des cinq sources observées peut être considérée comme potable au plus un jour sur quatre. On peut donc s'attendre à des réactions de la part de la population et des gestionnaires de l'eau. Même si dans le cas des plateaux du Haut-Saintois, l'origine de la pollution est identifiée comme étant la culture du maïs et son désherbage exclusif par l'atrazine depuis plus de 30 ans, il est difficile d'établir des liens entre cette pollution et les pratiques agricoles actuelles et par voie de conséquence de délimiter des périodes à "risques" pendant lesquelles les concentrations dans les eaux de source seraient plus élevées. Par analogie, il paraît également improbable de définir le niveau de pollution d'un aquifère à partir d'un nombre restreint d'analyses.

Un tel constat doit amener, dès maintenant, à être attentif aux risques d'accumulation et de relargage diffus lors de la mise en place d'une culture associant un nombre restreint de produits phytosanitaires. Une prévention des risques implique donc l'enregistrement de l'intégralité des itinéraires techniques de toutes les parcelles cultivées.

A l'issue de ce travail, il faut reconnaître qu'il ne nous est pas possible de prévoir l'évolution des teneurs en résidus d'atrazine des eaux souterraines des plateaux du Haut-Saintois. Il serait donc utile de poursuivre des travaux à l'échelle des bassins d'alimentation, afin d'évaluer le temps nécessaire à une réduction du bruit de fond et des pics de concentration des teneurs en résidus d'atrazine des eaux de sources. Pour cela, il conviendrait en accord avec les agriculteurs de tester trois solutions, en continuant le suivi des teneurs en résidus des eaux de source. La première consisterait en l'interruption définitive des apports d'atrazine, la seconde reviendrait à remplacer les pratiques actuelles de désherbage du maïs par l'association d'un traitement dirigé du rang et d'un binage de l'inter-rang ; et la dernière impliquerait d'installer uniquement les parcelles cultivées en

maïs sur le sol superficiel. Ces tests à l'échelle des bassins d'alimentation permettraient de plus d'observer les conséquences des solutions testées sur le développement de la flore adventice et sur les rendements des cultures.

Enfin, il convient de préciser que des opérations visant à limiter les apports de matière organique sur les parcelles des plateaux du Haut-Saintois sont en cours depuis 1992. Des limitations analogues ont par ailleurs également été instaurées sur les sites faisant l'objet d'opérations "Ferti-Mieux" ou de mesures agri-environnementales. Ces modifications des apports de matière organique sont susceptibles d'entraîner des changements à la fois qualitatif et quantitatif de la matière organique des sols. Or selon la bibliographie et les résultats obtenus en laboratoire, la matière organique est l'un des principaux régulateurs du transfert de l'atrazine vers les eaux souterraines. Il convient donc de s'interroger sur les effets de ces modifications sur le transfert des résidus de produits phytosanitaires vers les nappes d'eau souterraine.

## **Références bibliographiques**





## VIII. Références bibliographiques

- Abdelhafid R, Houot S, Barriuso E, 1996, Variation de la biodégradation de l'atrazine dans un environnement pédoclimatique apparemment homogène. *XXVI Congrès du groupe français des pesticides*, Nancy 22-23 mai 1996, 134-141.
- Adams CD, Thurman EM, 1991. Formulation and transport of deethylatrazine in the soil and vadoze zone. *J. Environ. Qual.*, 20, 540-547.
- Adamski JC, Pugh AL, 1996, Occurrence of pesticides in groundwater of the Ozark plateaus province. *Water Resources Bulletin*, 32 (1), 97-105.
- Auber D, Decoin M, 1997, Marché des produits phytosanitaires : Les ventes ont augmenté en 1996 et la réglementation évolue. *Phytoma*. 497, 9-11.
- Babut M, Schiavon M, Portal JM, 1996, La parcelle drainée : Un outil pour l'évaluation du risque de pollution des eaux par les produits phytosanitaires. *GFP/GIP hydrosystèmes 22 et 23 mai 1996 Nancy*, 127-140.
- Babut M, Bombarde P, Breuzin C, Dory C, Haller M, Limaux F, 1996, Recherche de pesticides dans des captages AEP en Lorraine campagne 1992 *Agence de l'Eau Rhin Meuse* 14 p + annexes.
- Babut M, Bombarde P, Breuzin C, Dory C, Limaux F, Hartmann V, Bellot A, 1992, Recherche de pesticides dans des captages AEP en Lorraine campagne 1991 *Agence de l'Eau Rhin Meuse* 7p + annexes.
- Baer U, 1996, Comportement des pesticides dans les sols : Evaluation et simulation de la dissipation au champ. Thèse, INRA/INAPG, 155p. + annexes.
- Bailey GW, White JL, 1970, Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soil. *Res. Rev.* 32, 29-92.
- Bailey GW, White JL, Rothberg T, 1968, Adsorption of organic herbicides by montmorillonite : Role of pH and chemical character of adsorbate *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 32, 222-234.
- Baran N, 1996, Transit de l'isoproturon et de l'atrazine dans un système hydrologique karstique de la craie (Gâtinais - France) : De la station pédologique expérimentale à l'échelle du système. *Thèse Doct. Université d'Orléans*. 350 p.
- Barriuso E, Calvet R, Houot S, 1994, Field Study of the effect of sewage sludge application on atrazine behaviour in soil, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 59, 107-124.
- Barriuso E, Gaillardon P, Schiavon M, 1994, Biodisponibilité des pesticides dans le sol. *XXIV Congrès du groupe français des pesticides*, Bordeaux 18-19 mai 1994, 1-11.
- Barriuso E, Baer U, Calvet R, 1992, Dissolved organic matter and adsorption-desorption of dimefuron, atrazine and carbetamide by soils. *J. Environ. Qual.*, 21, 359-367.
- Barriuso E, Schiavon M, Andreux F, Portal JM, 1991, Localisation of atrazine non-extractable (bound) residues in soil size fractions. *Chem.*, 22(12), 1131-1140.
- Bélamie R, 1986, Les bassins versants agricoles et ruraux : outils pour la connaissance et le contrôle de la pollution par l'azote et le phosphore. Présentation des principaux résultats recueillis sur divers sites d'étude. *In Journées bassin versant*, février 1986, mission eau nitrates, 9p.
- Bernhard-Bitaud C, 1995, Modifications de la matière organique et conséquences sur l'adsorption de l'atrazine dans un sol brun de prairie mis en culture, Thèse, INPL, 197p. + annexes.

- Bernoux M, 1991, Contribution expérimentale à l'étude de la stabilité des résidus liés d'atrazine. *DEA Sciences Agronomiques, INPL Nancy*, 33 p.
- Bertin G, Schiavon M, 1989, Les résidus non extractibles de produits phytosanitaires dans les sols. *agronomie*, 9, 1-8.
- Bouly S, 1987, Syndicat des eaux de Grimonviller. Périmètres de protection des captages A.E.P. Proposition de l'hydrogéologue agréé. 10p + annexes.
- Brambilla A, Rindone B, Polesello S, Galassi S, Balestrini R, 1993, The fate of triazine pesticides in River Po water. *The science of the total Environment*, 132, 339-348.
- Brossier J, Deffontaines JP, 1990. Agriculture et Environnement. Construction d'une recherche-développement sur un système agraire soumis à des impératifs nouveaux liés à l'environnement. In Brossier J, Vissac B, Le Moigne JL, (Eds), Modélisation systémique et système agraire. Décision et organisation, séminaire du département de recherche sur les Systèmes Agraires et le Développement, Saint Maximin, 2-3 mars 1989, 243-254, Inst Nat. Rech. Agron..
- Brower WWM, Boesten JJTI, Siegers WG, 1990. Adsorption of transformation products of atrazine by soil. *Weed Research*, 30, 123-128.
- Bruckert S, Andreux F, Correa A, Ambouta CJM, Souchier B, 1978, Fractionnement des agrégats appliqué à l'analyse des complexes organo-minéraux des sols. *Note technique n°22*, Centre de Pédologie Biologique. CNRS, Nancy.
- Businelli D, 1997, Pig slurry amendment and herbicide coapplication effects on s-triazine mobility in soil : An adsorption - Desorption study, *J. Environ. Qual.*, 26, 102-108.
- Calvet R, 1995, Modelling pesticide leaching in soils ; main aspects and main difficulties. *Eur. J. Agron.* 4(4), 465-484.
- Calvet R, 1989, Adsorption of organic chemicals in soils. *Environmental health perspectives*, 83, 145-177.
- Calvet R, Lefevre-Drouet E, 1984. Quelques aspects de l'évaluation de la biodisponibilité des herbicides dans le sol. *Symposium International sur l'Ecologie Terrestre*. Les Arcs.
- Calvet R, Tercé M, Arvieu JC, 1980, Mise au point bibliographique. Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. *Ann. Agron.*, 31(1), 33-62 ; 31(2), 125-162 ; 31(3), 239-257 ; 31(4), 385-411 ; 31(4), 413-427.
- Cann C, 1995, Le transfert des triazines vers l'eau. *Colloque Qualité des deaux et produits phytosanitaires : du diagnostic à l'action Rennes 27 novembre 1995*, 107-115.
- Capriel P, Haish A, Khan SU, 1985, Distribution and nature of bound (non-extractable) residues of atrazine in a mineral soil nine years after the herbicide application. *J. Agric. Food Chem.*, 33, 567-569.
- Clay SA, Koskinen WC, 1990, Characterisation of alachlor and atrazine desorption from soils. *Weed Sci.* 38, 74-80.
- CORPEN, 1993, Programme d'action contre la pollution des eaux par les produits phytosanitaires provenant des activités agricoles. 65 p.
- Dejonckheere W, Steurbaut W, Drieghe S, Verstraeten R, Braeckman H, 1996, Pesticide residue concentrations in the Belgian total diet, 1991-1993. *Journal of AOAC international*, 79 (2), 520-528.
- Dejonckheere W, Steurbaut W, Drieghe S, Verstraeten R, Braeckman H, 1996, Monitoring of pesticide residues in fresh vegetables, fruits, and other selected food items in Belgium, 1991-1993. *Journal of AOAC international*, 79 (1), 97-110.

