

RÉPUBLIQUE ALGERIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
Ecole Nationale Polytechnique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
DÉPARTEMENT DE GÉNIE DE L'ENVIRONNEMENT

Mémoire de Magister

Génie de l'Environnement, Option : Génie de l'Environnement
Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement (LSTE)

Présenté par :

SAIBA ALI

Ingénieur d'Etat en Chimie Industrielle
Option : Génie de l'Environnement

***ÉTUDE DE L'ADSORPTION D'UN HERBICIDE
-LA MÉTRIBUZINE- SUR UN SOL CULTIVÉ***

Soutenu devant le jury :

- Présidente :

Mme. Amina HELLAL,

Pr. (ENP).

- Rapporteur :

Mme. Ouzna HAOUCHINE,

CC (ENP).

- Examineurs :

Mme. Khadija-Meriem MOUSSAOUI,

Pr. (ENP).

Mme. Saliha ZBOUDJ,

MC (ENP).

M. Abdelkader NAMANE,

Dr. CC (ENP).

Année universitaire : 2007-2008

Dédicace

Je dédie ce mémoire à :

Mes parents qui ont illuminé ma vie avec leur gentillesse, leur soutien, leurs encouragements et leurs sens du sacrifice.

Mes chers frères et chères sœurs.

Mes meilleurs amis, qui m'ont soutenu, encouragé et conseillé.

Toute personne ayant contribué à l'élaboration de ce travail, par un conseil, ou même un sourire.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu Le Tout Puissant pour m'avoir donné le courage, la force et la volonté pour réaliser ce modeste mémoire.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement du Département de Génie de l'Environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP). Je remercie vivement le Professeur R. KERBACHI, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je tiens à remercier très chaleureusement Madame O. HAOUCHINE, Chargée de Cours à l'ENP, pour m'avoir encadré durant cette étude ainsi que pour l'aide qu'elle m'a apportée.

Je remercie aussi Madame K. M. MOUSSAOUI, Professeur à l'ENP, pour la confiance qu'elle m'a témoignée en m'accueillant au sein de son Laboratoire pendant ces deux années de recherche.

J'adresse également mes remerciements à madame A. HELLAL Professeur à l'ENP, pour avoir accepté de présider ce jury.

Que Madame S. ZEBOU DJ, Maître de Conférences à l'ENP et Monsieur A. NAMANE, Docteur à l'ENP, trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier aussi, Monsieur D. GHERNAOUT, Chargé de Cours à l'USDB pour ses encouragements, ses conseils et l'intérêt qu'il a porté à cette étude.

Je remercie tout(es) les enseignant(es) et travailleurs du Département de Génie de l'Environnement, sans oublier Hamida, la Secrétaire, pour leurs encouragements et conseils.

Enfin, je remercie tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin dans l'élaboration de ce mémoire, ainsi que pour leur soutien moral.

ABBREVIATIONS

Abréviations :

AFNOR: Association Française de Normalisation.

C_{ads} : concentration adsorbée.

C_e : concentration à l'équilibre.

d: erreur de la balance.

DA: Deamino-metribuzin.

DK: Diketo-metribuzin.

DADK: Deamino-Diketo-metribuzin.

D: diamètre intérieur et extérieur de la colonne C 18.

EPA: Environmental Protection Agency.

FC: Formulation Commerciale.

INA: Institut National Agronomique.

L: longueur de la colonne C18.

MA: Matière Active.

MO: Matière Organique.

PAD: Photo Diode array Detector.

p.c.: poids corporel.

pH: potentiel Hydrogène.

ppm: parti par million.

R^2 : coefficient de corrélation.

Sol nor: sol sans variation de taux d'humidité.

Sol hum: sol humide.

USDA: United State Department of Agriculture.

UV: Ultraviolet.

SOMMAIRE

Page de garde	
Dédicace.....	i
Remerciements.....	ii
Abréviations.....	iii
Sommaire.....	iv
Listes des figures et tableaux.....	viii

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Les pesticides

I.1. Généralités.....	3
I.2. Définition des pesticides.....	3
I.3. Classification des pesticides	3
I.4. Formulations commerciales.....	4
I.5. Solubilité des pesticides.....	6
I. 6. Devenir des pesticides dans l'environnement.....	6
I.6.1. La rétention.....	7
I.6.2. Les transferts.....	8
I.6.3. La dégradation.....	9
I.6.4. Caractéristiques déterminant le devenir des molécules.....	10
I.7. Analyse des pesticides.....	10
I.7.1. Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC).....	11
I.7.2. Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG).....	12
I.7.3. Propriétés spectroscopiques dans les domaines ultraviolet et visible.....	12
I.8. Pollution, impact et toxicité des pesticides.....	12
I.8.1. Effets sur la santé humaine.....	13
I.8.2. Effets sur les autres organismes.....	14
I.9. Utilisation des pesticides et rendement.....	14
I. 10. Cadre législatif et réglementaire, homologation.....	15

Chapitre II : La métribuzine

II.1. Caractéristiques.....	16
II.2. Propriétés de la métribuzine.....	16
II.3. Devenir de la métribuzine dans l'environnement.....	17
II.4. Dégradation de la métribuzine.....	18
II.5. Analyse de la métribuzine.....	19

II.6. Toxicité de la métribuzine.....	19
II.6.1. Toxicité aiguë.....	19
II.6.2. Toxicité chronique.....	20
II.6.3. Effets sur la reproduction.....	20
II.6.4. Effets tératogéniques.....	20
II.6.5. Effets mutagènes.....	21
II.6.6. Effets cancérogènes.....	21

Chapitre III : Le sol

III.1. Généralités.....	22
III.2. Propriétés des sols.....	22
III.2.1. La texture	22
III.2.2. La structure	23
III.2.3. La porosité	23
III.2.4. Le régime hydrique, l'eau du sol	24
III.2.5. Le complexe argilo-humique	25
III.2.6. Le pH des sols	25
III.3. Les constituants du sol.....	25
III.3.1. Les constituants minéraux.....	25
III.3.2. Les constituants organiques.....	26

Chapitre IV : L'adsorption des pesticides sur le sol

IV.1. Généralités.....	27
IV.2. Définition.....	27
IV.3. Cinétique et modèle d'adsorption.....	27
IV.3.1. Cinétique d'adsorption.....	27
IV.3.2. Modèle d'adsorption.....	28
IV.4. Les mécanismes moléculaires de l'adsorption des pesticides dans le sol.....	30
IV.4.1. Les interactions entre les surfaces adsorbantes et les molécules de pesticides....	30
IV.4.2. Rôle de l'eau.....	30
IV.4.3. Correspondance entre les interactions et les mécanismes moléculaires.....	31
IV.5. Facteurs expérimentaux.....	31
IV.5.1. La température.....	31

IV.5.2. Le pH.....	33
IV.5.3. La teneur en eau.....	33
IV.5.4. Les modalités de l'agitation mécaniques des suspensions.....	33
IV.5.5. Les transformations chimiques.....	34
IV.5.6. Le temps.....	34
IV.5.7. Les pertes de substances.....	34
IV.6. Influence de la composition du sol sur l'adsorption des pesticides.....	35
IV.6.1. La matière organique.....	35
IV.6.2. Les minéraux.....	35
IV.7. Adsorption de la métribuzine.....	38

Chapitre V : Matériel et protocole expérimental

V.1. Produits et matériels.....	39
V.1.1. Produits.....	39
V.1.2. Matériels.....	39
V.2. Protocole expérimental.....	39
V.2.1. Echantillonnage du sol.....	39
V.2.2. Préparation du sol (adsorbant).....	41
V.2.3. Stérilisation du sol.....	41
V.2.4. Choix du pesticide.....	41
V.2.5. Préparation des solutions de métribuzine.....	41
V.2.6. Installation d'adsorption.....	42
V.2.7. Essais d'adsorption.....	43
V.2.8. Méthode analytique et mesure de concentration.....	44
V.2.9. Facteurs influençant l'adsorption.....	44

Chapitre VI : Résultats et interprétations

VI.1. Essais préliminaires.....	46
VI.1.1. Détermination du pic de la métribuzine.....	46
VI.1.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	47
VI.1.3. Vérification des phénomènes parasites.....	47
VI.2. Cinétique d'adsorption.....	49
VI.3. Isotherme d'adsorption.....	51

VI.4. Influence des paramètres.....	54
VI.4.1. L'humidité du sol.....	54
VI.4.2. Le pH.....	58
VI.4.3. La nature de sol.....	61
VI.4.4. La formulation commerciale.....	63
Conclusion.....	66
Références bibliographiques	
Résumé.	

LISTES
DES
FIGURES ET TABLEAUX

LES FIGURES

Fig. I.1. Classification des pesticides selon Gevaio et *al.* (2000)..... 5

Fig. I.2. Schéma conceptuel des voies d'évolution des pesticides.....7

Fig. II.1. La formule semi-développée de la molécule de métribuzine..... 16

Fig. II.2. La molécule de métribuzine et ses métabolites dans le sol.....18

Fig. III.1. Les trois phases de sol..... 22

Fig. III.2. Triangle des textures minérales (USDA)..... 23

Fig. III.3. Les différentes échelles de la porosité des sols..... 24

Fig. IV.1. Les quatre classes d'isothermes d'adsorption..... 30

Fig. V.1. Classement des particules minérales selon AISS..... 40

Fig. V.2. Schéma de l'installation d'adsorption.....42

Fig. V.3. Photo de l'installation d'adsorption..... 42

Fig. VI.1. Pic de la métribuzine à 294,7 nm..... 46

Fig. VI.2. Courbe d'étalonnage (surface du pic en fonction de la concentration)..... 47

Fig. VI.3. Cinétique d'adsorption de la métribuzine sur le sol A..... 49

Fig. VI.4. Représentation schématique des deux différents systèmes modèles permettant de définir la vitesse de sorption d'un pesticide sur le sol.....50

Fig. VI.5. Isotherme d'adsorption de la métribuzine sur le sol A.....51

Fig. VI.6. Isotherme de Freundlich (sol A).....52

Fig. VI.7. Isotherme de Langmuir (sol A).....52

Fig. VI.8. Isothermes d'adsorption de la métribuzine sur le sol A à différents taux d'humidité.....54

Fig. VI.9. Isotherme de Freundlich (Humidité = $1,75 \pm 0,10$ %)..... 55

Fig. VI.10. Isotherme de Freundlich (Humidité = $4,85 \pm 0,10$ %)..... 55

Fig. VI.11. Isotherme de Freundlich (Humidité = $14,65 \pm 0,10$ %).....55

Fig. VI.12. Isotherme de Freundlich (Humidité = $22,7 \pm 0,1$ %).....55

Fig. VI.13. Isotherme de Langmuir (Humidité = $1,75 \pm 0,10$ %).....55

Fig. VI.14. Isotherme de Langmuir (Humidité = $4,85 \pm 0,10$ %)..... 55

Fig. VI.15. Isotherme de Langmuir (Humidité = $14,65 \pm 0,10$ %).....56

Fig. VI.16. Isotherme de Langmuir (Humidité = $22,7 \pm 0,1$ %).....56

Fig. VI.17. Représentation schématique de l'adsorption de molécules hydrophiles à l'état dissous sur une surface hydrophile..... 57

Fig. VI.18. Isothermes d'adsorption de la métribuzine sur le sol A à différents pH.....	58
Fig. VI.19. Isotherme de Freundlich (pH = 5 ± 0,2).....	59
Fig. VI.20. Isotherme de Freundlich (pH = 6 ± 0,2).....	59
Fig. VI.21. Isotherme de Freundlich (pH = 9 ± 0,2).....	59
Fig. VI.22. Isotherme de Freundlich (pH = 10,8 ± 0,2).....	59
Fig. VI.23. Isotherme de Langmuir (pH = 5 ± 0,2).....	59
Fig. VI.24. Isotherme de Langmuir (pH = 6 ± 0,2).....	59
Fig. VI.25. Isotherme de Langmuir (pH = 9 ± 0,2).....	60
Fig. VI.26. Isotherme de Langmuir (pH = 10,8 ± 0,2).....	60
Fig. VI.27. Isothermes d'adsorption de la métribuzine sur deux sols de nature différente.....	62
Fig. VI.28. Isotherme de Freundlich (sol B).....	62
Fig. VI.29. Isotherme de Langmuir (sol B).....	62
Fig. VI.30. Isothermes d'adsorption de la matière active et de la formulation.....	64
Fig. VI.31. Isotherme de Freundlich (formulation commerciale).....	64
Fig. VI.32. Isotherme de Langmuir (formulation commerciale).....	64

LES TABLEAUX

Tab. I.1. Utilisation des pesticides et rendement des principales cultures dans certains pays et régions..... 14

Tab. IV.1. Correspondance entre le type d'interaction et le mécanisme d'adsorption... 32

Tab. IV.2. Caractéristiques des adsorbants du sol à l'origine des sites d'adsorption des pesticides..... 37

Tab. V.1. Quelques caractéristiques des deux sols utilisés..... 40

Tab. VI.1. Paramètres des isothermes de Freundlich et de Langmuir (sol A)..... 52

Tab. VI.2. Paramètres des isothermes de Freundlich et de Langmuir à différents taux d'humidité..... 56

Tab. VI.3. Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich à différents pH.... 60

Tab. VI.4. Paramètres des isothermes de Langmuir et Freundlich (sols A et B)..... 63

Tab. VI.5. Paramètres des isothermes de Langmuir et Freundlich (MA et FC).....65

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'intensification de l'agriculture a engendré, dès la fin de la deuxième guerre mondiale, une utilisation croissante des produits phytosanitaires. Quelques années plus tard, les chercheurs ont pris conscience du danger que cause l'usage de façon irrationnelle de ces produits à l'environnement. Si aujourd'hui, l'utilisation des pesticides dans les pays développés est très réglementée et surveillée, c'est grâce à une opinion publique de plus en plus exigeante et soucieuse de son lendemain. Dans les pays en voie de développement et en Afrique particulièrement, l'usage des pesticides est plus récent mais certes beaucoup plus inquiétant que partout ailleurs dans le monde [1].