- Demon M, 1994, Influence des facteurs climatiques et des constituants du sol sur la dynamique de l'atrazine. *Thèse INPL*, 111p + annexes.
- Dictor MC, 1994, Caractérisation de la distribution et du comportement métabolique de la microflore indigène dans un profil de sol. *Thèse INPL*, 110p.
- Dogheim S, Mohamed EZ, Gad Alla SA, El-Saied S, Emel SY, Mohsen A, Fahmy SM, 1996, Monitoring of pesticide residues in human milk, soil, water, and food samples collected from Kafr El-Zayat Governorate. *Journal of AOAC international*, 79 (1), 111-116.
- Dousset S, 1994, Evaluation des potentialités de lessivage de la terbuthylazine et de l'atrazine dans trois sols de la région Centre. *Thèse, INPL*, 161p.
- Dupraz C, 1984, Bilans de transfert d'eau et d'éléments minéraux dans trois bassins versants comparatifs à végétation contrastée (Mont Lozère, France). *Thèse de docteur-ingénieur, Université de Géologie Appliquée Orléans*, 337p + 2 volumes d'annexes.
- Feuvrier MP, 1993, Etude de l'influence de l'activité microbienne sur le devenir des résidus liés d'atrazine. *DAA ENSAIA*, 46p.
- Garmouna M, 1996, Transfert d'herbicides (Triazines et Phénylurées) et de produits de dégradation dans le bassin versant de la Marne. *Thèse, Paris VI*, 191p.
- Gaury F, 1992, Systèmes de culture et teneurs en nitrates des eaux souterraines. *Thèse de docteur-ingénieur, Sciences Agronomiques, E.N.S.A. Rennes*, 229p + annexes.
- Giovanni R, 1996, Le bassin versant du Lie (Côtes d'Armor) Activités humaines et qualité des eaux superficielles, *INRA Rennes* 50 p.
- Girard MC, Girard CM, 1989, Télédétection appliquée : zones tempérées et intertropicales. *Masson, Paris*, 255p.
- Gish TG, Shirmohammadi A, Wienhold BJ, 1994, Field-scale mobility and persistence of commercial and starch-encapsulated atrazine and alachlor. *J. Environ. Qual.*, 23, 355-359.
- Gouverne L, 1995, l'eau demain SDAGE Rhin-Meuse, document d'information. 23 p.
- Gouy V, Gril JJ, Laillet B, Garon-Boucher C, Dubernet JF, Cann C, 1996, Etude du transfert des produits phytosanitaires sur les bassins versants et modélisation, Séminaire National Hydrosystèmes, Nancy 22-23 mai 1996, 89-103.
- Grover R, Hance RJ, 1970. Effect of ratio of soil to water on adsorption of linuron and atrazine. *Soil Science*. 109 (2), 136-138.
- Hamaker JW, Thompson JM, 1972, Adsorption. In CAJ Goring and JW Hamaker (Ed.) *Organic Chemicals in the soil environment*, 1 Marcel Dekker, New York, 49-143.
- Hascouet M, Jamet P, Landreau A, Leduc J, Soule JC, 1987, Etude de la migration des micropolluants agricoles et des nitrates en nappe alluviale. Site expérimental du domaine de Nolet (Aucamville, Tarn et Garonne). Ministère de l'Environnement, INRA, BRGM, SRAE Midi Pyrénées, Toulouse, 32p.
- Hayar S, Munier Lamy C, Chone T, Schiavon M, 1997, Physico-chemical versus microbial release of <sup>14</sup>C-atrazine bound residues from a loamy clay soil incubated in laboratory microcosms. *Chemosphere*, 34 (12), 2683-2687.
- Heddadj D, Gascuel C, Blouin JY, Cabaret MM, Desplantes G, Maquere M, 1997, Le désherbage mixte du maïs : synthèse régionale des expérimentations. *rapport INRA, ENSAR, ENSP, CA, SRPV, AGPM, CORPEP, Bretagne Eau Pure*, 48p.

- Heddadj D, 1996, Programme Bretagne Eau Pure - Opération pilote de maîtrise des transferts de surface : ruissellement et polluants associés (rapport 1996). *ENSA Rennes, laboratoire de sciences du sol*, 19p.
- Heydel L, Benoît M, Schiavon M, 1997, Estimation des apports de produits phytosanitaires à l'échelle de bassins d'alimentation. *agronomie* 17 (1), 25-33.
- Heydel L, Schiavon M, 1997, Lessivage des résidus d'atrazine sous monoculture de maïs : comparaison du désherbage en plein et de l'association binage de l'inter-rang / traitement dirigé du rang. *Congrès du Groupe Français des Pesticides Orléans mai 1997*, à paraître.
- Heydel L, Schiavon M, Benoît M, Portal JM, Babut M, 1996, Outils possibles pour l'évaluation et la maîtrise des risques - Approche agronomique : relation itinéraires culturaux et qualité de l'eau, *actes du séminaire national Hydrosystèmes - Produits phytosanitaires : processus de modélisation*, Nancy 22-23 mai 1996, 214-226.
- Houot S, Barriuso E, Bergheaud V, 1996, Variations avec leur degré d'humification de l'effet d'addition de matières organiques sur la dégradation de l'atrazine dans un sol. *5 èmes journées nationales de l'étude des sols*, Rennes, 117-118.
- Huang PM, Grover R, Mc Kercher RB, 1984, Components and particle size fractions involved in atrazine adsorption by soils. *Soil Sci.*, 138 (1), 20-24.
- Hurle K, Walker A, 1980, Persistence and its prediction. *In Interactions between Herbicides and the soil*, ed. R.J. Hance, London, England : Academic Press, 83-122.
- Hustert K, Moza PN, Pouyet B, 1991, Photocatalytic degradation of s-triazine herbicides. *Toxicol. Environ. Chem.*, 31-32, 97-102.
- Hy NG *et al.*, 1995, Dissipation and loss of atrazine and metolachlor in surface and subsurface drain water. a case study, *Water Res.*, 29 (10), 2309-2317.
- Imgraben HJ, Juncker-Schwing, 1995, Stratégie de désherbage en maïs - réduction de l'usage de matières actives et désherbage mécanique - *rapport AGPM année 1994*, 9p.
- Jacquin F, Florentin L, 1988, Atlas des sols de lorraine, ISBN : 2-86480-335-6, 113 p.
- Jacquin F, Florentin L, 1977, Possibilité de drainage dans les sols lourds lorrains - Effet tranchée dans un pélosol. *CR Académie d'Agriculture de France*, 12/10/1977, 907-914.
- Jamet P, Thoissy JC, Laredo C, 1985, Etude et modélisation de la cinétique d'adsorption des pesticides dans le sol. *Comportement et effets secondaires des pesticides dans le sol, les colloques de l'INRA*, 31, 135-146.
- Jamet P, 1979, Le comportement des produits agropharmaceutiques dans le sol. *Phytiatrie-Phytopharmacie*, 278, (2), 87-122. Johnen BG, Urech PA, 1997, Produits de protection des plantes et qualité des aliments. *Phytoma*, 498, 10-13.
- Jayachandran K, Steinheimer TR, Somasundaram L, Moorman TB, Kanwar RS, Coats JR, 1994, Occurrence of atrazine and degradates as contaminants of subsurface drainage and shallow groundwater. *J. Environ. Qual.*, 23, 311-319.
- Jobin P, Douville Y, 1993, Stratégies de régulation des adventices avec les bineuses, les houes rotatives et les cultures intercalaires dans les grandes cultures au Québec. *4eme conférence internationale IFOAM Dijon 5-9 juillet 1993*, 265-271.
- Kauark Leite LA, 1990, Réflexions sur l'utilité des modèles mathématiques dans la gestion de la pollution diffuse d'origine agricole, *Thèse Ecole Nationale des Ponts et Chaussées*, 342 p + annexes.

- Kervevan-Moreau C, 1997, Adsorption et désorption de l'atrazine, la dééthylatrazine et l'hydroxyatrazine au contact de sols, de solides d'aquifère et de constituants isolés des sols. *Thèse*, Université d'Orléans, 210 p.
- Khan SU, 1980, Pesticide in the soil environment. In : Fundamental aspects of pollution control and environmental science, 5, Elsevier, Amsterdam.
- Khan SU, 1978, Kinetics of hydrolysis of atrazine in aqueous fulvic acid solution. *Pestic. Sci.*, 9, 39-43.
- Kozel R, 1997, Atrazine dans les eaux souterraines suisses : bilan et études de cas. *XXVII Congrès du groupe français des pesticides*, Orléans 21-22 mai 1997, (à paraître).
- Kruger EL, Rice PJ, Anhalt JC, Anderson TA, Coats JR, 1997, Comparative fates of atrazine and deethylatrazine in sterile and nonsterile soils. *J. Env. Qual.*, 26, 95-101.
- Lafrance P, Banton O, Evaluation *in situ* de l'impact de pratiques culturales sur la persistance et l'exportation d'herbicides. Séminaire National Hydrosystèmes, Nancy 22-23 mai 1996, 227-235.
- Leblanc ML, Cloutier DC, Leroux GD, 1993, Evaluation des sarclages et des cultures intercalaires comme méthodes alternatives de désherbage dans le maïs grain. *4eme conférence internationale IFOAM Dijon 5-9 juillet 1993*, 279-283.
- Laird DA, Barriuso E, Dowdy RH, Koskinen WC, 1992, Adsorption of atrazine on smectites. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56, 62-67.
- Lavy TL, Roeth FW, Fenster CR, 1973, Degradation of 2,4-D and atrazine at three soil depths in the field. *J. Environ. Qual.*, 2, 132-137.
- Lichtenstein EP, Katan J, Anderegg BN, 1977, Binding of "persistent" and non "persistent" <sup>14</sup>C insecticides in an agricultural soil. *J. Agric. Food Chem.*, 25, 43-47.
- Liu Z, Clay SA, Clay DE, Harper SS, 1995, Ammonia impacts on atrazine leaching through undisturbed soils columns. *J. Env. Qual.*, 24, 1170-1173.
- Locke MA, 1992, Sorption-desorption kinetic of alachlor in surface soil from two soybean tillage systems. *J. Env. Qual.*, 21, 558-566.
- Mandelbaum RT, Allan DL, Wackett LP, 1995, Isolation and characterisation of a *Pseudomonas* sp. that mineralizes the s-triazine herbicide atrazine, *Appl. Environ. Microbiol.*, 61, april, 1451-1457.
- Mangin A, 1975, Notion de système karstique. *Spelunca*, mémoires, 8, 65-68.
- Mc Glamery MD, Slife FW, 1966, The adsorption and désorption of atrazine as affected by pH, température and concentration. *Weeds*, 14, 237-239.
- Mc Mahon PB, Chapelle FH, Jagucki ML, 1992, Atrazine mineralization potential of alluvial-aquifer sediments under aerobic conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 26, 1556-1559.
- Miller JL, Wollum AG, Weber JB, 1997, Degradation of carbon -14- atrazine and carbon -14- metolachlor in soil from four depths, *J. Env. Qual.*, 26, 633-638.
- Mirgain I, Green GA, Monteil H, 1995, Biodegradation of the herbicide atrazine in groundwater under laboratory conditions. *Environ. Technol.*, 16, 967-976.
- Morange H, Salleron JL, 1982, Etude des apports d'azote et de phosphore dans les rivières du bassin de la Moselle. Agence de l'eau Rhin-Meuse, Moulins les Metz, 111p + annexes.
- Moreau C, Mouvet C, 1997, Sorption and desorption of atrazine, deethylatrazine, hydroxyatrazine by soil and aquifer solids, *J. Env. Qual.*, 26, 416-424.