Le devenir des pesticides concerne tout le milieu naturel dans son ensemble (sol, eau et air) mais le sol reste un compartiment clé car une grande proportion des pesticides appliqués lors du traitement des cultures arrive au sol, par application directe et/ou par lessivage du feuillage [2]. Leur comportement dans les sols conditionne donc leurs impacts sur d'autres compartiments de l'environnement. C'est pourquoi il est crucial d'étudier le devenir des pesticides sur différents sols en vue de comprendre, ou mieux de prédire leur répartition ultérieure dans l'environnement et les risques de contamination des eaux [3, 4 et 5].

Des études du comportement de certains pesticides dans les sols, tels que l'adsorption, la dégradation et le transfert, ont été publiées depuis le début des années 50, et les informations accumulées jusqu'à présent, font qu'aujourd'hui il est possible de comprendre leur comportement [6].

La pollution par les pesticides est généralement chronique et se manifeste à la suite d'évènements pluvieux qui génèrent sur les terres agricoles des processus d'infiltration et de ruissellement, responsables du transfert des produits phytosanitaires vers les eaux souterraines et superficielles [7]. Les herbicides sont généralement les plus retrouvés dans les eaux [3 et 5].

Pour parvenir à limiter la pollution des eaux, il est nécessaire d'identifier les paramètres influant sur le transfert des produits phytosanitaires. De nombreux travaux ont montré que les principaux facteurs impliqués sont liés aux conditions climatiques, aux propriétés du sol et aux caractéristiques physico-chimiques de la matière active [8].

De manière générale, la première étape régissant le devenir d'un pesticide après son arrivé au sol est l'adsorption qui l'immobilise plus ou moins longtemps et retarde son arrivée dans les eaux. Cette adsorption s'avère très complexe dans le sens où les interférences entre polluant et éléments du sol sont difficiles à définir. En effet, elle dépend entre autre, de la nature du sol, de celle de l'herbicide et des conditions dans lesquelles il est appliqué.

Aussi, l'objectif de notre travail est d'apporter une contribution à l'étude de l'adsorption des pesticides en évaluant l'effet de certains paramètres tels que l'humidité, le pH et la nature du sol sur l'adsorption de la métribuzine sur un sol perturbé provenant d'une parcelle cultivée.

La première partie de notre travail est une synthèse bibliographique. Elle est divisée en quatre chapitres :

- les pesticides, leur classification, leur devenir et les dangers qu'ils présentent ;
- la métribuzine, ses caractéristiques, son devenir et sa toxicité ;
- le sol, sa composition et ses propriétés ;
- des rappels théoriques sur l'adsorption, et quelques différentes études concernant l'adsorption des pesticides sur le sol et en fonction de leur composition minérale et/ou organique.

La deuxième partie est consacrée à l'étude expérimentale et est divisée en deux chapitres :

- le premier porte sur la description du matériel et produits utilisés ainsi que les procédures d'échantillonnage du sol et des solutions de métribuzine ;
- le deuxième est consacré à la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus de la cinétique et de l'adsorption. Il décrit, commente et discute les faits constatés et les phénomènes observés.

LES PESTICIDES

I.1. GENERALITES

Il existe un grand nombre d'organismes vivants nuisibles aux végétaux, aux animaux mais aussi à l'égard de l'homme et des bâtiments d'élevage et d'habitation. Beaucoup d'activités sont confrontées à ces organismes, mais les activités agricoles sont probablement parmi les plus exposées et donc demandeuses de moyens de prévention et de lutte.

De nombreuses substances chimiques sont utilisées [3] tels que les herbicides, les insecticides, les fongicides, etc.... Ils sont regroupés sous le nom de pesticides qui vient du mot anglais *Pest* signifiant animal ou plante nuisible à la culture [1 et 9]. Les pesticides ont permis d'améliorer les rendements et la diversité des cultures afin de satisfaire la demande nutritionnelle liée à l'accroissement de la population [9], leur composition et leur structure sont très variées, de sorte que leurs propriétés physiques, chimiques et biologiques le sont aussi. Ce qui explique leurs multiples usages, leurs dangers, ainsi que les difficultés rencontrées pour décrire et prévoir leur devenir dans les sols et l'environnement [3].

I.2. DEFINITION DES PESTICIDES

Les pesticides sont des substances dont la composition élémentaire et la structure chimique présentent une très grande variété [3]. Ils sont destinés à la lutte anti-parasitaire visant des organismes animaux et végétaux. Ce sont des produits naturels ou synthétiques, ils sont utilisés dans les domaines de l'agriculture, de la santé et de l'hygiène, et de la sylviculture [10].

I.3. CLASSIFICATION DES PESTICIDES

Il existe trois façons de classer les pesticides : par leurs usages, par les organismes vivants visés et par leurs caractéristiques chimiques. Les trois sont utiles mais ne répondent pas aux mêmes préoccupations. En effet, pour l'agronome qui à un problème phytosanitaire à résoudre, il faut savoir quelle substance est appropriée pour lutter contre un champignon pathogène, un insecte ravageur ou une mauvaise herbe et dans quelles conditions l'utiliser. Dans ce cas, sa recherche est facilitée par l'utilisation d'une classification selon l'usage ou selon l'activité biologique des pesticides qui sont classées en fonction de l'organisme vivant nuisible qui est visé [3].

Les trois principales classes sont [11 et 12] :

- les *herbicides* : ce sont les plus utilisés en tonnage et en surface ; ils permettent d'éliminer les mauvaises herbes adventices des cultures. Ils appartiennent à plus de 35 familles chimiques ;
- les *insecticides* : ce sont les premiers pesticides utilisés, destinés à détruire les insectes nuisibles ;
- les *fongicides* : ils permettent de lutter contre les maladies cryptogamiques qui cause de graves dommages aux végétaux cultivés, servant à combattre la prolifération des champignons pathogènes.

On distingue en outre [1 et 11] :

- les *taupicides* contre les taupes ;
- les *acaricides* contre les acariens ;
- les *rodenticides* contre les rongeurs ;
- les *nématocides* contre les nématodes et vers ;
- les *molluscicides* contre les mollusques, limaces et escargots ;
- les *corvicides* contre les corbeaux et tous les oiseaux ravageurs de cultures.

Récemment, une nouvelle classification des pesticides suivant les propriétés chimiques qui déterminent leur comportement dans les sols et les eaux a été proposée par Gevaio *et al.* (2000) [13]. La figure I.1 représente cette classification.

I.4. FORMULATIONS COMMERCIALES

Les molécules biocides (matières actives) sont très rarement employées à l'état pur pour des raisons de sécurité d'emploi principalement [1 et 3]. Pour en faciliter la manipulation (particulièrement pour les substances très peu solubles dans l'eau) et obtenir la plus grande efficacité, ces matières actives ne sont plus appliquées seules mais associées à divers agents de formulation [3].

Les différents produits entrant dans une préparation commerciale, sont des adjuvants de formulation. Les adjuvants (tensioactifs, mouillants, huiles, etc.) ont pour rôle d'optimiser l'activité biocide de la matière active, de réduire les pertes par lessivage (épaississant, moussant, solvant,...) et de faciliter la manipulation (anti-moussants, émulsionnants, dispersants, colorants). De cette formulation dépendra le comportement du pesticide dans l'environnement mais aussi la toxicité de la matière active [1].

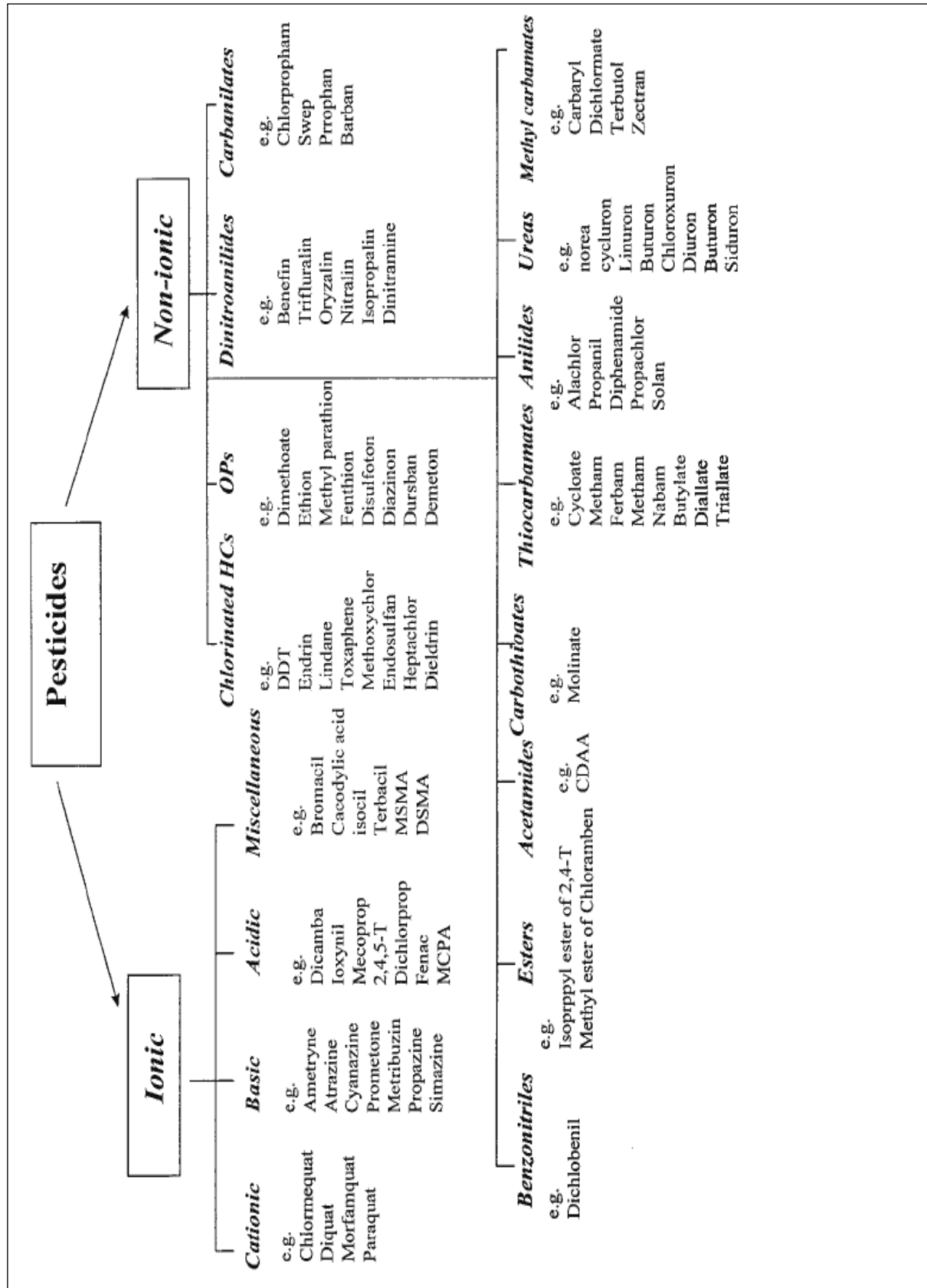


Fig. I.1. Classification des pesticides selon Gevao et al. (2000) [13].

I.5. SOLUBILITE DES PESTICIDES [3]

La solubilité est la masse de pesticide dissoute dans un litre d'eau ; elle est exprimée en g.L^{-1} , mg.L^{-1} , $\mu\text{g.L}^{-1}$ ou ng.L^{-1} , selon que le pesticide est très soluble ou très peu soluble dans l'eau.

Elle dépend de plusieurs facteurs :

- la composition et la structure chimique des pesticides ;
- la température ;
- la composition chimique de la phase liquide (pH, sels, composés organiques).

En ce qui concerne les interactions des molécules organiques avec les molécules d'eau, deux catégories de pesticides sont distinguées :

- les pesticides ionisables, très solubles dans l'eau quand ils sont sous la forme d'anions ou de cations, ce sont :
 - soit des molécules d'acides faibles possédant notamment des groupes fonctionnels carboxylique, phénolique et thiol, qui s'ionisent par dissolution ionique pour donner des anions,
 - soit des molécules de bases faibles possédant des groupes fonctionnels azotés qui s'ionisent par protonation pour donner des cations.
- les pesticides non ionisables, beaucoup moins solubles que les précédents et dont la solubilité dépend de la présence de groupes fonctionnels hydrophiles et hydrophobes.