- Muhar MC, 1997, Efficacité du changement des pratiques agricoles sur la qualité des eaux potables captées. Rapport final convention Agence de l'Eau Rhin-Meuse/INRA SAD station de Mirecourt, 151p + annexes.
- Mulder TA, Doll JD, 1993, Integrated reduced herbicide use with mechanical weeding in corn (*Zea mays*), *Weed Technology*, 7, 382-389.
- My J, 1993, Les distributeurs d'eau à l'assaut de la réglementation européenne. *Phytoma*. 451, 14-15.
- Nigitz HP, Zohner A, Gibert E, 1992, Comportement du pyridate dans le sol et l'eau : Méthodes d'études et résultats. *Colloque phyt'eau: Eau - produits phytosanitaires - Usages agricoles et connexes*, Versailles 21-22 octobre 1992, 11-120.
- Ostrofsky EB, Traina SJ, Tuovinen OH, 1997, Variation in atrazine mineralization rates in relation to agricultural management practice. *J. Env. Qual.*, 26, 647-657.
- Patty L, Réal B, Gril JJ, 1996, Etude des bandes enherbées pour limiter le transfert des produits phytosanitaires par ruissellement, *Congrès du Groupe Français des Pesticides Nancy 22-23 mai 1996*, 277-281.
- Paya-Perez AB, Cortes A, Sala MN, Larsen B, 1992, Organic matter fractions controlling the sorption of atrazine in sandy soils. *Chemosphere*, 25 (6), 887-898.
- Pelizzetti E, Minero C, Carlin V, Vincenti M, Pramauro E, Dolci M, 1992, Identification of photocatalytic degradation pathways of 2-Cl-s-triazine herbicides and detection of their decomposition intermediates. *Chemosphere*. 24, 7, 891-910.
- Pelizzetti E, Maurino V, Minero C, Carlin V, Pramauro E, Zerbinati O, Tosato ML, 1990, Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides. *Environ. Sci. Technol.* 24, 10, 1559-1565.
- Perrin-Ganier C, 1995, Dispersion et transformation de l'isoproturon dans le sol et l'eau. *Thèse INPL*, Vandoeuvre-lès-Nancy, p150.
- Perrin-Ganier C, Schiavon M, Portal JM, Babut M, Breuzin C, 1994, Alteration of pesticide content in the soil solution collected by a porous cup. *Chem.*, 29 (1), 63-70.
- Perrin-Ganier C, Schiavon M, Portal JM, Breuzin C, Babut M 1993, Porous cups for pesticides monitoring in soil solution - Laboratory tests *Chem.*, 26 (12), 2231-2239.
- Pierre D, 1987, Utilisation agronomique des bassins versants : problèmes méthodologiques et exemples d'application. *Perspectives Agricoles*, 115, 171-181.
- Pleasant JM, Burt RF, Frish JC, 1994, Integrating mechanical and chemical weed management in corn (*Zea mays*), *Weed Technology*, 8, 217-223.
- Portal JM, Babut M, Schiavon M, 1992, Etat de contamination des eaux du captage de Sainte Geneviève (54) par différents produits phytosanitaires. *Colloque phyt'eau: Eau - produits phytosanitaires - Usages agricoles et connexes*, Versailles 21-22 octobre 1992, 19-24.
- Ramon S, 1987, Les nitrates, une nouvelle menace pour la nappe d'Alsace *T.S.M. - l'eau*, 82 (2), 85-89.
- Real B, Chabanel, Y, Lasserre D, Bonnefoy M, 1993, Essais de désherbage mécanique des céréales à pailles, du maïs et du pois protéagineux. *4eme conférence internationale IFOAM Dijon 5-9 juillet 1993*, 251-257.
- Regnard C, 1996, Constitution d'un observatoire de la qualité des eaux issues des systèmes de culture lorrains à partir de parcelles sélectionnées chez les agriculteurs. Mémoire de fin d'étude Institut Supérieur Agricole de Beauvais. 47p + annexes.

- Roeth FW, Lavy TL, Burnside OC, 1969, Atrazine degradation in two soil profiles. *Weed Sci.*, 17, 202-205.
- Rousse C, 1994, Approche du mode de contamination des eaux souterraines de la Seine-Maritime par les *s-triazines*. mémoire diplôme d'ingénieur du génie sanitaire, Ecole Nationale de la Santé Publique Rennes, 57p + annexes.
- Salou MC, 1992, Maîtrise de la qualité des eaux en milieu agricole. Exemple des plateaux calcaires de Vicherey et d'Aboncourt. *Diplôme d'Etudes Approfondies*, Université de Metz, INRA SAD, Mirecourt, 126 p + annexes.
- Schiavon M, 1988, Studies of the leaching of atrazine, of its chlorinated derivatives and of hydroxyatrazine from soil using  $^{14}\text{C}$ -ring-labeled compounds under outdoor conditions. *Ecotox. and Environ. Safety*, 15, 46-54.
- Schiavon M, 1988, Studies of the movement and the formation of bound residues of atrazine, of its chlorinated derivatives and of hydroxyatrazine in soil using  $^{14}\text{C}$ -ring-labeled compounds under outdoor conditions. *Ecotox. and Environ. Safety*, 15, 55-61.
- Schiavon M, 1980, Contribution à l'étude du mouvement et de la dégradation de l'atrazine dans deux sols agricoles - Interactions matière organique et herbicide. *Thèse de doctorat ès Sciences Naturelles*, Vandoeuvre-lès-Nancy, p193.
- Schiavon M, Portal J-M, Guimont H-Ph, 1996, Etude du transfert par les eaux de drainage de divers produits phytosanitaires dans trois sols de Lorraine. Campagne 1994-1995. rapport ENSAIA, CNRS, AE Rhin Meuse, 13 p.
- Schiavon M, Perrin-Ganier C, Portal JM, 1995, La pollution des eaux par les produits phytosanitaires : état et origine, *agronomie*, 15, 157-170.
- Schiavon M, Barriuso E, Portal JM, 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) l'autre à l'état de trace (le metsulfuron-méthyl) à l'aide de molécules marquées au  $^{14}\text{C}$ . *Ministère de l'environnement, SRETIE/MERE 7219 Opération 237 01 87 40131*, 75p.
- Schiavon M, Soulas G, 1983, Etude de la contamination des eaux de drainage et de la matière organique du sol par l'atrazine et ses dérivés de dégradation. Ministère de l'environnement, France, Convention n° 81398.
- Schiavon M, Jacquin F, Goussault C, 1977, Blocage de molécules s-triaziniques par la matière organique. *IAEA-SM-211/78 Vienne*, 327-332.
- Schiavon M, Jacquin F, 1973, Etude de la présence d'atrazine dans les eaux de drainage. *COLUMA Versailles* décembre 1973, 35-43.
- Schlet C, Ehlers H, 1996, Herbicide contamination of surface water in a german catchment area. *Pesticide outlook*, 11-14.
- Seconda L, 1994, Prairie et maïs : un duo écologique. *Top culture*, 41.
- Senseman S A, Lavy TL, Mattice JD, Gbur EE, Skulman BW, 1997, Trace level Pesticide detections in Arkansas Surface Waters. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 395-401.
- Seybold CA, Sweeney (MC) K, Lowery B, 1994, Atrazine adsoption in sandy soils of Wisconsin. *J. Environ. Qual.*, 23, 1291-1297.
- Singh R, Gerritse RG, Aylmore LAG, 1989, Adsorption-desorption behaviour of selected pesticides in some western Australian soils. *Aust. J. Soil Res.* 28, 227-243.
- Skipper HD, Gilmour CM, Furtick WR, 1967, Microbial versus chemical degradation of atrazine in soils. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 31, 653-656.