I.6. DEVENIR DES PESTICIDES DANS L'ENVIRONNEMENT

L'efficacité des produits dépend de leur devenir et seule une partie de la dose appliquée atteint l'organisme cible [14 et 15]. En fonction des conditions d'utilisation et selon les caractéristiques du milieu, les pesticides sont susceptibles de se trouver dans les différents compartiments de l'environnement (air, sol, eau) [15-17].

Dès que les pesticides sont introduits dans l'environnement, ils subissent une multitude d'actions qui peuvent être d'ordre physique, chimique, biologique ou physicochimique [1, 15 et 18].

Le devenir met en jeu trois grands types de processus : la rétention, les transferts vers d'autres systèmes (atmosphère, eaux souterraines et eaux de surface) et la dégradation [3, 14 et 18].

La figure I.2 présente les différents processus mis en jeu dans le devenir des pesticides.

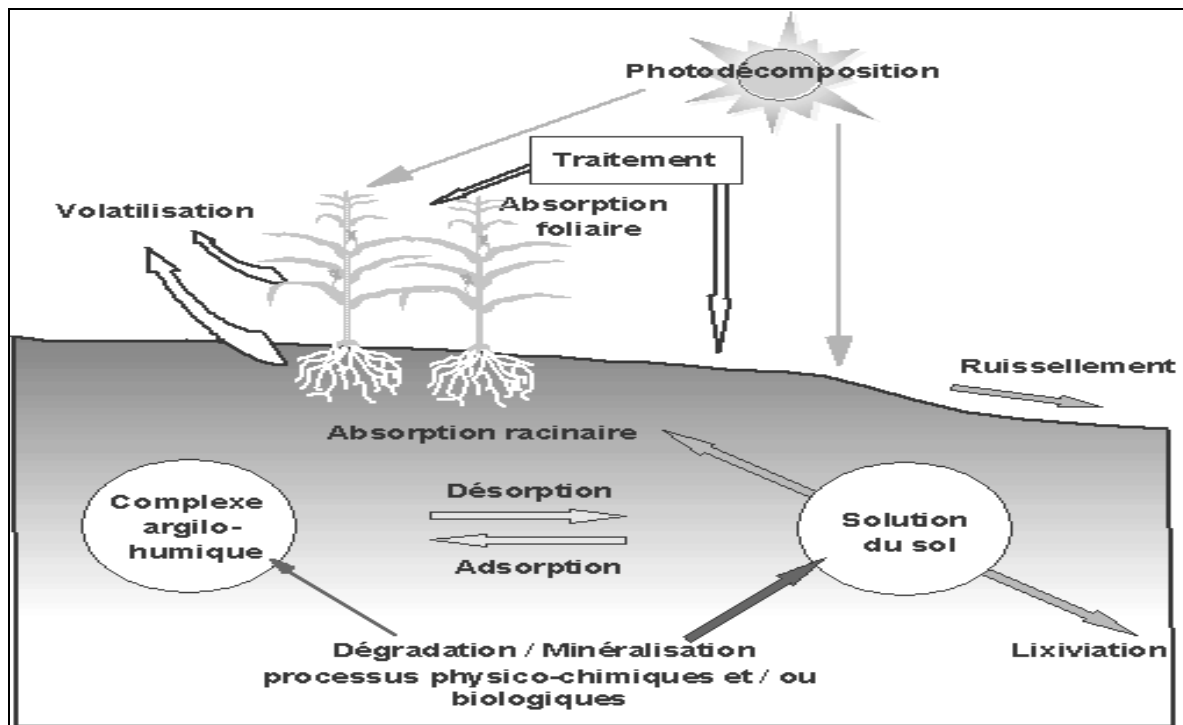


Fig. I.2. Schéma conceptuel des voies d'évolution des pesticides [15].

I.6.1. La rétention

La rétention est le résultat global d'un ensemble de processus élémentaires, impliquant des interactions avec les constituants organiques et minéraux des sols. La rétention des pesticides dans les sols est un phénomène fondamental conditionnant leur caractère polluant et/ou leur manifestation [4 et 19].

La rétention est un processus qui immobilise plus ou moins longtemps les molécules de pesticides ou leurs produits de transformation. Elle est due à des phénomènes physico-chimiques et à des phénomènes biologiques.

I.6.1.1. La rétention physico-chimique

Elle est le résultat de :

- la diffusion moléculaire dans les pores où la phase liquide est immobile,
- l'association avec la phase solide résultant soit d'interactions physiques avec les surfaces, c'est l'adsorption, soit de réactions chimiques avec des constituants organiques, c'est la stabilisation chimique,

- la diffusion moléculaire dans les nanopores et en particulier ceux qui sont situés dans les assemblages de minéraux argileux et dans la matière organique ; c'est la stabilisation physique.

1.6.1.2. La rétention biologique

Elle est le résultat de la biosorption qui est due à des interactions physiques avec les parois des microorganismes du sol et des racines et de l'absorption par les organismes vivants [3].

L'augmentation de la rétention des pesticides diminue les risques de transfert, mais peut rendre difficile leur biodégradation [19].

1.6.2. Les transferts

Apportés sur ou dans le sol, les pesticides ne restent pas immobiles mais se déplacent sous l'effet de plusieurs phénomènes de transport. Ces déplacements ont lieu sur des distances et avec des vitesses très variables [3] ; ils peuvent être transférés vers l'atmosphère (volatilisation), verticalement vers les eaux souterraines (lixiviation ou lessivage) et latéralement vers les eaux de surfaces (ruissellement) [15].

1.6.2.1. La volatilisation

C'est le transfert vers l'atmosphère des pesticides, elle se produit principalement pendant l'application [15 et 17], et après pour les quantités de produits qui restent à la surface du sol ou des plantes [15]. La volatilisation est l'un des principaux processus par lequel les pesticides sont exportés en dehors de la zone où ils sont appliqués [14 et 20]. D'ailleurs, la pollution de certains endroits de notre planète par des produits phytosanitaires ne s'explique que par la volatilisation de ces derniers [1], comme en témoigne la détection de pesticides organochlorés dans les précipitations en Antarctique [21].

Les pertes engendrées peuvent varier, selon les auteurs de 0 à 70 % des quantités épandues, voire 90 % de l'application dans les 48 heures dans le cas de pesticides volatiles exposés sur des sols humides ou sur la surface de plantes [4, 14].

1.6.2.2. Le ruissellement et la lixiviation ou lessivage

Le ruissellement est l'un des processus majeurs des transferts de surface. Les écoulements latéraux sous la surface du sol, du fait d'une rupture de perméabilité à faible profondeur ou du

fait d'un drainage agricole, peuvent être considérés comme des transferts de surface [22]. Les pertes par ruissellement peuvent atteindre 20 % selon Barriuso et *al.* (1996) [4].

Les substances peuvent aussi être entraînées dans le sol par infiltration des eaux de pluie puis s'y déplacent selon les modalités de la circulation de l'eau. Lorsque les molécules sont en solution, on parle généralement de lixiviation ; si les molécules sont associées à la phase solide, on parle de lessivage [14]. La lixiviation des pesticides vers les eaux souterraines entraîne un grand problème de pollution surtout dans le cas où ces eaux sont une source d'eaux potables [23].

Les pertes par lixiviation seraient de l'ordre de 1 % des quantités initiales pour certaines molécules [14], mais pourraient atteindre des valeurs de 3 % pour d'autres molécules [4].

I.6.3. La dégradation

La molécule de pesticide peut subir un certain nombre de processus de transformation dans le sol engendrant de nouvelles substances. La succession des différentes transformations peut aller jusqu'à une dégradation totale du produit ou minéralisation [14].

La dégradation est un phénomène qui se déclenche dès que les produits phytosanitaires sont épandus sur le sol [1]. C'est la transformation du pesticide provoquant des modifications de sa structure moléculaire avec apparition de métabolites [4 et 19]. Chacun de ces derniers possède ses propres propriétés chimiques incluant toxicité, capacité d'adsorption et résistance à la dégradation. Dans certains cas, les métabolites peuvent être plus toxiques et/ou persistants que le pesticide lui-même. Dans la plupart des cas, la nature de ces métabolites est inconnue [24].

Les phénomènes impliqués dans la transformation du polluant dans le sol peuvent être abiotiques et biologiques. Il est difficile de faire la part entre les deux car, le plus souvent, ils se superposent dans le temps et peuvent aboutir à des produits de transformation similaires. D'un point de vue chimique, la plupart des transformations abiotiques et biologiques obéissent aux mêmes réactions : oxydation, réduction, hydrolyse, etc... [4 et 19].

La dégradation microbologique est une décomposition par des microorganismes [3]. Différents microbes peuvent dégrader différents pesticides, et par conséquent, le taux de dégradation microbologique dépend de la population microbienne [24]. Il faut souligner que l'activité des microorganismes est surtout importante dans les premiers centimètres du sol

[14]. Il est également observé une dégradation accélérée au fil des applications répétées, ce qui traduirait une adaptation de la microflore des sols à la dégradation des substances [4].

I.6.4. Caractéristiques déterminant le devenir des molécules

Il est possible de prévoir d'une façon générale comment un pesticide se comportera. Malheureusement, la prédiction plus précise n'est pas possible parce que l'environnement lui-même est très complexe [17].

Il existe plusieurs paramètres qui influencent le devenir des pesticides dans l'environnement. Les propriétés intrinsèques de ces derniers, celles du sol, les paramètres et techniques d'application des produits phytosanitaires (mode, fréquence et taux d'application, surface traitée, cible...), les pratiques culturales (labours, systèmes d'irrigation, de drainage...) ainsi que les conditions climatiques et hydrologiques (intensité, fréquence et durée des pluies, évaporation potentielle) en sont les principaux.

La mobilité et le transfert des produits phytosanitaires sont fonction de leurs propriétés chimiques intrinsèques. La volatilité (constante de Henry), la solubilité dans l'eau, la capacité à se fixer aux matières complexantes du sol (coefficient de partage carbone organique-eau « K_{oc} » ainsi que le coefficient de partage octanol-eau « K_{ow} ») déterminent le compartiment dans lequel le produit va se retrouver préférentiellement [25].

Il a été démontré que le travail minimum du sol réduit l'exportation des matières actives par ruissellement. D'autres auteurs ont observé que la teneur initiale en eau avait un effet sur le lessivage de l'atrazine, de la terbuthylazine et du triasulfuron dans les sols sableux. La lixiviation de ces pesticides était plus faible dans un sol sec au départ comparativement à un sol initialement humide [26]. Le type d'application et/ou de formulation du pesticide influence aussi la manière par laquelle le pesticide est appliqué en champ et donc sa distribution initiale dans le sol [27].

I.7. ANALYSE DES PESTICIDES

La description du devenir des pesticides et de leurs produits de dégradation dans l'environnement, l'estimation de leurs impacts et la maîtrise de leur utilisation, nécessitent leur identification et leur dosage dans les sols, les eaux, l'air et les organismes animaux et végétaux [3]. L'analyse des pesticides pose des problèmes particuliers pour le chimiste,

puisque les pesticides appartiennent à différents groupes de produits chimiques, ayant un large domaine de polarité, ainsi que d'autres caractéristiques [28]. Les quantités dosées peuvent atteindre une fraction de microgramme. De ce fait, la complexité du problème analytique est considérable et tout résultat doit faire l'objet de vérification très précise pour permettre une interprétation indiscutable [29].

Les seuils de concentrations exigés par les normes actuelles demandent des méthodes analytiques très sensibles. Les différents types de chromatographie demeurent les plus utilisés pour l'identification et la quantification des pesticides [1].

Les méthodes chromatographiques permettent de réaliser successivement la séparation des molécules et leur analyse. La détection des analytes séparés se fait grâce à l'utilisation de détecteurs plus ou moins spécifiques.

Parmi les différents types de chromatographies, les plus utilisées pour l'analyse des pesticides sont la chromatographie liquide haute performance et la chromatographie en phase gazeuse [3].

1.7.1. Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC)

Elle permet le dosage des composés thermolabiles et ioniques. La colonne la plus utilisée est celle qui contient une phase stationnaire greffée en C18. Le détecteur UV est très sollicité dans les dosages de routine, cependant, le détecteur à barrette diode (DAD) offre de grandes possibilités d'identification des composés. Le couplage de la HPLC et la spectrométrie de masse (SM) permet le dosage d'un large éventail de produits et surtout d'éliminer les interférences de la matrice [1].

De nombreux travaux ont démontré les performances de la HPLC dans le domaine des pesticides. En effet, Cun et *al.* (2002) ont mis en place une méthode d'extraction *on-line* de 16 carbamates appartenant aux trois groupes principaux de familles chimiques, avant de les séparer et quantifier par HPLC/UV-DAD [30]. Polati et *al.* (2006) ont optimisé la HPLC/UV-SM pour la détermination des résidus de sept pesticides dans les eaux de surfaces [31]. Mazella et *al.* (2007) ont analysé 20 herbicides par HPLC-DAD [32].

I.7.2. Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG)

La CPG est la meilleure méthode de dosage pour les pesticides volatiles et thermostables. Elle peut être utilisée avec des détecteurs spécifiques : détecteur à capture d'électrons (ECD) (utilisé pour le dosage des organochlorés) et détecteur azote-phosphore (NPD). Les colonnes garnies ont cédé leur place aux colonnes capillaires offrant ainsi une meilleure séparation des produits. Si cette méthode est associée avec la spectrométrie de masse, les possibilités analytiques s'élargissent à une gamme très importante de pesticides [1].