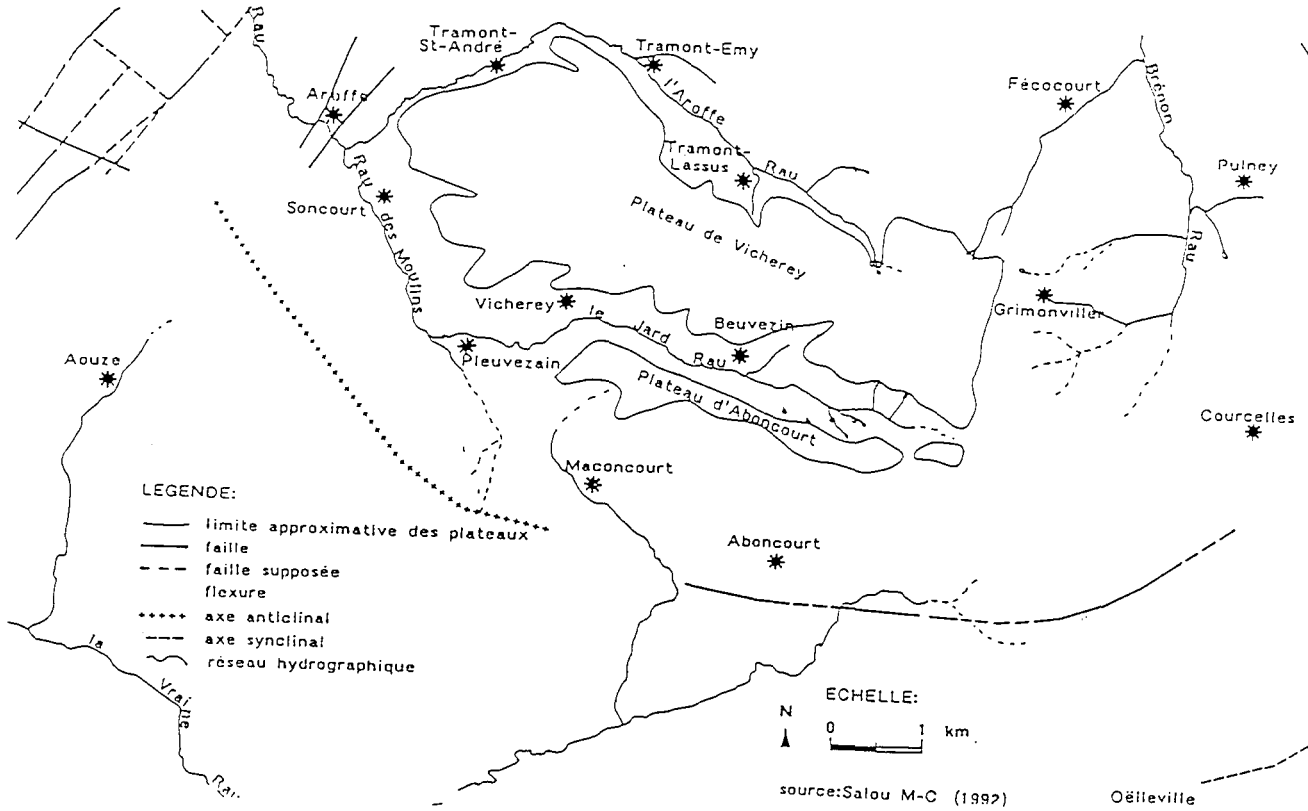


- Stevenson FJ, 1972, Organic matter reactions involving herbicides in soil. *J. Environ. Qual.*, 1(4),333-343.
- Stolpe NB, Shea PJ, 1995, Alachlor and atrazine degradation in a Nebraska soil and underlying sediments. *Soil Science*, 160 (5), 359-370.
- Sullivan JD, Felbeck J, 1968, The interaction of s-triazine herbicide with humic acids from three different soils. *Soils Sci.*, 106, 42-52.
- Tasli S, Patty L, Boetti H, Ravanel P, Vachaud G, Scharff C, Favre-Bonvin J, Kaouadji M, Tissut M, 1996, Persistence and leaching of atrazine in corn culture in the experimental site of "la Côte St André" (Isère, France). *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, (30), 203-212.
- Tasli S, Ravanel P, Tissut M, Thony JL, Garino B, 1996, Atrazine movement and dissipation in a sandy loam soil under irrigation : An immunoenzymatic study. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 56, 359-366.
- Talbert RE, Fletchall OH, 1965, The adsorption of some s-triazines in soils. *Weeds*, 13 (1), 46-52.
- Tindall JA, Vencill WK, 1995, Transport of atrazine, 2,4-D and dicamba through preferential flowpaths in an unsaturated claypan soil near centralia, Missouri. *Journal of Hydrology*, 166, 37-59.
- Vallet M, Calvet R, Chaussidon J, 1973. Remarques complémentaires sur quelques aspects physico-chimiques de l'adsorption de l'atrazine par les montmorillonites. *Proc. Eur. Weed Res. Coun. Symp. Herbicides-Soil*, Versailles, décembre 1973, 41-49.
- Villeneuve JP, Lafrance P, Banton O, Frechette P, Robert C (1988) A sensitivity analysis of adsorption and degradation parameters in the modelling of pesticide transport in soils. *J. Contaminant Hydrol.* 3, 77-96.
- Walker A, 1978, Simulation of the persistence of height soil applied herbicides. *Weed Res.*, 18 (5), 305-313.
- Weed DAJ, Kanwar RS, Stoltenberg DE, Pfeiffer RL, 1995, Dissipation and distribution of herbicides in the soil profile. *J. Environ. Qual.*, 24, 68-79.
- Werf van der HMG, 1996, Assessing the impact of pesticides on the environment. *Agriculture, Ecosystems and Environnement*, 60, 81-96.
- White AW, Barnett AP, Wright BG, Holladay JH, 1967, Atrazine losses from fallow land caused by runoff and erosion. *Environ Sci Technology*, 1, 740-744.
- Workman SR, Ward AD, Fausey NR, Nokes SE, 1995, Atrazine and alachlor dissipation rates from field experiments. *Transactions of ASAE*, 38, 5, 1421-1425.

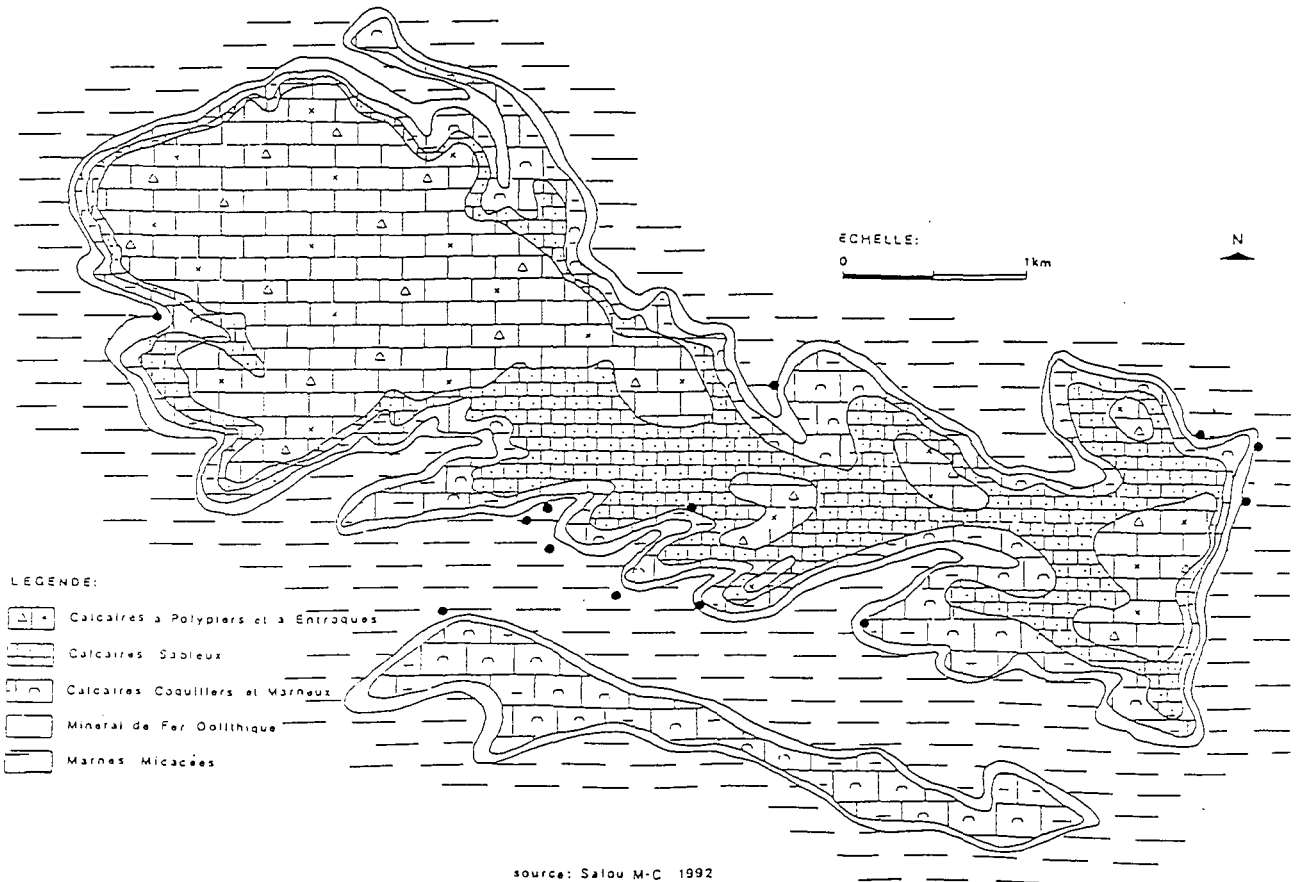
## **Annexes**



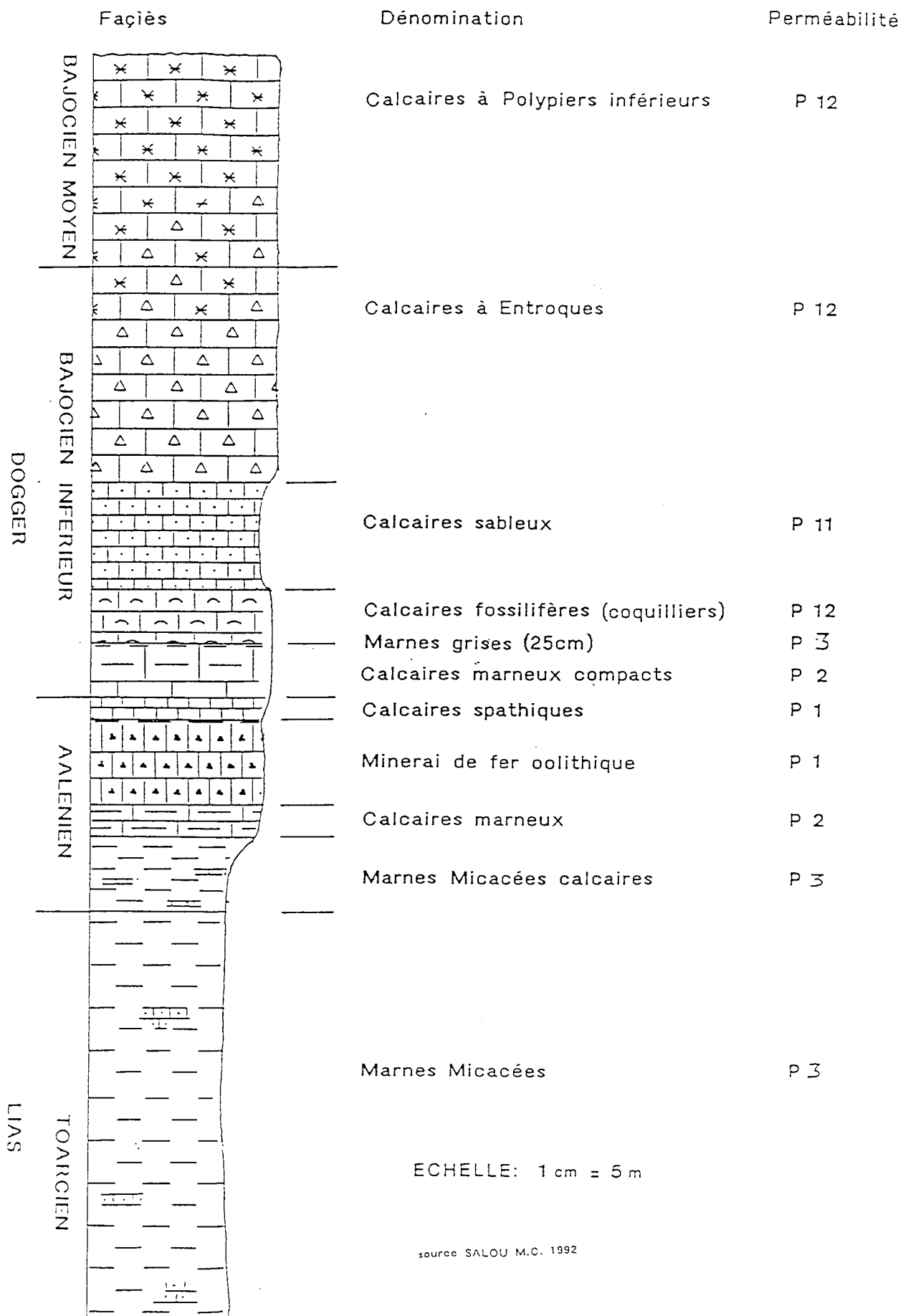
### Annexe 1 : Esquisse structurale de la région des plateaux du Haut-Saintois



### Annexe 2 : Carte géologique détaillée des plateaux du Haut-Saintois



### Annexe 3 : Echelle Lithostratigraphique



ECHELLE: 1 cm = 5 m

source SALOU M.C. 1992

## Annexe 4 : Les sols des plateaux du Haut Saintois

Les objectifs de ce travail étaient tout d'abord de caractériser les principaux types de sol rencontrés sur les bassins n° 1,7 et 8 puis de cartographier ces unités de sol.

La prospection s'est déroulée au cours de l'hiver 1995/1996. Les sondages ont été réalisés à raison d'une observation par hectare sauf dans les zones aux sols caillouteux superficiels où la prospection a été plus légère. Au total 235 observations ont été réalisées. Ces sondages ont permis par la suite la délimitation de zones pédologiques homogènes.

### Les sols

Une dizaine d'unités cartographiques ont été distinguées en se basant sur les principaux critères suivants : ( texture, charge en éléments grossiers, réaction calcaire, profondeur, nature du substrat, phénomènes d'hydromorphie et position dans le paysage).

**Les unités cartographiques 1 à 7** couvrent sur les plateaux, les surfaces situées en amont des sources. Les critères de discrimination entre les sols sont essentiellement la texture et la profondeur. En fait il existe un véritable continuum entre les sols argileux très caillouteux, calcaires superficiels (unité 1) et les sols sablo-argileux profonds, acides (unités 5, 6, 7).

**L'unité 8** concerne les pentes de bordure de plateau où affleurent argiles et marnes. Ces formations servent de plancher pour la nappe. Les sols développés sur ce substrat peu perméable, quelquefois recouverts de colluvions ou éboulis, sont généralement argileux et affectés par l'hydromorphie.

Quant aux **unités 9 et 10**, elles correspondent à des zones hydromorphes situées en tête de talweg ou fond de vallon à l'aval des sources.

### Unité 1

sol à texture équilibrée, peu épais (20-40 cm), caillouteux (25 à 45% d'éléments grossiers en surface), faiblement calcaires : **Rendosols brunifiés**

**Profil type : P1 commune de Beuvezin X= 869.175 Y= 2.380.750 altitude 465 m, mode d'occupation : culture (orge)**

**0-23 cm** : horizon cultivé L. Texture équilibrée. Eléments grossiers abondants (40%). Structure grumeleuse. Nombreuses racines « foisonnantes ». Teinte brun rougeâtre foncé (5YR3/4). Réaction calcaire.

**23-50cm** : horizon A/Sca. Texture équilibrée (sal). Eléments grossiers très abondants (60%). Structure grumeleuse. Racines abondantes dans la terre fine et tapissant les cailloux. Teinte brun rougeâtre (5YR4/6). Réaction calcaire forte dans la terre fine.

**50-60cm** : horizon Sca. Texture sablo-argilo-limoneuse. Eléments grossiers très abondants (80%). Terre fine entre les cailloux calcaires très friable et bien explorée par les racines.

> **60 cm** : roche calcaire

### Résultats analytiques

Prof. (cm)	granulométrie %						MO %	C %	N total %	C/N %	pH		calcaire %	
	A	LF	LG	SF	SG	TF					H2O	KCl	total	actif
0-20	37,6	14,7	6,6	20,6	20,6	20,5	3,61	2,1	0,23	9,0	7,8		0,9	

Prof.	complexe absorbant (m.é./100g)						S/T	P2O5	Fer		Al	
	(cm)	Ca	Mg	K	Na	S			T	% <sub>c</sub>	% <sub>c</sub>	total
0-20		27,4	1,06	0,810	0,058	>T	21,2	Sat.	0,285			

### Variantes :

A l'intérieur de l'unité cartographique 1, nous avons observé un certain nombre d'hétérogénéité difficilement cartographiables. Il existe des passages très caillouteux (>45% d'éléments grossiers de différentes tailles), à texture équilibrée, voire assez grossière (sal). A l'inverse certaines zones sont plus argileuses et assurent la transition avec l'unité cartographique 2. La Terra fusca est peu mélangée aux éléments grossiers souvent de grande taille et peu altérés. Le profil suivant est représentatif de cette variante.

### Profil P3 commune de Soncourt X= 865.460 Y= 2.383.200 altitude 415m, mode d'occupation : culture (blé d'hiver)

**0-25cm** : horizon cultivé L. Texture argileuse. Eléments grossiers calcaires assez abondants (27%) et de grande taille (>20 cm de diamètre). Structure à grumeaux anguleux (tendance polyédrique). Teinte brun rouge vif (5YR5/6). Réaction très faiblement calcaire dans la terre fine.

**25-50 cm** : horizon A/Sca. Texture équilibrée (AIS), avec de nombreux éléments. Structure polyédrique. Teinte brun rouge vif (5YR5/6). Réaction calcaire faible.

### Résultats analytiques

Prof.	granulométrie %						MO	C	N total	C/N	pH		calcaire %	
	(cm)	A	LF	LG	SF	SG					TF	%	%	%
0-20	51,4	17,7	7,9	21,3	1,7	70	3,08	1,79	0,21	8,4	7,7		0,7	

Prof.	complexe absorbant (m.é./100g)						S/T	P2O5	Fer		Al	
	(cm)	Ca	Mg	K	Na	S			T	% <sub>c</sub>	% <sub>c</sub>	total
0-20	29,2	1,26	0,044	0,068	>T	25,7	Sat.	0,037				

## Unité 2

Sols à texture argilo-limoneuse, peu à moyennement épais (40 à 60 cm), non ou peu caillouteux, non calcaires : **Calcisols**

Elle couvre des surfaces assez restreintes. Elle diffère de l'unité 1 par le fait que l'argile de décarbonatation (Terra fusca) n'a pas subi une recarbonatation :

- couche de Terra fusca, brun rougeâtre, plus épaisse au dessus de la roche calcaire avec pour conséquence une absence d'éléments grossiers calcaires dans l'horizon cultivé.
- pas de mélange entre les éléments grossiers d'altération du calcaire sous-jacent et la terre fine du fait d'une occupation forestière du sol.

### Unité 3

Sols à texture sablo-argileuse à argilo-sableuse, peu à moyennement épais (40 à 60 cm), peu caillouteux (<25%), non ou peu calcaires sur calcaires sableux : **Calcosols à calcisols**

**Profil type : P2 commune de Beuvezin X= 867.400 Y= 2.381.490 altitude 435 m, mode d'occupation : culture (maïs ensilage).**

**0-25cm :** horizon cultivé LA. Texture sablo-argileuse. Quelques éléments grossiers calcaires ou gréseux (<5%). Structure faiblement grumeleuse à particulaire (très friable). Teinte brun beige (7.5YR5/4). Absence de réaction calcaire.

**25-60cm :** horizon S. Texture sablo-argileuse. Quelques éléments grossiers calcaires ou gréseux de taille décimétrique. Structure à tendance particulaire. Galeries de vers de terre nombreuses dont les parois sont tapissées de matériaux plus humifères. Teinte brun ocre (7.5YR5/6). Absence de réaction calcaire.

**60-100 cm :** horizon C. Éléments grossiers abondants (50%), de grande taille, essentiellement calcaires, enrobés d'une matrice sableuse ocre (7.5YR5/6).

#### Résultats analytiques

Prof. (cm)	granulométrie %						MO %	C %	N total %	C/N %	pH		calcaire %	
	A	LF	LG	SF	SG	TF					H2O	KCl	total	actif
0-20	16,4	5,0	4,2	73,5	0,9	>95	1,93	1,12	0,12	9,3	7,2		0,1	
27-60	21,7	5,1	3,1	69,2	0,9	>95	0,78	0,45	0,06	7,3	7,7		1	

Prof. (cm)	complexe absorbant (m.é./100g)						S/T ‰	P2O5 ‰	Fer ‰		Al ‰	
	Ca	Mg	K	Na	S	T			total	libre	total	libre
0-20	9,6	0,54	0,028	0,042	>T	8,6	Sat.	0,476				
27-60	21,9	0,94	0,032	0,048	>T	8,2	Sat.	0,242				

### Unité 4

Sols à texture sablo-argileuse à argilo-sableuse, moyennement épais (60 cm à 1 m), non ou peu calcaires sur calcaires sableux : **Brunisols à calcisols**

Cette unité diffère de l'unité 3 par une plus grande épaisseur du sol au dessus du substrat. Le profil P8 décrit, correspond à un mélange de matériau sablo- limoneux et argileux (Terra fusca) au dessus de la roche calcaire.

**Profil type : P8 commune de Grimonviller X= 871.625 Y= 2.382.650 altitude 475 m, mode d'occupation : culture (labour).**

**0-20cm :** horizon cultivé LA. Texture argilo-sableuse. Structure faiblement grumeleuse. Teinte brune (7.5YR4/6). Absence de réaction calcaire.

**20-40cm :** horizon A/S. Texture argilo-sableuse. Structure à petits polyèdres. Teinte brun rougeâtre brillant (5YR5/6). Absence de réaction calcaire.



> **140 cm** : horizon C2. Blocs et cailloux calcaires juxtaposés avec joints sableux. Absence de réaction calcaire.

### Résultats analytiques

Prof. (cm)	granulométrie %						MO %	C %	N total %	C/N %	pH		calcaire %	
	A	LF	LG	SF	SG	TF					H2O	KCl	total	actif
0-20	20,6	14,9	10,0	52,9	1,6	100	2,0	1,16	0,13	9,0	5,7		0	
27-55	28,5	15,1	8,9	46,6	0,9	100	0,72	0,42	0,07	6,4	5,8		0	
60-80	27,4	9,2	5,9	56,5	1,0	100	0,43	0,25	0,05	5,2	5,2		0	

Prof. (cm)	complexe absorbant (m.é./100g)						S/T ‰	P2O5 ‰	Fer ‰		Al ‰	
	Ca	Mg	K	Na	S	T			total	libre	total	libre
0-20	6,0	0,43	0,43	0,032	6,5	9,8	66,5	0,068				
27-55	7,4	0,60	0,60	0,040	8,1	10,9	74,5	0,017				
60-80	6,4	0,89	0,036	0,036	7,4	12,0	61,5	0,013				

## Unité 7

Sols à texture limono-argilo-sableuse, devenant argileux et légèrement hydromorphes avec la profondeur, sur minces lits argileux ou marneux, reposant sur calcaires, épais (>1 m), non calcaires : **Brunisols luviques, légèrement rédoxiques.**

Cette unité concerne de petites surfaces sur les plateaux où, à la faveur de légères pentes, affleurent des bancs marneux ou argileux de faible puissance.

**Profil type : P5 commune de Beuvezin X= 870.540 Y= 2.382.775 altitude 470 m, mode d'occupation : culture (blé d'hiver).**

**0-25 cm** : horizon cultivé LA. Texture sablo-argileuse. Structure grumeleuse et polyédrique localement. Racines très abondantes. Vers de terre. Teinte brune (10YR4/4). Absence de réaction calcaire.

**25-35 cm** : horizon E. Texture argilo-sableuse. Horizon assez compact à structure peu différenciée. Racines abondantes. Teinte brune (10YR4/6). Absence de réaction calcaire.

**35-70 cm** : horizon Btg1. Texture argileuse. Structure à gros prismes. Enracinement abondant entre les unités structurales. Teinte brun jaunâtre (10YR5/6). Absence de réaction calcaire. Traces d'oxydoréduction (10%).

**70-92 cm** : horizon Btg2. Structure à petits prismes irrégulièrement développés. Diminution de la densité racinaire. Teinte brun jaune (10YR5/6), avec de nombreuses plages d'oxydoréduction, de teinte rouille, gris clair et noirâtre. Absence de réaction calcaire.