Ainsi, Hou et lee (2004) ont analysé les résidus de pesticides dans le sol par la CPG-SM [33]. Csutoras et Kiss (2007) ont analysé plusieurs herbicides et leurs métabolites dans des sols sableux par la même méthode [34].

I.7.3. Propriétés spectroscopiques dans les domaines ultraviolet et visible

Les transitions électroniques au sein des molécules se traduisent par une absorption d'énergie dans le domaine des rayons ultraviolets et visibles. Les principaux groupes atomiques à l'origine de cette absorption contiennent des doubles liaisons conjuguées mais ceux contenant de l'oxygène et du soufre peuvent aussi apporter une contribution à cette absorption d'énergie. Les molécules de pesticides contiennent souvent de tels groupes. Aussi, présentent-elles des spectres d'absorption dans les domaines ultraviolet ou visible selon leur composition. L'intensité de cette absorption dépend du nombre de molécules absorbantes et peut être utilisée pour des analyses qualitatives et quantitatives [3].

I.8. POLLUTION, IMPACT ET TOXICITE DES PESTICIDES

Les pesticides sont des produits généralement toxiques pour les organismes vivants. Ils se dégradent difficilement alors qu'ils deviennent à long terme des agents toxiques s'accumulant fréquemment dans les organismes vivants [35]. Cette toxicité liée à leur structure moléculaire, ne se limite pas en effet aux seules espèces que l'on souhaite éliminer [36]. Beaucoup de pesticides ne sont pas mutagènes mais deviennent actifs après leurs transformations métaboliques [37].

La plupart des formulations de pesticides contiennent, en plus des matières actives, divers adjuvants, solvants, etc.... Ces matières inertes ne sont généralement pas prises en considération dans l'étude des effets du produit sur la santé alors qu'elles constituent

fréquemment une proportion élevée du pesticide commercial et peuvent avoir des effets nocifs plus grave que ceux des matières actives [38].

I.8.1. Effets sur la santé humaine

L'exposition aux produits phytosanitaires peut occasionner deux types de dangers sur la santé humaine : effets aigus ou effets chroniques [11]. Les effets aigus et leurs conséquences sont le plus souvent immédiats alors que les effets chroniques se développent sur une période plus longue et peuvent persister longtemps après le fait [1]. Ces effets sont de nature cancérigène, affectant la reproduction et le développement ou sont d'ordres neurologiques [15], causants ainsi des troubles psychologiques, en particulier des syndromes dépressifs. La survenue de suicides dans une cohorte d'agriculteurs serait liée à l'utilisation des produits phytosanitaires [9]. Le malaise, la fatigue, le vertige arrivent généralement aux individus empoisonnés par ces composés [39].

Le nombre d'empoisonnements par les pesticides est estimé à trois millions de cas tous les ans avec environ 220000 décès [40-43]. Selon Soltaninejad et *al.* (2007), 95 % d'empoisonnements mortels par les pesticides se produisent dans les pays en voie de développement [42].

L'intensité de ces risques est fonction du degré d'exposition des populations (profession, proximité des zones traitées, consommation d'eaux et d'aliments contaminés) ou de leur sensibilité (âge) [15].

Les paramètres principaux qui contrôlent la toxicité des résidus de pesticides dans l'eau ou les aliments pour un pesticide et une matrice donnés sont :

- **LMR** (*Limite Maximale de Résidu*) : c'est la teneur à ne pas dépasser dans un produit alimentaire (en mg.kg^{-1} de produit ou en ppm).
- **DL 50** (*Dose Létale 50*) : c'est la quantité de substance nécessaire pour tuer 50 % des animaux d'un lot expérimental (en mg.kg^{-1} p. c.).
- **DJA** (*Dose Journalière Acceptable*) : c'est la dose d'un produit qui peut être ingérée quotidiennement par un individu pendant sa vie entière (en mg.kg^{-1} p. c.) [10].
- **DES** (*Dose sans effet*) : c'est la dose la plus élevée d'un produit qui ne provoque aucun effet décelable chez les animaux à expérimentation (en mg.kg^{-1} p. c.) [36 et 44].

I.8.2. Effets sur les autres organismes

L'homme n'est pas le seul organisme vivant à subir les effets des pesticides ; les autres organismes animaux et végétaux sont également exposés [3].

Les pesticides ont entraîné une simplification maximale de l'écosystème parcelle. Plusieurs groupes de produits utilisés en grandes cultures ont des effets variables sur la biodiversité. Leurs effets selon le type sont [45] :

- *Les herbicides* en ne permettant plus qu'à la seule plante cultivée de subsister, contribuent à la perte de la biodiversité générale, de la flore et aussi de la faune. En effet, de nombreux insectes sont associés à ces plantes que sont les mauvaises herbes et se raréfient en même temps que l'on détruit leur micro habitat.
- *Les insecticides* entraînent une mortalité chez les espèces non parasites et bien souvent chez les espèces bénéfiques telles que les carabes.
- *Les fongicides* ont un effet indirect négatif non négligeable, car ils ont facilité le passage à la quasi monoculture en permettant de se passer de la rotation culturale, nécessaire jusqu'alors pour diminuer la pression des parasites.

I.9. UTILISATION DES PESTICIDES ET RENDEMENT

Les statistiques montrent qu'il existe une corrélation entre les rendements agricoles et les quantités de pesticides utilisés. Le tableau I.1 représente cette corrélation.

Tab. I.1. Utilisation des pesticides et rendement des principales cultures dans certains pays et régions [38].

Pays ou région	Dose d'emploi (kg.ha ⁻¹)	Rendement (tonne/ha)	Rang
Japon	10,80	5,5	1
Europe	1,90	3,4	2
Etats-Unis d'Amérique	1,50	2,6	3
Amérique latine	0,22	2,0	4
Océanie	0,20	1,6	5
Afrique	0,13	1,2	6

Quand les pratiques agricoles sont satisfaisantes, un usage accru de pesticides se traduit par l'accroissement des rendements. Mais, quand les quantités de pesticides utilisées dépassent un certain niveau, des facteurs limitants interviennent. La corrélation ne se réduit donc pas à une simple proportionnalité (exemple de rapport dose/rendement entre le Japon et l'Afrique).

I.10. CADRE LEGISLATIF ET REGLEMENTAIRE, HOMOLOGATION

Le contrôle des produits phytosanitaires s'est établi peu à peu en fonction de la politique de développement prônée par le pays et par la disponibilité des moyens.

En Algérie, ce contrôle a connu une évolution dans le temps. La promulgation de la loi n° 87-17 du 01.08.1987 relative à la protection phytosanitaire a permis d'édicter les mesures relatives à la fabrication, l'étiquetage, l'entreposage, la distribution, la commercialisation et l'utilisation des produits phytosanitaires à usage agricole. Au terme de la loi, aucun produit phytosanitaire ne peut être commercialisé, importé ou fabriqué s'il n'a pas fait l'objet d'une homologation.

L'homologation des produits phytosanitaires a été instituée en Algérie par le décret exécutif n° 95-405 du 02.12.1995 [46].

LA METRIBUZINE

II.1. CARACTERISTIQUES

La métribuzine est un herbicide de la famille des triazines [47-50] employé en prélevée et en post-levée [51-53], avec un large spectre de lutte contre les mauvaises herbes [53 et 54]. Cette matière active est homologuée pour utilisation sur certains végétaux (orge, carotte, pois chiche, féverole, maïs, lentille, pois, pomme de terre, soja, tomate, blé, etc...), les arbres fruitiers (pommier, abricotier, cerisier, pêcher, poirier et prunier) [55 et 56]. La métribuzine empêche la photosynthèse de l'espèce végétale [37, 57-60]. Elle est absorbée principalement par les racines mais également par les feuilles et est transférée dans le xylème [37 et 61].

Il existe plusieurs noms chimiques pour la métribuzine. Parmi eux nous avons choisi les plus utilisés : 4-amino-6-(1,1-diméthyléthyl)-3-(méthylthio)-1,2,4-triazine-5(4H)-one [59, 62-65], 4-amino-6-tert-butyl-4,5-dihydro-3-méthylthio-1,2,4-triazine-5-one [57, 61, 66-68].

La molécule de métribuzine a comme formule chimique : $C_8H_{14}N_4OS$ et sa formule semi-développée est représentée sur la figure II.1.

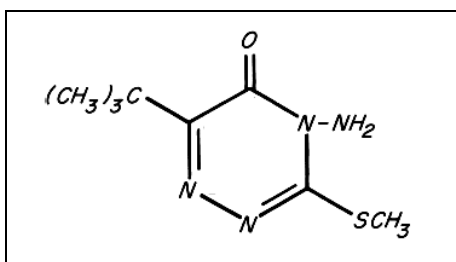


Fig. II.1. La formule semi-développée de la molécule de métribuzine [47].

II.2. PROPRIETES DE LA METRIBUZINE

La métribuzine est un produit blanc, solide cristallin avec une odeur légèrement pointue et sulfureuse [60, 61]. Elle est stable dans les solutions acides, alcalines et sous température et pression normales, inflammable, non corrosive. Elle peut brûler si elle est exposée à une source chaude ou une flamme, mais elle n'émet pas de feu et sa décomposition thermique peut libérer des vapeurs toxiques d'oxydes de carbone, d'azote et de soufre [69].

Les propriétés de la métribuzine sont :

- masse moléculaire : $214,3 \text{ g.mol}^{-1}$ [55 et 61].
- point de fusion : de 125 à $126,5 \text{ }^\circ\text{C}$ [56 et 69].

- solubilité dans l'eau : 1,05 g.L⁻¹ à 20 °C [51, 61, 70-72].
- pression de vapeur : 0,058 mPa à 20 °C [61 et 72].

La métribuzine est compatible avec la majorité des herbicides, sauf à des concentrations élevées [61]. Elle existe sous plusieurs formulations commerciales. Nous citons : Sencor, Sencoral, Sencorex, Lexone, Metriphar, Agrotech-metribuzin, etc... [39, 61 et 68].

II.3. DEVENIR DE LA METRIBUZINE DANS L'ENVIRONNEMENT

La métribuzine possède certaines caractéristiques qui pourraient expliquer la contamination de la nappe phréatique. L'EPA considère la métribuzine parmi les pesticides qui ont un grand potentiel de contamination des eaux souterraines [65, 69 et 73].

Elle est considérée comme un pesticide mobile dans le sol. Son grand potentiel à se lixivier dans les sols limoneux ou sableux s'explique par la faible présence des minéraux [51] ; son degré de lixiviation dans la nappe phréatique est fonction inverse de la teneur du sol en matière organique [49 et 51].

La métribuzine a une persistance modérée dans les sols [52, 60, 70 et 74]. Sa dissipation a été étudiée dans différents types de sol avec des demi-vies s'étendant de 5 à 50 jours [51, 52, 58, 62, 70 et 75], de 1 à 4 mois [49, 60 et 74] et même jusqu'à 6 mois [69]. Une valeur représentative peut être approximativement de 60 jours [60 et 74].

La dissipation de la métribuzine est affectée par des propriétés du sol comme le pH [51 et 76], la teneur en argile et en carbone organique [51], la température, l'humidité, le type de sol, le système de labourage, la méthode d'application du pesticide et la présence de cultures [74 et 76].

La demi-vie de la métribuzine dans l'eau est approximativement de sept jours, due à sa grande solubilité dans l'eau [49, 60 et 69].

Au cours des périodes climatiques froides, la métribuzine est lixiviée à des couches plus profondes de sol, car l'activité biologique est minimale et la capacité d'adsorption des pesticides par le sol est généralement faible [51].

II.4. DEGRADATION DE LA METRIBUZINE

La décomposition de la métribuzine dans l'environnement est due aux processus microbiologiques et chimiques [52, 58, et 70].

La dégradation microbienne dans le sol est le premier et le principal mécanisme pour la perte de la métribuzine avant la volatilisation et la photodégradation [56, 60 et 74]. La métribuzine dans le sol serait rapidement détoxifiée par désamination par le champignon *Cunninghamella echinulata* [49].

Lawrence et al. (1993), Raschke et al. (1998), Pavel et al. (1999), Khoury et al. (2003), Huertas-Pérez et al. (2006) et Quesada-Molina et al. (2007) ont souligné que la métribuzine est principalement métabolisée en trois métabolites DA, DK et DADK [52, 58, 62, 64, 70 et 76], et que le taux des métabolites est proportionnel à la concentration de la métribuzine [62].

Raschke et al. (1998) et Huertas-Pérez et al. (2006) ont observé la présence de deux glucides conjugués parmi les métabolites. La désamination et la désulfuration ont été observés lors de la dégradation biologique et la photodégradation de la métribuzine [58 et 70].

Khoury et al. (2003) ont montré que la dégradation de la métribuzine en son premier métabolite débute après le premier jour d'application sur un sol limoneux, et après le deuxième jour sur un sol argileux [76].

La figure II.2 montre les différents métabolites de la métribuzine.