**92-120 cm** : horizon BTg/C. Texture argileuse. Structure fondue. Racines encore présentes. Teinte grisâtre (10YR5/2). Traces d'oxydoréduction (20%). Absence de réaction calcaire.

> **120 cm** : horizon C. Marnes grises (10YR5/2), litées mêlées à quelques cailloux calcaires. Quelques traces rares de racines. Tâches rouille (10%).

### Résultats analytiques

Prof. (cm)	granulométrie %						MO %	C %	N total %	C/N %	pH		calcaire %	
	A	LF	LG	SF	SG	TF					H2O	KCl	total	actif
0-20	19,6	11,6	11,7	55,8	1,3	100	2,01	1,17	0,12	9,4	6,5		0	
35-60	45,7	11,7	10,1	31,8	0,7	100	0,86	0,5	0,07	6,9	6,6		0	
60-80	49,0	17,8	16,1	16,5	0,5	100	0,64	0,37	0,05	7,9	7,2		0	

Prof. (cm)	complexe absorbant (m.é./100g)						S/T %	P2O5 %	Fer ‰		Al ‰	
	Ca	Mg	K	Na	S	T			total	libre	total	libre
0-20	8,7	0,82	0,027	0,045	9,8	10,6	92,5	0,265				
35-60	23,1	1,74	0,076	0,163	>T	23,3	Sat.	0,013				
60-80	27,5	1,07	0,083	0,126	>T	23,9	Sat.	0,008				

### Unité 8

Sols à texture argilo-limoneuse à argileuse, moyennement épais (27 à 80 cm), faiblement calcaires, à engorgement par imbibition, sur marnes ou argiles peu perméables : **Calcosols à calcisols vertiques, légèrement rédoxiques.**

**Profil type : P4 commune de Pleuvezain X= 865.550 Y= 2.382.325 altitude 395 m, mode d'occupation : prairie permanente.**

**0-20 cm** : horizon A. Horizon argileux, assez humifère. Structure à grumeaux angulaires. Chevelu racinaire très dense. Teinte brun grisâtre foncé (2.5YR5/3). Quelques taches rouille. Réaction calcaire nette.

**20-60 cm** : horizon S(Sp). Texture argileuse. Structure prismatique avec caractères vertiques. Teinte brun grisâtre foncé (2.5YR5/3). Quelques taches rouille. Réaction calcaire nette.

> **60 cm** : horizon M. Marnes brun grisâtres (2.5YR5/3), peu perméables. Quelques traces d'oxydoréduction.

### Résultats analytiques

Prof. (cm)	granulométrie %						MO %	C %	N total %	C/N %	pH		calcaire %	
	A	LF	LG	SF	SG	TF					H2O	KCl	total	actif
0-20	51,2	28,1	11,2	7,5	2,0	100	8,19	4,76	0,42	11,2	7,7		5,3	2,1
20-60	53,6	33,0	9,2	2,0	2,2	100	1,22	0,71	0,08	8,4	8,3		9,0	3,6
60-100	55,8	35,0	7,6	0,8	0,8	100	0,74	0,43	0,05	8,3	8,3		5,7	3,1

Prof. (cm)	complexe absorbant (m.é./100g)						S/T ‰	P2O5 ‰	Fer ‰		Al ‰	
	Ca	Mg	K	Na	S	T			total	libre	total	libre
0-20	53,2	0,67	0,072	0,110	>T	24,6	Sat.	0,176				
20-60	49,9	0,83	0,072	0,110	>T	16,6	Sat.	0,017				
60-100	49,2	1,46	0,100	0,152	>T	16,1	Sat.	0,021				

### Variantes :

Là où il y a présence d'éboulis calcaires sur les marnes (partie haute des coteaux notamment), les sols peuvent être plus profonds, mieux drainés et moins argileux. Ces zones, à plus faible pente, sont souvent mises en culture.

### Unité 9 et 10

Elles sont situées à l'aval des sources ; de ce fait, compte tenu de l'objectif de l'étude, elles n'ont pas fait l'objet d'investigations importantes. Les observations réalisées lors de la prospection systématique à la tarière ont permis de distinguer ces deux unités.

- **L'unité 9**, située en tête de talweg, regroupe des sols d'apports colluviaux à texture assez équilibrée (limono-argilo-sableuse), reposant sur argile limoneuse ou sur marnes. Les critères d'hydromorphie sont uniquement présents à la base des profils.
- **L'unité 10**, située en fond de vallon, correspond à des sols alluvio-colluviaux, hydromorphes, à nappe permanente, occupés par des prairies humides.

### Discussions et conclusions

Les sols observés sont répartis selon trois grands ensembles géomorphologiques :

- les sols de plateau
- les sols de pente
- les sols de fond de vallon

Seul le premier ensemble (unité 1 à 7), situé en amont des sources, est considéré ici.

Les sols caillouteux superficiels (unité 1) occupent environ un tiers de la surface et sont situés essentiellement en bordure de plateau. Ils sont dominants sur le plateau étroit (bassin n°8) où affleurent les calcaires coquilliers. Ces sols, légèrement calcaires, à texture équilibrée, sont bien structurés, très perméables, sains et bien drainés. Ces caractéristiques permettent même après un épisode pluvieux une pénétration au champ et un travail du sol, ce qui explique leur mise en culture fréquente. Cependant compte tenu du manque de profondeur et de l'importance de la charge caillouteuse, le volume de terre fine disponible pour les racines des plantes est faible. Ces sols présentent donc une faible réserve en eau utile (27 à 50 mm) et une grande sensibilité au lessivage des éléments solubles.

Certaines variantes de ce sol type, plus argileuse et moins calcaires, sont observées ponctuellement, en particulier sur les calcaires les moins altérables : calcaires à polypiers (partie nord du bassin n°1). Ces sols présentent des caractéristiques hydrodynamiques voisines du sol type (1), mais sont cependant plus difficiles à travailler.

A l'opposé « les céons » (dénomination locale), sols profonds sablo-argileux (unité 5 et 6), vraisemblablement développés à partir des calcaires gréseux du Bajocien inférieur, se trouvent au centre des plateaux, là où l'érosion a été la moins intense. Ce sont des sols acides à texture déséquilibrée, la fraction 50-200  $\mu\text{m}$  (sables fins) est dominante et peut dépasser 75%. De ce fait, ces sols sont faciles à travailler et propices aux développements de cultures telles que pommes de terre, carottes, asperges, ... Mais leur structure est assez fragile, ainsi qu'en témoignent les phénomènes de battance ou les figures d'érosion (rigoles, zones d'accumulation) observées dans les endroits de faible déclivité. Il en résulte pour ce matériau une difficulté à retenir l'eau et les éléments minéraux. Néanmoins, ces types de sol jouent un rôle tampon non négligeables du fait du grand volume de terre disponible pour les racines de plantes. En grande culture, les profils observés montrent que l'enracinement est important jusqu'à une profondeur de 1,20 mètre.

Les unités 3 et 4 (« faux céons ») sont d'autant plus sensibles au lessivage que l'épaisseur du matériau sablo-argileux est plus faible au dessus de la roche calcaire.

Enfin pour l'unité 7, observée sporadiquement en position de légère pente, les phénomènes de circulation d'eau sont plus complexes. Les sols reposent sur des matériaux aux caractéristiques variées, favorisant stagnation et circulations latérales préférentielles des eaux.

## **Annexe 5 : Perception des pratiques de traitement phytosanitaire du maïs et de leurs possibilités d'évolution par les agriculteurs exploitant les plateaux du Haut-Saintois**

### **Grille de suivi d'entretien**

#### **Les pratiques parcelle par parcelle**

Produits utilisés, doses, dates d'apport pour toutes les parcelles en exploitation sur le plateau.

#### **Quelques précisions sur le traitement phytosanitaire du maïs**

	<b>Depuis quand ?</b>	<b>Avant ?</b>	<b>Avis/efficacité</b>	<b>Pourquoi ?</b>
<b>Les produits</b>				
<b>Les doses</b>				
<b>Les dates de passage</b>				
<b>Le matériel (*)</b>				

- (\*) Propriété, description, entretien, problèmes ?
- Qui fournit ?
- Qui conseille ?
- Idem sur toutes parcelles ? Pour quelles raisons ?

#### **Et chez les autres ?**

- Qui pratique différemment de vous ?
- Comment pratique-t-il ?
- Savez-vous pourquoi ?
- En avez-vous discuté avec lui ? Avec un autre ?
- Quels sont les points sujets à discussions ?

#### **Le maïs, le système d'exploitation et l'environnement**

- Que pensez vous des conséquences du traitement phytosanitaire du maïs sur la qualité de l'eau, l'environnement en général ?
- La concentration d'atrazine dans l'eau est supérieure aux normes autorisées. Quelles sont vos réactions ?
- Comment pensez-vous que ce problème doit être traité ? Va être traité ?

#### **Evolutions possibles, des pratiques, des systèmes.**

- Pensez-vous qu'il faille faire évoluer les pratiques ? Comment ?
- Pensez-vous qu'il faille faire évoluer les systèmes d'exploitation ? Comment ?
- Avis sur l'association du binage et des traitements chimiques

## **Liste des tableaux**



## X. Liste des tableaux

### Partie II

Tableau II-1: Evolution du pourcentage de la surface agricole utile cultivée en maïs selon quatre méthodes : l'observation directe, les photographies aériennes, les données du Recensement Général Agricole et les données ajustées du Recensement Général Agricole (les valeurs sont données en pourcentage de la surface agricole utile de la zone étudiée).	13
Tableau II-2: Programmes de traitements conseillés en 1995 sur le maïs et matières actives employées la même année ( <i>les numéros indiquent des programmes de traitement différents</i> ).	15
Tableau II-3 : Inventaire des matières actives utilisées à plus de 20 kg sur les parcelles en maïs de l'ensemble de la Surface Agricole Utile.	16
Tableau II-4 : Critères de choix des bassins à étudier.	23
Tableau II-5 : Données climatiques de la station météorologique INRA de Mirecourt (Altitude : 290 m - Long : -6,81G - Lat. : 53,67G)	25

### Partie III

Tableau III-1 : Demi-vie de l'atrazine observée pour différentes conditions d'expérimentation	45
---	----

### Partie IV

Tableau IV-1 : Caractéristiques physico-chimiques des neuf échantillons de sol retenus.	56
Tableau IV-2 : Cinétique d'adsorption de l'atrazine. Paramètres d'ajustement du modèle hyperbolique $Q_{ads} = Q_{max} \cdot t / (k+t)$ avec $Q_{ads}$ , quantité adsorbée en $\mu\text{g/g}$ de sol ; $Q_{max}$ , quantité maximale adsorbée en $\mu\text{g/g}$ de sol ; $t$ , temps en heure ; $k$ , constante ; $r^2$ , coefficient de corrélation	59
Tableau IV-3 : Cinétique d'adsorption de l'atrazine. Paramètres d'ajustement du modèle à deux compartiments $Q_{ads} = a.Q_0.(1-e^{-bt})$ avec $Q_0$ , quantité adsorbée à $t = 0$ en $\mu\text{g/g}$ de sol ; $t_e$ , temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, c'est-à-dire tel que $Q_{ads} = Q_{max}$ ; $Q_{max}$ , quantité maximale adsorbée ; $\%_{ads}$ , proportion adsorbée = $100.(Q_{max}.M)/C_i.V$ avec $M$ masse de sol et $V$ volume de solution ; $a$ et $b$ , constante, $r^2$ , coefficient de corrélation.	60
Tableau IV-4 : Isothermes d'adsorption de l'atrazine. Paramètres d'ajustement du modèle de Freundlich ( $Q_{ads} = K_f.C_e^{n_f}$ ) et valeurs correspondantes de $K_{oc} = 100.K_f/CO$ , où $Q_{ads}$ représente la concentration adsorbée sur le solide, $C_e$ est la concentration à l'équilibre, $K_f$ et $n_f$ sont les constantes empiriques de Freundlich, et $CO$ la teneur en carbone organique du sol.	63
Tableau IV-5 : Isothermes d'adsorption de l'atrazine sur l'intégralité du profil du sol profond, réalisées sur une plus large gamme de concentrations. Paramètres d'ajustement du modèle de Freundlich ( $Q_{ads} = K_f.C_e^{n_f}$ ) et valeurs correspondantes de $K_{oc} = 100.K_f/CO$ , où $Q_{ads}$ représente la concentration adsorbée sur le solide, $C_e$ est la concentration à l'équilibre, $K_f$ et $n_f$ sont les constantes empiriques de Freundlich, et $CO$ la teneur en carbone organique du sol.	63



- Tableau IV-6 : Isothermes de désorption de l'atrazine. Paramètres d'ajustement du modèle de Freundlich modifié :  $Q_{ads} = Q_{ads0} - K_{fd} \cdot (C_e - C_e)^{n_{fd}}$  où  $Q_{ads}$  représente la concentration adsorbée sur le solide à l'instant  $t$  ;  $Q_{ads0}$ , la concentration adsorbée sur le solide lorsque débute la désorption ;  $C_e$ , la concentration à l'équilibre ;  $C_{e0}$ , la concentration lorsque débute la désorption ;  $K_{fd}$  et  $n_{fd}$ , les constantes empiriques de Freundlich. 65
- Tableau IV-7 : Composition minéralogique de la fraction argileuse. 69
- Tableau IV-8 : Distribution du carbone organique dans les différents compartiments de la matière organique. (Les valeurs sont données avec une incertitude de  $\pm 5\%$ .) 69
- Tableau IV-9 : Contribution des facteurs à l'inertie totale 69
- Tableau IV-10 : Coefficients des variables dans les trois premiers vecteurs propres avec  $K_f$ , capacité d'adsorption ;  $n_f$ , intensité de l'adsorption ;  $K_{fd15}$ , capacité de désorption pour une concentration initiale adsorbée élevée ;  $Q_{nd15}$ , quantité non désorbée pour une concentration initiale élevée ;  $K_{fd1}$ , capacité de désorption pour une concentration initiale adsorbée faible ;  $Q_{nd1}$ , quantité non désorbée pour une concentration initiale faible ;  $Q_m20$ , quantité maximale adsorbée pour une concentration initiale de 20mg/l ;  $\%_{ads20}$ , proportion d'atrazine adsorbée pour une concentration initiale de 20mg/l ;  $Q_m1$ , quantité maximale adsorbée pour une concentration initiale de 1mg/l ;  $\%_{ads1}$ , proportion d'atrazine adsorbée pour une concentration initiale de 1mg/l 70
- Tableau IV-11 : Corrélations entre les paramètres de l'adsorption et la composition des sols (seules les valeurs supérieures à 0,56 sont données) avec  $K_f$ , capacité d'adsorption ;  $n_f$ , intensité de l'adsorption ;  $K_{fd15}$ , capacité de désorption pour une concentration initiale adsorbée élevée ;  $Q_{nd15}$ , quantité non désorbée pour une concentration initiale élevée ;  $K_{fd1}$ , capacité de désorption pour une concentration initiale adsorbée faible ;  $Q_{nd1}$ , quantité non désorbée pour une concentration initiale faible ;  $Q_m20$ , quantité maximale adsorbée pour une concentration initiale de 20mg/l ;  $\%_{ads20}$ , proportion d'atrazine adsorbée pour une concentration initiale de 20mg/l ;  $Q_m1$ , quantité maximale adsorbée pour une concentration initiale de 1mg/l ;  $\%_{ads1}$ , proportion d'atrazine adsorbée pour une concentration initiale de 1mg/l. 71
- Tableau IV-12 : Contribution des facteurs à l'inertie totale 73
- Tableau IV-13 : Coefficients des variables dans les trois premiers vecteurs propres avec  $K_f$ , capacité d'adsorption ;  $n_f$  : intensité de l'adsorption ;  $K_{fd15}$ , capacité de désorption pour une concentration initiale adsorbée élevée ;  $Q_{nd15}$ , quantité non désorbée pour une concentration initiale élevée ;  $K_{fd1}$ , capacité de désorption pour une concentration initiale adsorbée faible ;  $Q_{nd1}$ , quantité non désorbée pour une concentration initiale faible ;  $Q_m20$ , quantité maximale adsorbée pour une concentration initiale de 20mg/l ;  $\%_{ads20}$ , proportion d'atrazine adsorbée pour une concentration initiale de 20mg/l ;  $Q_m1$ , quantité maximale adsorbée pour une concentration initiale de 1mg/l ;  $\%_{ads1}$ , proportion d'atrazine adsorbée pour une concentration initiale de 1mg/l. 73
- Tableau IV-14 : Corrélations entre les paramètres de l'adsorption et la composition minéralogique et organique des sols avec  $K_f$ , capacité d'adsorption ;  $n_f$  : intensité de l'adsorption ;  $K_{fd15}$ , capacité de désorption pour une concentration initiale adsorbée élevée ;  $Q_{nd15}$ , quantité non désorbée pour une concentration initiale élevée ;  $K_{fd1}$ , capacité de désorption pour une concentration initiale adsorbée faible ;  $Q_{nd1}$ , quantité non désorbée pour une concentration initiale faible ;  $Q_m20$ , quantité maximale adsorbée pour une concentration initiale de 20mg/l ;  $\%_{ads20}$ , proportion d'atrazine adsorbée pour une concentration initiale de 20mg/l ;  $Q_m1$ , quantité maximale adsorbée pour une concentration initiale de 1mg/l ;  $\%_{ads1}$ , proportion d'atrazine adsorbée pour une concentration initiale de 1mg/l. 74
- Tableau IV-15 : Demi-vie extrapolée par un modèle exponentiel ( $Q = a \cdot e^{-bx}$ ) en fonction de l'atrazine dosée par HPLC dans les extraits, ou de la radioactivité extraite. 91

## Partie V

Tableau V-1: Coefficients des variables les plus significativement représentées et contribution des axes à l'inertie totale. (*Seuls les axes impliquant les exportations de résidus sont indiqués, les variables en gras sont représentées à plus de 75% par l'axe, les autres entre 50 et 75%.*) 107

Tableau V-2 : Moyennes annuelles des concentrations en atrazine et dé-éthyl-atrazine (en µg/l) des eaux des 5 sources étudiées. 108

## Partie VI

Tableau VI-1 : Caractéristiques physico-chimiques du sol (Parcelle : "Ravenel") 114

Tableau -VI-2 : Opérations menées sur les trois types de parcelle au cours des trois années de suivi. 115

Tableau VI-3 : Barème des coûts 118

Tableau VI-4 : Concentration moyenne en résidus d'atrazine des échantillons d'eau prélevés par des bougies poreuses, placées sur des rangs, à 40 et 80 cm de profondeur selon la technique de désherbage sur les trois années de l'essai. *Les valeurs suivies d'une même lettre ne sont pas significativement différentes à 5% (test de Newman-Keuls).* 121

Tableau VI-5: Concentration moyenne en résidus d'atrazine des échantillons d'eau prélevés par des bougies poreuses placées sur le rang ou dans l'inter-rang selon la technique de désherbage au cours des deux dernières années de l'essai. *Les valeurs suivies d'une même lettre ne sont pas significativement différentes à 5% (test de Newman-Keuls).* 122

Tableau VI-6 : Rendements observés sur les parcelles désherbées en plein, en dirigé ou par binage. *Les valeurs suivies d'une même lettre ne sont pas significativement différentes à 5% (test de Newman-Keuls).* 123

Tableau VI-7 : Evolution moyenne de la flore adventice au cours des trois années sur les parcelles témoins 124

Tableau VI-8 : Pourcentage moyen de recouvrement du rang, de l'inter-rang et de la parcelle par les adventices selon les années et la technique de désherbage. *Les valeurs suivies d'une même lettre ne sont pas significativement différentes à 5% (test de Newman-Keuls).* 127

Tableau VI-9 : Pourcentages moyens de recouvrement du rang, de l'inter-rang (IR) et de la parcelle (P) par les adventices selon les périodes d'observation et la technique de désherbage, calculés sur la durée totale de l'essai. *Les valeurs suivies d'une même lettre ne sont pas significativement différentes à 5% (test de Newman-Keuls).* 128

Tableau VI-10 : Charges estimées pour les trois techniques de désherbage. 129



## Liste des figures



## XI. Liste des figures

### Partie II

- Figure II-1: Cumul des quantités d'atrazine et de pyridate appliquées de 1970 à 1996. 17
- Figure II-2 : Quantités d'atrazine et de pyridate appliquées annuellement sur les surfaces en maïs des plateaux du Haut-Saintois de 1970 à 1996. 18
- Figure II-3 : Carte Stéréoscopique du Sud Lorrain (d'après Salou, 1992) 19
- Figure II-4 : Les bassins hydrogéologiques des plateaux du Haut-Saintois (*sur fond de parcellaire agricole*). 21
- Figure II-5: Carte des sols des bassins 1, 7 et 8 (1 : Rendosols brunifiés ; 2 : Calcisols ; 3 : Calcosols à calcisols ; 4 : Brunisols à calcisols ; 5 : Brunisols ; 6 : Brunisols ; 7 : Brunisols luviques, légèrement redoxiques ; 8 : Calcosols à calcisols vertiques, légèrement redoxiques ; 9 : Colluviosols rédoxiques ; 10 : Fluviosols colluviaux à horizon rédoxique de profondeur). 23