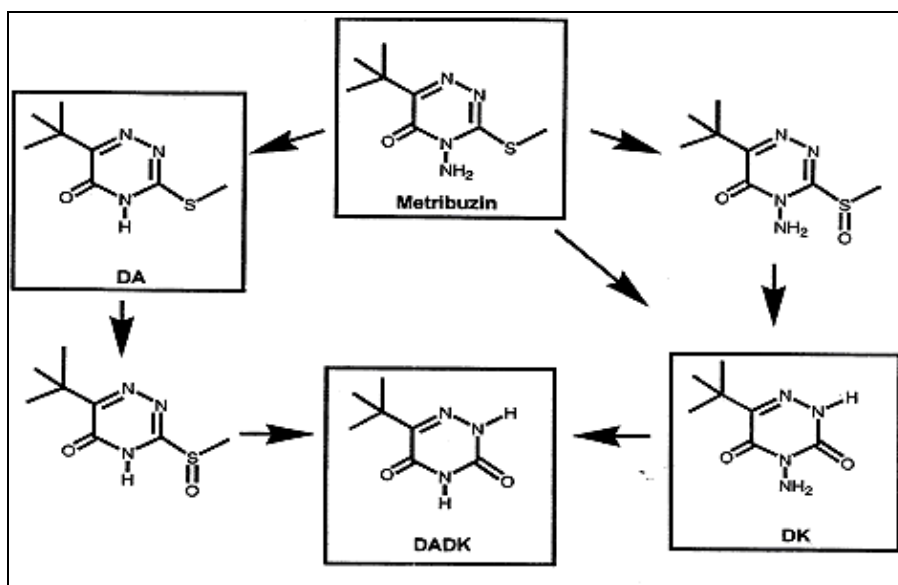


Fig. II.2. La molécule de métribuzine et ses métabolites dans le sol [71].

Des chercheurs ont isolé et analysé 53 espèces de champignons capable d'éliminer la métribuzine. Seules *Botrytis cinerea* des sols non contaminés et *Sordaria superba* et *Absidia fusca* des sols contaminés par les pesticides ont réduit plus de 50 % de la métribuzine après cinq jours [77].

II.5. ANALYSE DE LA METRIBUZINE

L'analyse de la métribuzine et de ses métabolites est principalement effectuée par les différentes méthodes chromatographiques, en utilisant différents types de détecteurs.

Parmi les études les plus récentes nous citons :

Papadakis et Mourkidou (2002) ont analysé cet herbicide et ses trois métabolites à partir des solutions du sol par HPLC-DAD [78]. Henriksen et *al.* (2002) et Khoury et *al.* (2003) ont analysé la métribuzine dans des échantillons extraits à partir du sol par la HPLC-SM [71 et 76] et les résidus sont confirmés par CPG-SM [76].

Landgraf et *al.* (1998) ont opté pour l'analyse de la métribuzine après son adsorption sur les acides humiques par la CPG-NPD [47]. Singh (2006) a analysé la métribuzine retenue par un sol limono-argileux par CPG-ECD [48].

Quant à Huertas-Pérez et *al.* (2006), ils ont opté pour l'analyser par la chromatographie électrocinétique micellaire (MEKC) [70].

Ayranci et Hoda (2004) ont réalisé un montage pour l'adsorption de la métribuzine connecté avec un spectrophotomètre UV et qui permet l'analyse directe de la métribuzine. Ils ont déduit que cette molécule a trois pics d'absorption dont le maximum est à 293 nm [67].

II.6. TOXICITE DE LA METRIBUZINE

II.6.1. Toxicité aigue

La métribuzine est légèrement toxique par voie orale, avec les valeurs de DL 50 de 1090 à 2300 mg.kg⁻¹ chez les rats, de 700 mg.kg⁻¹ chez les souris et 245 à 274 mg.kg⁻¹ chez les cobayes. Elle est quasiment sans effet sur la peau, avec une DL 50 cutanée de 20000 mg.kg⁻¹ chez les lapins [60].

Des rapports indiquent que des rats ayant reçu par sonde gastrique 200 mg.kg^{-1} de poids corporel de métribuzine marquée radioactivement, en ont éliminé environ 80 % la première journée suivant l'administration et 95 % après la deuxième journée. Le principal métabolite urinaire était le mercapturate. La métribuzine n'exerce relativement pas d'effets toxiques aigus chez les mammifères [49].

La métribuzine a une faible toxicité aiguë pour l'homme [79]. Elle est légèrement toxique par voie orale et par inhalation. Elle est pratiquement non toxique par exposition cutanée [80].

II.6.2. Toxicité chronique

Il n'a été observé aucun mauvais effet pour les chiens alimentés par des doses de $12,5 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{jour}^{-1}$ pendant trois mois. Aucun effet n'était présent chez les rats recevant $2,5 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{jour}^{-1}$ pendant trois mois, mais les doses de 25 à $75 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{jour}^{-1}$ ont causé des dommages au foie. A des doses de $37,5 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{jour}^{-1}$ chez les chiens, les résultats observés sont une diminution du poids, augmentation du nombre de décès, changement de la chimie du sang et dommage de foie et de rein [60].

II.6.3. Effets sur la reproduction

Dans une étude sur la reproduction étalée sur trois générations de rats, les auteurs n'ont noté aucun effet nocif à des doses de 3,5 et $10,5 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{jour}^{-1}$ de métribuzine, comme en témoignait une évaluation de la fertilité, de la performance à la lactation et du développement des ratons [49]. Une dose de $15 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{jour}^{-1}$ (la dose la plus élevée examinée), n'a montré aucune influence sur la reproduction [60].

II.6.4. Effets tératogéniques

Dans une étude tératogénique, où des lapines gravides ont reçu des doses de 15, 45 ou $135 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ p. c. jour}^{-1}$, du 6^{ème} au 18^{ème} jour de la gestation, des effets toxiques, comme la baisse du poids corporel, ont été observés chez celles qui avaient reçu la dose supérieure [49 et 60].

Aucun effet toxique ni tératogène sur les mères ou les embryons n'a été observé lorsque des rates ont reçu des doses de 5, 15, 50 ou $100 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ p. c. jour}^{-1}$ de métribuzine par sonde gastrique, du 6^{ème} au 15^{ème} jour de la gestation. Chez les rats, des poids corporels fœtaux réduits ont été observés à une dose de $70 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{jour}^{-1}$, et un retardement du développement

est observé à une dose de $200 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{jour}^{-1}$. D'autres études sur des lapins suggèrent que la métribuzine est peu susceptible de causer des effets tératogéniques chez l'homme dans des circonstances normales [49].

II.6.5. Effets mutagènes

Les essais sur les animaux vivants et sur des cultures ont prouvé que la métribuzine n'a aucune activité mutagénique [60]. Elle ne s'est pas avérée mutagène dans plusieurs essais bactériens ou dans des essais sur la mutation microbienne [49].

II.6.6. Effets cancérrogènes

Il n'y a aucune indication des effets cancérrogènes chez les rats recevant des doses diététiques jusqu'à environ $15 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{jour}^{-1}$ pendant deux ans [60]. Dans une autre étude, des souris albinos ont reçu des aliments renfermant 7 ; 28 ou $112 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{jour}^{-1}$. Il n'a été décelé aucune hausse significative d'un type spécifique de tumeur à aucune des doses [49 et 65].

La dose journalière acceptable (DJA) de métribuzine a été calculée comme suit [49] :

$$\text{DJA} = \frac{0,83 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ p.c. jour}^{-1}}{100} = 0,0083 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ p. c. jour}^{-1}.$$

où :

$0,83 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ p. c. jour}^{-1}$ est la dose sans effet nocif observé évaluée lors d'une étude sur deux années chez les chiens,

100 est le facteur d'incertitude.

La concentration maximale acceptable (CMA) de métribuzine dans l'eau potable est de $0,08 \text{ mg.L}^{-1}$ ($80 \mu\text{g.L}^{-1}$), elle est dérivée de la DJA comme suit :

$$\text{CMA} = \frac{0,0083 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ p.c. jour}^{-1} \times 70 \text{ kg} \times 0,2}{1,5 \text{ L.jour}^{-1}} = 0,08 \text{ mg.L}^{-1}.$$

où :

$0,0083 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ p.c. jour}^{-1}$ est la DJA calculée précédemment.

70 kg est le poids corporel moyen d'un adulte.

0,20 est la proportion de l'apport quotidien de métribuzine attribuée à l'eau potable.

$1,5 \text{ L.jour}^{-1}$ est la consommation moyenne quotidienne d'eau potable d'un adulte.

LE SOL

III.1. GENERALITES

Le sol consiste en de nombreux composants solides (minéraux et organiques) irrégulièrement fragmentés, diversement associés et agencés en une géométrie tellement compliquée qu'elle est quasiment indéfinissable [81]. Il acquiert au cours de son évolution, sous l'influence de variables géologiques, biologiques, climatiques et hydrologiques, des charges électriques qui lui confèrent des propriétés physico-chimiques et thermodynamiques spécifiques [82].

Le sol est un milieu hétérogène, complexe, variable dans ses constituants physiques, chimiques et biologiques [51]. Il est composé de trois phases : solide, liquide et gazeuse [83].

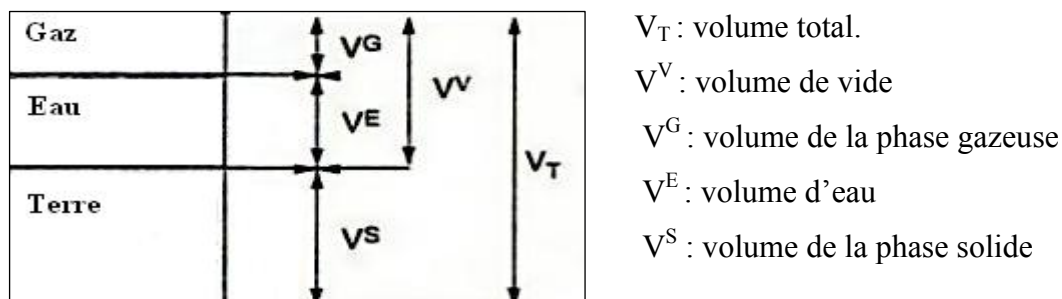


Fig. III.1. Schématisation des trois phases de sol [83].

III.2. PROPRIETES DES SOLS

Les constituants du sol interagissent pour lui conférer ses caractéristiques. Le sol est caractérisé par plusieurs paramètres, parmi les plus importants, il y a :

III.2.1. La texture

La texture reflète la part respective des constituants triés selon leur taille. La texture minérale est la proportion des sables, limons et argiles mesurés par l'analyse granulométrique. Elle s'exprime par un terme simple (ex. sableuse, argileuse) ou composé (ex. limono-sableux, limono-argileux), repéré dans un triangle des textures minérales, représenté sur la figure III.2, au sein duquel des catégories sont délimitées.

La texture conditionne directement la structure du sol, et donc la porosité et le régime hydrique. En particulier, la proportion d'argile influence la formation du complexe argilo-humique, la capacité d'échange, la fertilité et la profondeur d'enracinement. La texture est une propriété stable, ne variant qu'en fonction de l'évolution à long terme du sol [84].

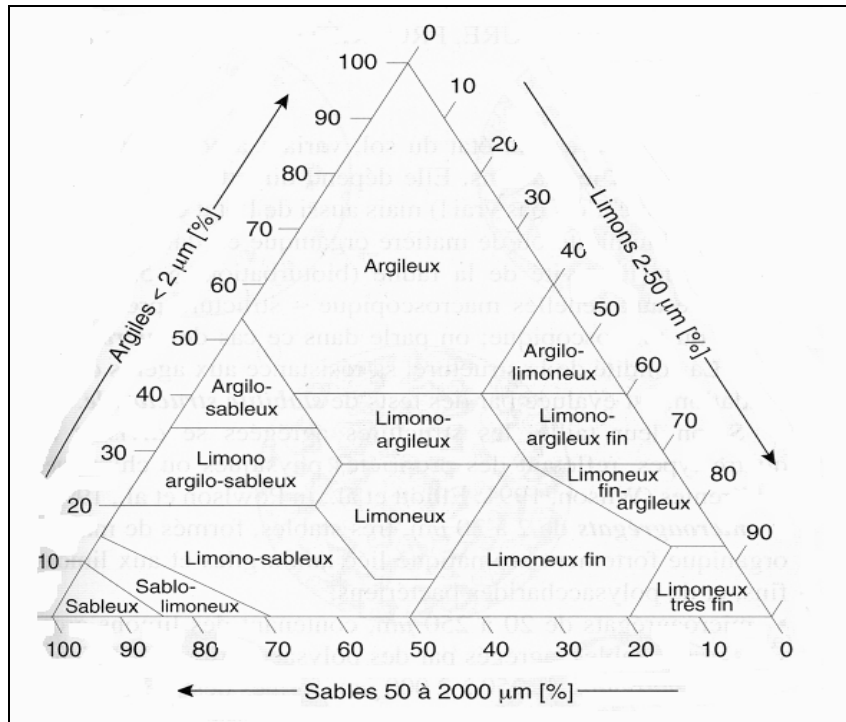


Fig. III.2. Triangle des textures minérales (USDA) [84].

III.2.2. La structure

La structure est un état du sol, variant à court terme, par exemple selon les saisons. Elle dépend directement de la texture, du taux d'humidité ou de matière organique et, dans une large mesure, de l'activité de la faune.

Les changements affectant la structure du sol modifient la circulation de l'eau. Celle-ci est très rapide dans les structures particulières grossières, moyenne dans les formes grumeleuses, presque nulle en cas de forte compaction [84].