### Partie IV

- Figure IV-1 : Isothermes d'adsorption de l'atrazine sur l'horizon 0-25 du sol (s) superficiel, 0-25 et 25-60 du sol (i) intermédiaire [a], 0-30 et 30-60 du sol profond argileux [b], 0-20 40-80 et 80-120 du sol profond argileux [c], et sur l'intégralité du profil du sol profond pour des concentrations plus basses [d]. (symboles : valeurs expérimentales ; courbes : modèle de Freundlich) 62
- Figure IV-2 : Isothermes de désorption de l'atrazine après adsorption (trait fin) sur les horizons 0-20, 40-80 et 80-120 du sol profond [graphe : a], 0-20 du sol (s) superficiel et 0-25 et 25-60 du sol (i) intermédiaire [graphe : b]. (*Symboles : valeurs expérimentales ; courbes en gras : modèle de Freundlich modifié*) 65
- Figure IV-3 : Protocole de suivi de la dégradation de l'atrazine et localisation des résidus-<sup>14</sup>C dans les fractions de sol. 76
- Figure -IV-4 : Cinétique de minéralisation du carbone organique de la couche de labour du sol superficiel, du sol intermédiaire et du sol profond au cours d'une incubation de 30 jours (a : cinétique de minéralisation ; b : courbes cumulatives de la minéralisation). 80
- Figure IV-5 : Cinétique de minéralisation du carbone organique des horizons 0-20, 25-40, 40-80 et 80-120 du sol profond au cours d'une incubation de 100 jours (a : cinétique de minéralisation ; b : courbes cumulatives de la minéralisation). 81
- Figure IV-6 : Cinétiques de minéralisation (motif à fond blanc) et courbes cumulatives (motif à fond noir) du pourcentage d'atrazine ayant subi une dégradation du cycle benzénique, au cours d'une incubation de 30 jours, de la couche de labour du sol superficiel (carré), du sol intermédiaire (losange) et du sol profond (rond) {Le graphe b est un agrandissement du graphe a}. 82
- Figure IV-7 : Cinétiques de minéralisation de l'atrazine marquée sur le cycle benzénique des horizons 0-20, 20-40, 40-80 et 80-120 du sol profond (*a : minéralisation journalière ; b : courbes cumulatives de la minéralisation*). 83
- Figure IV-8 : Evolution du pourcentage de résidus extraits à partir d'échantillons du sol intermédiaire (croix) et du sol superficiel (carré) par les solvants successifs eau (motif à fond blanc) et méthanol (motif à fond noir) au cours d'une incubation de trente jours. 85
- Figure IV-9 : Chromatogrammes des étalons (figure A) et d'un échantillon (figure B). 86

- Figure IV-10: Répartition des différents résidus d'atrazine dans la radioactivité extraite des sols superficiel et profond par l'eau ou le méthanol. 87
- Figure IV-11 : Evolution dans le temps des différentes formes de disponibilité des résidus 14-C d'atrazine en conditions contrôlées (*a : sol superficiel ; b : sol profond*). 89
- Figure IV-12 : Localisation des résidus non-extraits au sein des différentes fractions des sols après 30 jours d'incubation (sol superficiel et sol intermédiaire) ou 100 jours d'incubation (sol profond). 90

## Partie V

- Figure V-1 : Variations des débits moyens bimensuels des sources de Grimonviller en fonction du terme (P-ETP). 96
- Figure V-2 : Variations du débit moyen bimensuel de la source "Morley" en fonction du terme (P-ETP). 97
- Figure V-3 : Variations du débit moyen bimensuel de la source "Rognot l'huillier" en fonction du terme (P-ETP). 98
- Figure V-4 : Variations des teneurs en atrazine des sources de Grimonviller 101
- Figure V-5 : Variations des teneurs en atrazine des sources Morley (V6) et Rognot l'huillier (V5). 102
- Figure V-6 : Variations des teneurs en dé-éthyl-atrazine des sources de Grimonviller. 103
- Figure V-7 : Variations des teneurs en dé-éthyl-atrazine des sources Morley (V6) et Rognot l'huillier (V5). 103
- Figure V-8 : Variations de l'indice DAR pour les 5 sources étudiées (*Seules les valeurs comprises entre 0 et 2 sur l'axe des ordonnées sont présentées.*). 104
- Figure V-9 : Flux d'atrazine en mg/quinzaine/source. 105
- Figure V-10 : Quantité totale d'atrazine appliquée en 1990 et de 1992 à 1997 sur les bassins des plateaux du Haut-Santois. 106
- Figure V-11 : Risque de dépassement des valeurs seuils de 0,1µg/l et 2µg/l par les teneurs en atrazine des cinq sources. 109
- Figure V-12 : Risque de dépassement de la valeur seuil de 0,1µg/l par les teneurs en dé-éthyl-atrazine des cinq sources. 109

## Partie VI

- Figure VI-1 : Plan de l'essai (*M : parcelle témoin désherbée mécaniquement ; P : parcelle désherbée chimiquement en plein ; D : parcelle désherbée chimiquement sur le rang et mécaniquement sur l'inter-rang.*) 115
- Figure VI-2 : Teneur en résidus d'atrazine des eaux prélevées par bougies poreuses à 40 et 80 cm de profondeur de parcelles en maïs désherbées par traitement en plein (losange plein) ou en traitement dirigé sur le rang. 119
- Figure VI-3 : Zone de prélèvement d'une bougie poreuse. 122
- Figure VI-4 : Efficacité des techniques de désherbage après le second passage de la bineuse (1 à 3) et à la récolte 1996(4 à 6). *Photographies 1 et 4 : désherbage en plein ; 2 et 5 : binage et traitement dirigé sur le rang ; 3 et 6 : binage .* 125







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

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur BANTON Olivier, Professeur, INRS Eau, Québec (Canada),**

**Monsieur DEFFONTAINES Jean-Pierre, Directeur de Recherches, INRA/SAD Versailles,**

**Monsieur RAVANEL Patrick, Maître de Conférences, Université Joseph Fourier Grenoble.**

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

**Mademoiselle HEYDEL Laurence**

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

**"Diagnostic et maîtrise des contaminations des eaux souterraines par les  
résidus d'atrazine".**

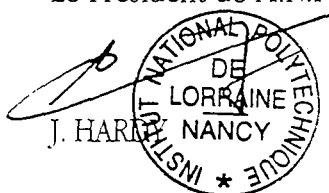
en vue de l'obtention du titre de :

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

Spécialité : **"SCIENCES AGRONOMIQUES"**

Fait à Vandoeuvre le, **23 Avril 1998**

Le Président de l'I.N.P.L.,



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



## **Diagnosis and control of the groundwater atrazine residue contaminations**

### **Abstract**

After 1970, several investigations of groundwater have revealed the occurrence of pesticide residues which could be transferred to life beings. However, the processes controlling the fate of pesticides in soils are so far poorly understood, notably due to soil complexity. Here, we have undertaken laboratory and field work to study the behaviour of the herbicide atrazine and its residues, in order to assess the influence of agriculture on water quality, and to set up sustainable cropping practices which are acceptable for farmers. During field studies of watersheds of karstic plateaus from Lorraine, France, we tried to correlate concentration of groundwater atrazine residues with atrazine inputs, atrazine behaviour in soil and water flows. The fate of atrazine in various watershed soils has been evaluated by laboratory experiments such as adsorption, desorption and degradation. At the yard scale, we tested the effect of new maize weeding methods on the amount of atrazine residues. We almost observed the influence of those techniques on the crop yield, the self propagating population and the mechanisation costs. At least by asking farmers and technicians of the plateaus, we tried to determinate agricultural practice modification potentialities. The results shows that the amounts of atrazine residues in groundwater are correlated neither with atrazine inputs nor with water flows. Moreover, the binding and degradation of atrazine in various soil samples are highly variable, the upper layers being the most likely to decrease the transfer toward the water table. These findings demonstrate that the occurrence of atrazine and its residues in ground water is not controlled by short-term processes (1-3 years). Alternatively, they suggest a slow migration of molecules from a soil pool of pesticides. On the other hand, yard experiments using selective pesticide spray show that it is possible to decrease the amount of atrazine residues in soil. A such method is very attracting because crop yields are not decreased, at least in the short run. However, we do not know yet the long-term efficiency of this method regarding ground water quality. Further work is therefore needed to assess the long-term behaviour of pesticides.

**Key-words** :agricultural practices, atrazine, watershed, water, soil, adsorption/desorption, degradation

## Résumé

Après 1970, plusieurs analyses d'eaux souterraines ont montré une contamination par des résidus de produits phytosanitaires, ce qui induit un risque de transfert de substances toxiques vers les organismes vivants. Cependant, les processus qui contrôlent le devenir des produits phytosanitaires dans le sol sont peu connus, notamment à cause de la complexité du milieu. Aussi, dans ce travail, nous avons étudié la dynamique d'un herbicide : l'atrazine, et de ses résidus en alliant études de terrain et expériences en laboratoire afin de préciser l'impact de l'agriculture sur la qualité des eaux ainsi que de proposer des pratiques respectueuses de l'environnement et acceptables par les agriculteurs. Sur le terrain, à l'échelle des bassins d'alimentation des plateaux karstiques du Haut-Saintois en Lorraine (France), à partir des données concernant les apports de matière active collectées par enquête auprès des agriculteurs, la circulation de l'eau et le devenir de l'atrazine dans les sols, nous avons tenté d'expliquer l'évolution des teneurs en résidus d'atrazine des eaux souterraines. Le devenir de l'herbicide dans les sols des bassins d'alimentation a été évalué en conditions contrôlées de laboratoire par détermination des caractéristiques d'adsorption, de désorption et de dégradation. À l'échelle de la parcelle, nous avons testé l'influence de techniques de désherbage du maïs sur les risques de lessivage de résidus. Nous avons également observé l'influence de ces techniques sur le rendement de la culture, la population d'adventices et les charges de mécanisation. Enfin, nous avons déterminé, par une enquête réalisée auprès des agriculteurs et des techniciens du site, les potentialités de modification des pratiques agricoles.

L'évolution des teneurs en résidus d'atrazine des eaux n'est corrélée ni avec les apports de cet herbicide, ni même avec la circulation de l'eau dans les bassins d'alimentation. En outre, l'aptitude des sols à l'immobilisation et à la dégradation de l'atrazine sont très variables. C'est notamment le sol superficiel qui est le plus apte à limiter les transferts d'atrazine vers les nappes. Ces résultats démontrent que la présence d'atrazine et de ses résidus dans les eaux souterraines n'est pas contrôlée par des processus à court terme (1-3 ans). Ils suggèrent plutôt le transfert très lent des substances toxiques à partir d'une réserve d'herbicide séquestrée temporairement dans la matrice du sol. D'autre part, les essais en parcelles montrent qu'il est possible de diminuer la concentration en résidus d'atrazine de la solution du sol à l'aide d'un désherbage limité au rang de maïs. Cette nouvelle technique, qui semble adoptable par les agriculteurs, est aussi très prometteuse car elle ne modifie pas le rendement de culture, du moins à court terme. Cependant, même en cas d'adoption généralisée de cette technique, nous ne pouvons pas connaître le temps nécessaire à l'amélioration de la qualité des eaux souterraines. Des compléments d'études s'avèrent donc nécessaires pour évaluer ce temps à l'échelle du bassin d'alimentation.

**mots clés :** pratiques agricoles, atrazine, bassin d'alimentation, eau, sol, adsorption/désorption, dégradation