III.2.3. La porosité

Selon le degré d'humectation, les vides du sol sont occupés en majeure partie soit par l'eau, soit par l'air. Leur ensemble représente la porosité [81 et 84]. Cette dernière résulte en fait de l'assemblage initial des constituants modifié par la différenciation pédologique [83]. Elle donne une bonne idée de l'état structural. Selon la taille des pores, elle se subdivise en macroporosité (vides $> 50 \mu\text{m}$), en mésoporosité ou porosité capillaire (vides de $0,2$ à $50 \mu\text{m}$), et en microporosité (vides $< 0,2 \mu\text{m}$). La mésoporosité dépend beaucoup de la texture, la macroporosité surtout de la structure [84].

La porosité renseigne sur les capacités hydriques ou d'air d'un sol, en volume ou en flux. Elle varie de 30 % dans des sols à texture très fine à 80 % dans les tourbes [84].

La porosité des argiles est très variable car le sol se gonfle ou se rétracte alternativement, s'agrège, se disperse, se compacte et se fendille [81].

La porosité de l'agrégat élémentaire (n^a) ou porosité texturale est constituée par des vides ménagés par l'assemblage des constituants élémentaires (plusieurs agrégats élémentaires assemblés forment une motte). Des vides plus grands forment la porosité structurale (n^s) et l'ensemble de tous les vides du sol, c'est-à-dire les vides situés entre les mottes, dans les mottes et dans les agrégats élémentaires constituent la porosité totale (n^T). La figure III.3 regroupe et définit ces différentes échelles de porosité [83].

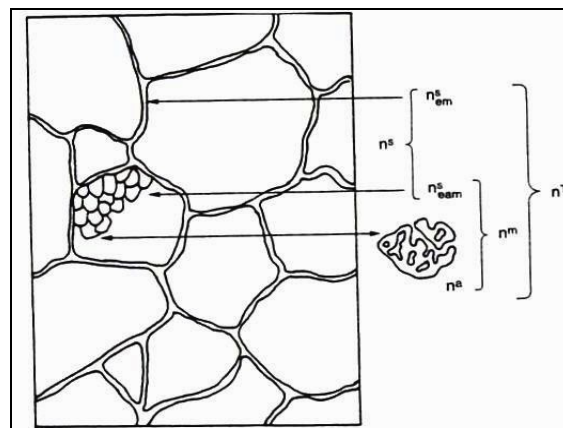


Fig. III.3. Les différentes échelles de la porosité des sols [83].

III.2.4. Le régime hydrique, l'eau du sol

Le régime hydrique du sol dépend directement des trois propriétés précédentes :

- la texture détermine les forces de rétention de l'eau,
- la structure influence la circulation de l'eau,
- la porosité définit le volume du réservoir hydrique du sol.

Le taux d'humidité est extrêmement sensible aux précipitations récentes, au drainage ou au couvert végétal [84].

L'eau se répartie en eau de ruissellement qui circule au sein des horizons supérieurs, parallèlement à la surface, eau gravitaire entraînée par la pesanteur et qui circule le plus souvent verticalement dans les pores grossiers du sol (supérieurs à 10 μm) et une eau retenue

par les sols au cours de l'infiltration, et qui occupe les pores moyens et fins (inférieurs à 10 μm environ) [85].

III.2.5. Le complexe argilo-humique

Dans l'écosystème, le sol est le siège privilégié de la rencontre entre les mondes minéral et organique. Un cation, généralement le calcium ou le fer, assure la liaison des argiles et des polymères organiques, en formant un pont entre les deux. Le calcium donne des liaisons solides, très stables, qui empêchent une minéralisation trop rapide de la matière organique humifiée et qui s'opposent à la dispersion des argiles. Le complexe humus-calcium-argile confère au sol une teinte noire, bien visible dans les sols carbonatés. Le fer remplace peu ou prou le calcium dans les sols décalcifiés ou dans des sols calciques riches en fer. La liaison y est plus fragile, à cause de l'eau d'hydratation qui entoure les cations. Le complexe humus-fer-argile colore le sol en brun [84].

III.2.6. Le pH des sols

L'acidité d'échange est évaluée par la mesure du pH. On détermine le pH_{eau} par analyse d'un échantillon placé dans de l'eau distillée. Dans ce cas, l'électrode ne mesure que les protons de la solution du sol, puisque aucun échange n'est effectué ; on parle alors d'acidité actuelle ou active. Le pH_{eau} est un peu plus élevé que le pH_{KCl} de 0,2 à 1,5 unité selon les cas. Le pH_{KCl} est le vrai pH du sol, puisqu'il intègre dans une certaine mesure les caractères physico-chimiques des solides du sol [84].

III.3. LES CONSTITUANTS DU SOL

III.3.1. Les constituants minéraux

La fraction qui détermine d'une manière décisive le comportement physique du sol est l'argile puisqu'elle exhibe la surface spécifique la plus grande et est, par conséquent, la plus active dans les processus physico-chimiques. Les particules d'argiles absorbent l'eau et donc provoquent le gonflement et le retrait du sol selon qu'il se mouille ou se dessèche. La plupart de celles-ci sont chargées négativement.

Le terme argile ne désigne pas seulement une gamme de dimension de particules mais un grand groupe de minéraux ; certains d'entre eux sont amorphes mais beaucoup se présentent

sous la forme de microcristaux hautement structurés de taille colloïdale [81]. L'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse [86]. La fraction argileuse diffère donc minéralogiquement aussi bien que dimensionnellement des sables et limons qui sont composés principalement de quartz et d'autres particules minérales primaires qui n'ont pas été transformées chimiquement en minéraux secondaires comme c'est le cas de l'argile.

Les minéraux argileux diffèrent quelque peu dans la densité de leur charge superficielle (c'est-à-dire, le nombre de sites d'échange par unité de surface de la particule), et diffèrent beaucoup dans leur surface spécifique [81].

III.3.2. Les constituants organiques

Les sols contiennent des matières organiques (MO) qui proviennent de la dégradation des débris végétaux et animaux à la surface par les microorganismes [85, 87 et 88].

La teneur des sols en MO est très variable selon les conditions de leur formation, du type de sol et est très étroitement liée aux conditions de la pédogenèse. Les sols cultivés présentent cependant une gamme de richesse en MO plus limitée, de 0 à 20 % en masse, et beaucoup ont une teneur comprise entre 1 et 10 %. Les MO ne sont pas réparties uniformément dans le sol ; leur teneur est toujours plus grande en surface et décroît en profondeur.

Les constituants organiques les plus importants pour les propriétés des sols sont les substances humiques (SH) [3 et 88]. La formation des SH implique des processus d'humification qui ont lieu dans les sols, dans les sédiments et dans les eaux naturelles [87].

Le facteur principal contrôlant la composition de la MO est la végétation en place, ce qui confère aux SH une composition variable d'un sol à l'autre. Les SH sont composées de divers groupements : aliphatiques, aromatiques, acides carboxyliques, phénoliques et leurs dérivés [85].

Selon leur solubilité dans l'eau, les SH sont classées en trois fractions distinctes [85, 86, 87, 89 et 90] :

Les acides humiques : solubles en milieu alcalin et insolubles en milieu fortement acide,

Les acides fulviques : solubles dans toute la gamme de pH,

Les humines : insolubles à tous les pH.

ADSORPTION DES PESTICIDES SUR LE SOL

IV.1. GENERALITES

La recherche sur les phénomènes de sorption des pesticides dans les sols est de grande importance du point de vue environnemental [91]. Les interactions d'adsorption de pesticides dans le sol peuvent impliquer soit les composants minéraux, soit ceux organiques, ou tous les deux à la fois [92].

L'étude du devenir des pesticides dans le sol est réalisée le plus souvent au laboratoire. Elle comporte le suivi de l'adsorption en batch et/ou en régime dynamique. A la fin de chaque étude, plusieurs paramètres peuvent être évalués. Ces paramètres permettent d'expliquer comment se produit l'adsorption d'un soluté sur un sol [1].

IV.2. DEFINITION

L'adsorption est la fixation d'un soluté qui passe de la phase liquide à la phase solide par mise en jeu de liaisons [15]. Elle définit la propriété de certains matériaux à fixer sur leur surface des molécules d'une manière plus ou moins réversible [29].

L'adsorption sur les sols fait que les espèces chimiques passent d'une phase fluide sur les surfaces des constituants minéraux et organiques du sol. De tels constituants sont capables d'exercer une attraction sur des ions ou des molécules non ionisées et ainsi de les retenir par adsorption. Les ions ou les molécules non ionisées retenus sont des adsorbats [3].

Les liens entre l'adsorbant et l'adsorbat sont de deux natures [29] :

- l'adsorption physique (non spécifique) fait intervenir des forces de Van Der Waals ; la fixation est réversible,
- L'adsorption chimique (spécifique) dépend des fonctions chimiques de la surface des adsorbants ; la fixation est irréversible.

IV.3. CINETIQUE ET MODELES D' ADSORPTION

IV.3.1. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption, proprement dite, n'est pas encore décrite de façon satisfaisante [93 et 94].

Les études de cinétiques d'adsorption représentent le suivi de la quantité de pesticide adsorbée en fonction du temps. Ces études permettent d'établir le temps au bout duquel l'équilibre est atteint [1].

Les cinétiques d'adsorption des pesticides par les sols font apparaître très souvent deux phases d'adsorption, la première, rapide, de quelques heures et la deuxième, lente, pouvant durer quelques semaines [22] en fonction des caractéristiques respectives du sol et du produit [1].

IV.3.2. Modèle d'adsorption

Le processus d'adsorption est décrit à l'aide d'une isotherme d'adsorption [93]. Cette dernière est une représentation graphique des données d'équilibre des concentrations du pesticide en solution et retenu sur le sol, à une température donnée [19].

Le choix du modèle est déterminant pour mieux appréhender les résultats obtenus. Les modèles les plus utilisés sont ceux de Freundlich et de Langmuir, mais le modèle de Freundlich reste de nos jours, le plus utilisé pour l'étude de l'adsorption des produits phytosanitaires sur les sols [1, 3 et 19].

IV.3.2.1. Modèle de Freundlich

L'isotherme représentée selon le modèle de Freundlich peut convenir dans toutes les situations pour décrire l'adsorption des pesticides même si les concentrations restent faibles [1]. Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface du solide [86] :

$$q = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (1)$$

où :

q : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant.

K_F : constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du solide pour le produit.

C_e : concentration à l'équilibre

1/n : constante de Freundlich caractérisant l'affinité du produit pour le solide en laboratoire principalement [1].

La linéarisation par passage au logarithme de la relation de Freundlich conduit à l'équation :

$$\log q = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (2)$$

Selon la valeur de $1/n$, diffèrent les allures des isothermes qui ont été définies auparavant ; ainsi, on distingue [1] :

- $1/n = 1$: l'isotherme linéaire de type C ;
- $1/n > 1$: l'isotherme concave de type S ;
- $1/n < 1$: l'isotherme convexe de type L ;
- $1/n \ll 1$: l'isotherme de type H.

Ces différents types d'isothermes sont schématisés sur la figure IV.1 où q_a est la quantité adsorbée.

IV.3.2.2. Modèle de Langmuir [1 et 86]

C'est un modèle simple qui est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies :

- l'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini ;
- chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée ;
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins.

Ce modèle est très utile pour l'adsorption monomoléculaire d'un soluté à la surface d'un adsorbant ; son usage est répandu pour le charbon actif et les argiles.

Il est décrit par l'expression suivante :

$$q = Q_m [K_L \cdot C_e / (1 + K_L \cdot C_e)] \quad (3)$$

où :

q : capacité ou quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant ;

Q_m : capacité adsorbée maximale théorique ;

K_L : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption.

La linéarisation de l'équation est :

$$1/q = [(1 / Q_m \cdot K_L) \cdot (1/C_e) + 1 / Q_m] \quad (4)$$

On obtient l'équation d'une droite de pente $1/Q_m \cdot K_L$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m$.

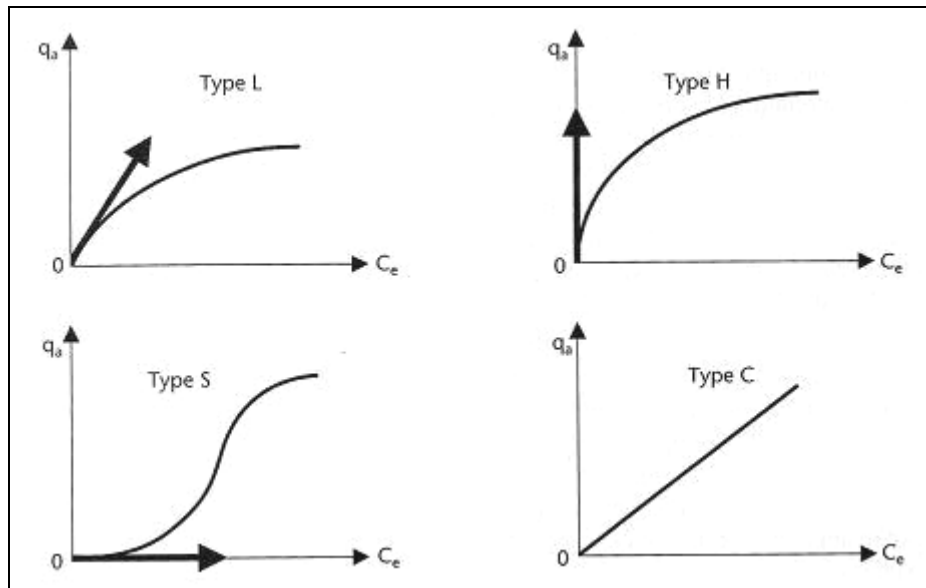


Fig. IV.1. Les quatre classes d'isothermes d'adsorption [3].

(La pente à l'origine est indiquée par une flèche).

IV.4. LES MECANISMES MOLECULAIRES DE L'ADSORPTION DES PESTICIDES DANS LE SOL

IV.4.1. Les interactions entre les surfaces adsorbantes et les molécules de pesticides [3]

La composition et la structure des molécules de pesticides, d'une part, et les caractéristiques des surfaces des constituants des sols, d'autre part, font que plusieurs interactions peuvent s'établir et être à l'origine d'une attraction ou d'une répulsion. Dans le cas d'une attraction, si les molécules qui en font l'objet restent associées aux surfaces, elles sont adsorbées. On distingue les interactions qui mettent en jeu des molécules non ionisées de celles qui concernent des ions. Celles qui mettent en jeu des molécules ionisées peuvent être à l'origine d'une attraction et être une des causes de la rétention par adsorption ou, au contraire, donner lieu à une répulsion. Celles qui concernent les molécules non ionisées ne sont à l'origine que d'une attraction.

IV.4.2. Rôle de l'eau [3]

Les molécules d'eau jouent un rôle important dans les mécanismes de l'adsorption en participant à plusieurs interactions avec les surfaces adsorbantes et les molécules de pesticides à l'état dissous et adsorbé.

Pour s'approcher des surfaces adsorbantes, les molécules organiques doivent diffuser dans un film d'eau plus ou moins épais. Deux possibilités peuvent être envisagées à proximité des surfaces :

- les molécules organiques s'adsorbent sur les mêmes sites que ceux qui retiennent les molécules d'eau. Dans ce cas, elles doivent s'échanger avec des molécules d'eau si leur affinité pour les sites est plus grande.
- les molécules organiques diffusent jusqu'à des parties hydrophobes des surfaces où les molécules d'eau ne sont pas ou peu retenues.

IV.4.3. Correspondance entre les interactions et les mécanismes moléculaires [3]

L'ensemble des considérations précédentes conduit à établir des correspondances entre la nature des interactions entre les molécules et les surfaces, d'une part, et les mécanismes moléculaires de l'adsorption, d'autre part (tableau IV.1). Pour les pesticides ionisables, la nature du mécanisme d'adsorption dépend du pH. Plusieurs mécanismes peuvent coexister dans ces conditions données et leur importance relative varie en fonction du pH.

IV.5. FACTEURS EXPERIMENTAUX

Un certain nombre de facteurs expérimentaux ont une influence sur les quantités retenues par la phase solide et sont déterminées à partir de la composition de la phase liquide. Si l'équilibre est atteint, elles permettent de caractériser l'adsorption, sinon elles ne donnent qu'une information instantanée sur la sorption. Le facteur temps a donc une grande importance pour l'interprétation des résultats expérimentaux [3].

IV.5.1. La température

Les quantités adsorbées dépendent diversement de la température selon le type d'interactions mise en jeu, mais, très souvent, elles diminuent avec une augmentation de température, en particulier pour les molécules organiques non ionisées qui sont retenues par adsorption physique. Un abaissement de la température peut provoquer une précipitation des pesticides très peu solubles qui peut alors être confondue avec l'adsorption [3]. Dans certains cas la température élevée favorise l'adsorption ; c'est le cas des triazines sur les acides humiques [18].

Tab. IV.1. Correspondance entre le type d'interaction et le mécanisme d'adsorption [3].

interaction molécule/surface	mécanisme de l'adsorption	représentation schématique du mécanisme	exemple de pesticide
liaison ionique	échange d'ions		ions pyridinium, bases faibles ionisées
liaison de complexation	échange de ligands		acides faibles ionisés, urées substituées, carbamates
liaison hydrogène	échange de molécules		acides faibles non ionisés, triazines, urées substituées, carbamates
interactions polaires	échange de molécules		acides faibles non ionisés, triazines, urées substituées, carbamates
forces de dispersion	adsorption avec ou sans échange de molécules		molécules peu polaires et apolaires
: molécule de pesticide. a : l'atome d'hydrogène d'un groupe OH de la surface est partagé avec un atome de la molécule organique. b : l'atome d'hydrogène appartenant à la molécule organique est partagé avec un atome d'oxygène de la surface.			

IV.5.2. Le pH

Le pH est la grandeur relative à la phase liquide qui a le plus d'influence sur l'adsorption des pesticides ; en effet [3 et 95] :

- il détermine l'ionisation des molécules ionisables qui les fait passer sous la forme d'anions ou de cations selon la valeur de leurs constantes d'ionisation,
- il détermine également la nature et le nombre de charges électriques portées par les surfaces des minéraux et des substances humiques,
- il peut modifier l'assemblage et la structure des minéraux et des substances humiques en favorisant leur floculation ou leur dispersion et en changeant les associations interparticulaires ainsi que la conformation des polymères organiques.

Le pH du milieu influence l'adsorption des pesticides. En effet, pour une molécule acide faible, l'adsorption diminue quand le pH diminue alors qu'elle augmente quand le pH diminue pour une molécule base faible [31]. Chen et *al.* (2004) ont montré que le pH n'influe pas sur l'adsorption des pesticides non ioniques [96].

IV.5.3. La teneur en eau ou taux d'humidité

L'eau contenue dans un milieu adsorbant influence l'adsorption par son rôle dans les mécanismes de l'adsorption et par son effet sur l'accessibilité des sites d'adsorption.

Il n'existe pas de relations quantitatives entre la teneur en eau et les quantités de pesticides adsorbées [3].

Des auteurs ont montré que les pesticides appliqués sur un sol sec seraient plus rapidement adsorbés par l'effet de l'absorption de l'eau [26].

IV.5.4. Les modalités de l'agitation mécaniques des suspensions [3]

L'expérience montre que le type d'agitation utilisé et l'intensité de l'agitation ont une influence parfois non négligeable sur les quantités adsorbées. Cela s'observe en particulier avec les matériaux terreux dont on sait qu'ils forment des agrégats de stabilité très variable et qui peuvent plus ou moins résister aux actions mécaniques de l'agitation. Or, la destruction d'agrégats peut modifier, à la fois, l'aire de l'interface liquide-solide et ses propriétés physico-chimiques, ce qui explique son influence possible sur les quantités adsorbées.

IV.5.5. Les transformations chimiques [3]

Les matériaux terreux sont le siège de transformations chimiques biotiques et abiotiques qui peuvent interférer avec les mesures d'adsorption. Il est donc indispensable de les supprimer quand on est dans des conditions où elles sont susceptibles d'exister. Quand on étudie l'adsorption de substances facilement oxydables, il peut être souhaitable de procéder sous une atmosphère d'azote, ce qui évidemment complique l'expérience. Certaines substances sont photosensibles et il faut les manipuler à l'abri de la lumière et utiliser de la verrerie actinique. Enfin, les matériaux terreux sont toujours très riches en microorganismes capables de dégrader les pesticides. Quand les mesures durent longtemps, il peut être utile de travailler sur des matériaux stérilisés et dans des conditions stériles. Cela ne résout pas tout cependant, d'une part, parce que la stérilisation n'est pas toujours totale et sans effet sur les constituants du sol, et d'autre part, parce que les transformations chimiques abiotiques ne peuvent pas être évitées.

IV.5.6. Le temps [3]

L'interprétation des mesures de sorption est souvent difficile étant donné qu'il n'est jamais certain que l'équilibre soit atteint. Il l'est probablement assez rapide dans le cas de particules non poreuses en suspension ; en revanche, avec des particules ou des massifs organo-minéraux poreux comme le sont les matériaux terreux, l'équilibre peut être atteint très lentement.

IV.5.7. Les pertes de substances [3]

Il est prudent de s'assurer de l'absence d'adsorption sur les parois des récipients et de toutes les parties des dispositifs expérimentaux en contact avec la substance étudiée. Il faut également prendre des précautions avec les substances volatiles soit pour limiter leur volatilisation, ce qui est en général difficile, soit pour mesurer les quantités volatilisées pour en tenir compte dans les calculs des quantités adsorbées.

IV.6. INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU SOL SUR L'ADSORPTION DES PESTICIDES

Les sols sont habituellement hétérogènes, et contiennent un mélange complexe de composants organiques et minéraux ; chacun d'entre eux a différentes affinités avec les pesticides [97]. La matière organique s'est avérée la variable de sol la plus rapportée à l'adsorption de pesticide. Cependant, dans beaucoup d'autres cas l'adsorption est due aux argiles [1, 50 et 98].

IV.6.1. La matière organique

Les substances humiques peuvent interagir avec les pesticides de différentes manières, mais les phénomènes d'adsorption restent majoritaires et contrôlent la concentration de ce dernier dans la phase liquide de sol [47].

Plusieurs études signalent que la matière organique joue un rôle important dans l'adsorption des pesticides sur les sols et que l'amendement organique permet de contrôler leur lixiviation et de réduire la contamination des eaux souterraines [4, 18, 19, 92, 97, 99-104].

L'adsorption sur les matières organiques des sols est due à la présence de plusieurs groupes fonctionnels dont [3] :

- des groupes polaires (hydrophiles) comme les groupes carboxyliques, phénoliques, hydroxyles et tout les groupes azotés.
- des groupes apolaires (hydrophobes) comme les groupes aliphatiques et aromatiques.

IV.6.2. Les minéraux

Les minéraux argileux sont des matériaux qui ont une capacité d'adsorption élevée des composés organiques. Ces minéraux peuvent être employés, seuls ou être mélangés au sol, comme barrières contre les polluants organiques. Cependant, ils sont moins efficaces à diminuer le transport des polluants organiques hydrophobes, qui sont principalement adsorbés sur les matériaux organiques [105].

Les minéraux argileux peuvent réduire également la photodégradation et la volatilisation des pesticides [106]. Parmi ces minéraux, la montmorillonite et la kaolinite jouent un rôle majeur dans l'adsorption et la conservation des pesticides organiques sur les sols [107].

Des études montrent qu'une augmentation de la teneur en argile a comme conséquence la mobilité décroissante des pesticides [19, 92 et 104].

Les surfaces des minéraux doivent leurs propriétés adsorbantes à la présence de [3] :

- charges électriques, le plus souvent négatives, rarement positives.
- cations métalliques, soit en tant que cations compensateurs des charges électriques négatives (principalement Ca^{2+} , Mg^{2+} ,...), soit comme éléments constitutifs des surfaces cristallines (principalement Al^{3+} , Fe^{3+} ,...).
- groupes hydroxyles OH.

Les interactions entre les matières humiques et l'argile conduisent à la formation de complexes argilo-humiques qui adsorbent mieux les polluants organiques selon Saada et al. (2003) [108].

Les caractéristiques des adsorbants du sol (minéraux et organiques) à l'origine des sites d'adsorption des pesticides sont résumées dans le tableau IV.2.

Tab. IV.2. Caractéristiques des adsorbants du sol à l'origine des sites d'adsorption des pesticides [3].

Constituants	Adsorbants	Caractéristiques		
Minéraux	Minéraux argileux	Charges électriques	Charges portées par le réseau cristallin	
			Charge provenant de l'ionisation des groupes OH situés sur les bords des feuillets	
		Groupes OH	OH situés sur les bords des feuillets et sur les surfaces basales des minéraux	
	Oxydes et hydroxydes métalliques (Al, Fe, Mn)	Cations	Cations appartenant au réseau cristallin	
			Cations compensateurs des charges électriques et situés sur les surfaces	
			Charges électriques	Charges provenant de l'ionisation des groupes OH
		OH	Groupes OH sur toute la surface des solides	
		Cations	Cations appartenant au réseau	
Cations compensateurs des charges électriques situés sur les surfaces				
Matière organique	Groupes chimiques polaires	Groupes polaires ionisés, porteurs d'une charge électrique	Charges provenant de l'ionisation des groupes chimiques fonctionnels R-O-, RCOO ⁻ , RNH ³⁺ , R ₁ R ₂ NH ²⁺ , ,,,	
		Groupes polaires non ionisés	R-OH, RCOOH, RNH ₂ , R ₁ R ₂ NH,,,	
		Groupes sans proton	- CO, - CS, - CN	
	Groupes chimiques apolaires	Structures aliphatiques	Groupes saturés	
		Structures aromatiques	groupes insaturés	

IV.7. ADSORPTION DE LA METRIBUZINE

La métribuzine est fortement soluble dans l'eau, elle est faiblement à modérément adsorbée dans la plupart des sols [48-50, 56 et 69]. L'adsorption de cet herbicide varie en fonction des constituants minéraux et organiques du sol, elle augmente peu avec la teneur en argile et fortement avec la teneur en matière organique [109].

D'autres caractéristiques de sol, telles que la faible humidité, les basses températures et les conditions acides, peuvent également augmenter l'adsorption de la métribuzine [69].

Plusieurs auteurs ont montré que l'adsorption de la métribuzine est liée au pH du sol, si ce dernier augmente l'adsorption diminue [69 et 109].

Henriksen *et al.* (2002), Khoury *et al.* (2003), Singh (2006) et Huertas-Pérez *et al.* (2006) ont indiqué que la teneur en carbone organique est le plus grand facteur responsable de l'adsorption de la métribuzine sur le sol [48, 70, 71 et 76].

Les résultats de Majumdar et Singh (2007) indiquent que l'addition de fumier améliore l'adsorption de la métribuzine sur le sol. Les auteurs ont corrélé cette élévation avec la grande teneur en carbone organique de sol, ainsi qu'avec la diminution du pH suite à l'ajout de fumier [50].

Singh (2006) a montré qu'après la fertilisation d'un sol limono-sableux par l'urée, l'adsorption de la métribuzine sur ces derniers a légèrement augmenté, due au changement de configuration de la matière organique du sol qui dépend au pH [48].

Stenrod *et al.* (2007) ont montré que l'adsorption de la métribuzine sur les couches superficielles d'un sol limoneux est supérieure à son adsorption sur des couches plus profondes. Cette différence est expliquée par la variation de la teneur en matière organique avec le profil du sol. Ils ont montré que ce sol a une faible capacité d'adsorption de la métribuzine [51].

Khoury *et al.* (2003) ont montré que l'adsorption de la métribuzine sur un sol argileux est supérieure à son adsorption sur un sol limono-sableux [76].

Matériel et protocole expérimental

V.1. PRODUITS ET MATERIELS

V.1.1. PRODUITS

- Standard (étalon) pur de métribuzine à 99,3% de pureté (Sigma-Aldrich).
- Métribuzine commerciale 70 % (Métriphar 70).
- Méthanol pour HPLC (Sigma – Aldrich).
- Chlorure de calcium-2-hydraté à 99 % de pureté (Riedel-deHaen).
- Chlorure d'hydrogène 37 % (Fluka).
- Hydroxyde de sodium en pastille à 99 % de pureté (Riedel-deHaen).

V.1.2. MATERIELS

- Appareil d'agitation par rotation des solutions du sol (**figure V.3**).
- Verrerie courante de laboratoire (pipette, fiole, ...).
- Membrane de porosité 0,45 μm en acétate de cellulose (Sartorius 0,45 μm , diamètre = 47 mm).
- pH mètre (HANNA instruments, pH 211).
- Balance de précision (DENVER Instruments, d=0,1 mg, max=210 g).
- Pompe à vide (PHYWE, KNF NEUBERGER, 4 bars).
- Centrifugeuse, (Hettich, EBA III, 6000 tr.min⁻¹).
- Autoclave (CERTOCLAV, 18 L, 4,1 bars, 125 à 140 °C).
- HPLC (WATER 600 controller, détecteur: PAD WATER 2996, Logiciel: millennium (Empower pro)), utilisant une colonne (NOCLEOSIL 5 C18, L=250 mm, D=4-6 mm).
- Tube en polypropylène de 50 mL, stérile et avec bouchon à vis.

V.2. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

V.2.1. ECHANTILLONNAGE DU SOL

Deux échantillons de sol ont été prélevés sur une profondeur de 30 cm selon un protocole expérimental établi selon la norme AFNOR NFX31-100 [83].

Le sol **A** provient d'une parcelle cultivée située à CHEBACHEB à une vingtaine de kilomètres à l'est d'ALGER dans la plaine de la MITIDJA. Il est utilisé pour déterminer la cinétique d'adsorption et étudier l'influence de différents paramètres.

Le **sol B** qui provient de l'ENP fait l'objet d'une autre étude et sert uniquement d'élément de comparaison.

Ces deux sols ont été analysés au laboratoire de physique du sol de département pédologie (INA). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le **tableau V.1**.

Tab. V.1. Quelques caractéristiques des deux sols utilisés.

Caractéristiques		Sol A	Sol B
Granulométrie	Argile %	39,45	30,00
	Limon %	40,33	27,40
	Sable %	20,22	42,60
Matière organique %		3,01	2,59
Carbone organique %		1,75	1,51
Densité réelle		2,51	2,22
Densité apparente		1,49	0,99
Porosité		0,41	0,55
pH _{eau}		7,48	7,85

L'analyse granulométrique a consisté à séparer la partie minérale de la terre en catégories classées d'après les dimensions des particules minérales inférieures à 2 mm. Ce classement s'est effectué selon l'échelle internationale (Association Internationale de la Science du Sol, AISS 1930) de la façon suivante [83] :

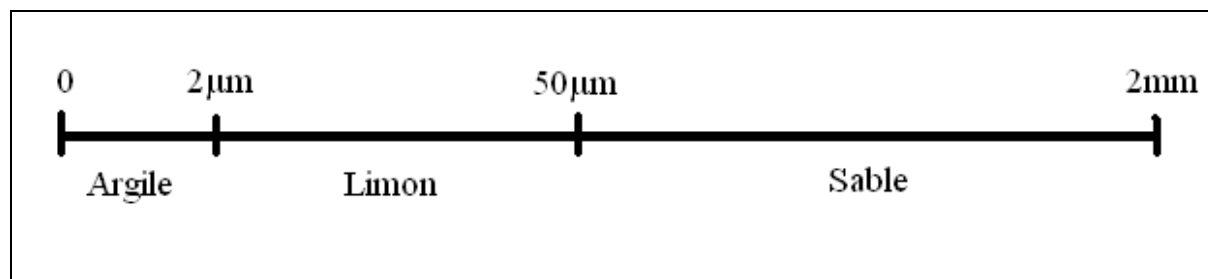


Fig. V.1. Classement des particules minérales selon l'AISS [83].

La nature des deux sols est déterminée selon le triangle des textures minérales donné sur la **figure III.2**.

Sol A : limono-argileux à la limite de argilo-limoneux et/ou argileux ;

Sol B : limono-argileux à la limite de limono-argilo-sableux et/ou limoneux.

V.2.2. PREPARATION DU SOL (ADSORBANT)

Avant de les mettre en contact avec les solutions de métribuzine, les échantillons de sol ont été préparés de la façon suivante :

- émiettement des mottes,
- séchage à l'air libre pendant un temps qui dépend de taux d'humidité de sol,
- broyage grossier pour réduire les agrégats,
- tamisage à 2 mm [51 et 110].

V.2.3. STERILISATION DU SOL [3]

La stérilisation appliquée à des matériaux terreux peut être nécessaire pour éviter ou limiter les interférences entre les phénomènes de dégradation et d'adsorption.

Pour cela, nous avons choisi une méthode thermique. Elle consiste à chauffer l'échantillon de sol dans un autoclave pendant 1 heure à une température de 120 °C.

V.2.4. CHOIX DU PESTICIDE

Une enquête préalable menée auprès des cultivateurs de la région Rouiba – Khemis El Khechna a permis d'identifier les principales matières actives utilisées pour les cultures maraîchères et intensives.

Notre choix s'est porté sur la métribuzine qui est un herbicide souvent utilisé dans la culture de la pomme de terre et qui a une solubilité dans l'eau relativement grande (supérieure à 1 g.L⁻¹) qui peut lui conférer une grande mobilité dans le sol.

V.2.5. PREPARATION DES SOLUTIONS DE METRIBUZINE

Pour les besoins de notre étude, nous avons préparé une solution mère de métribuzine de 50 mg.L⁻¹, obtenue par dissolution directe du standard pur dans une solution de CaCl₂ (0,01 M) pour éviter sa coagulation [111]. A partir de cette solution, nous avons préparé des solutions filles aux concentrations désirées de 2,5 à 17,5 mg.L⁻¹ par dilution dans une solution de CaCl₂ (0,01 M). Le pH de ces solutions est voisin de 6.

V.2.6. INSTALLATION D'ADSORPTION

Les essais de cinétique et d'adsorption ont été effectués à l'aide du montage que nous avons conçu et réalisé au laboratoire et qui est schématisé sur la **figure V.2**.

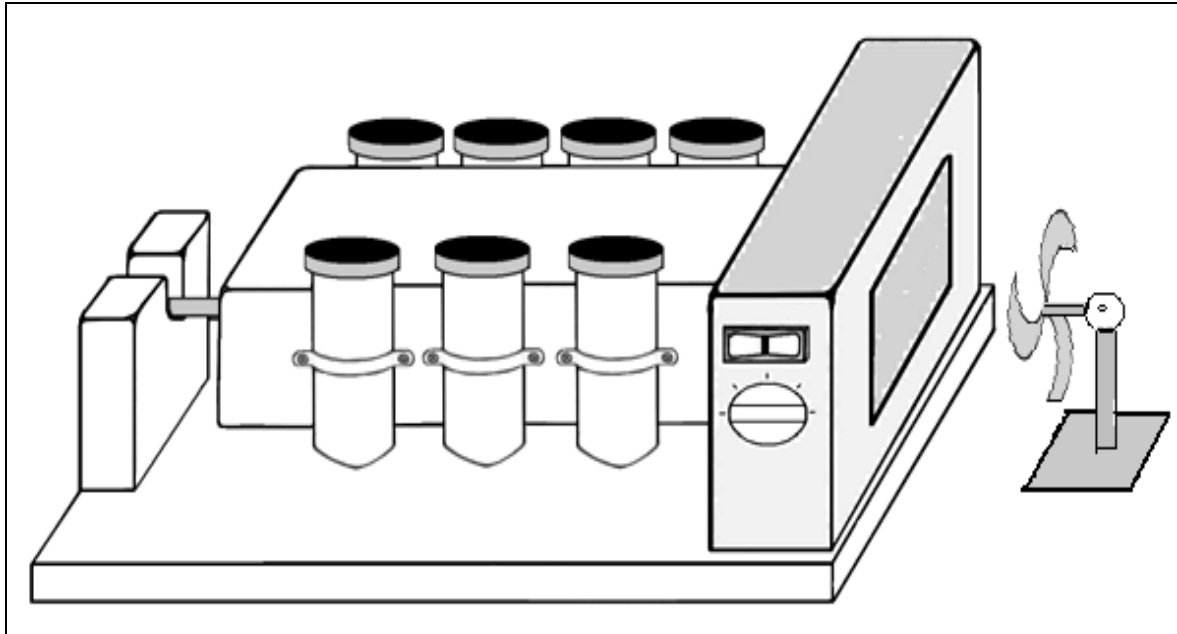


Fig. V.2. Schéma de l'installation d'adsorption.



Fig. V.3. Photo de l'installation d'adsorption.

Il est constitué principalement de :

- un moteur à vitesse de rotation variable ;
- un axe principal de rotation lié au moteur sur lequel sont fixés sept tubes en polypropylène par des colliers de serrage (chaque tube correspond à une concentration différente de métribuzine) ;
- un ventilateur pour refroidir et éviter le sur-chauffage du moteur ;

Plusieurs calculs ont été réalisés ainsi que certains paramètres sont pris en compte pour la réalisation de cette installation pour qu'elle puisse résister aux charges et à la rotation verticale. Cette installation possède plusieurs avantages ; nous pouvons citer :

- la même forme des récipients de contact sol-solution (tubes) ;
- une agitation par retournement qui offre un bon contact sol-solution ;
- la même vitesse de retournement des tubes pour tous les essais ;
- des conditions de température et de pression similaire pour les différents essais ;
- une vitesse de rotation réglable (choix de la meilleure vitesse pour un meilleur contact) ;
- absence de volume mort ;
- des tubes hermétiquement fermés pour éviter l'évaporation ;
- un volume réduit de l'appareillage (encombrement réduit) ;
- pas d'élévation notable de la température.

V.2.7. ESSAIS D'ADSORPTION

V.2.7.1. Cinétique d'adsorption

Pour déterminer le temps nécessaire pour que l'équilibre d'adsorption s'établisse, nous avons étudié la cinétique d'adsorption. Pour ce fait, nous avons mis en contact avec 5 g de sol avec 10 mL d'une solution de concentration de 17,5 mg.L⁻¹ en métribuzine dans plusieurs flacons. Chaque tube correspond à un temps d'agitation t déterminé allant de 5 min à 24 heures.

V.2.7.2. Isothermes d'adsorption

La méthode d'adsorption en batch a été appliquée pour obtenir les isothermes d'adsorption de la métribuzine. Cette adsorption se traduit par la variation de sa concentration dans la solution.

10 mL d'une solution de métribuzine de concentration C_0 variant de 2,5 à 17,5 mg.L⁻¹ avec un intervalle de 2,5 est mise en contact avec 5 g de sol dans les tubes de 50 mL hermétiquement fermés. Ces derniers sont soumis à une agitation continue par rotation assurée par le montage précédemment décrit pendant 24 heures à une vitesse de rotation entre 80 et 100 tr.min⁻¹.

Chaque expérience a été effectuée deux fois.

V.2.8. METHODE ANALYTIQUE ET MESURE DE CONCENTRATION

Une fois l'équilibre atteint (après 24 heures d'agitation), les solutions de sol récupérées sont :

- centrifugées pendant 30 minutes à 6000 tr.min⁻¹.
- filtrées sous vide en utilisant des membranes 0,45 µm en acétate de cellulose [78].
- les filtrats récupérés sont stockés au réfrigérateur jusqu'au moment de l'analyse par HPLC-PAD.

Un volume $V=10$ mL d'une solution de métribuzine est mis en contact avec une masse $M_s=5$ g de sol. L'adsorption de la métribuzine se traduit par une diminution de sa concentration dans la solution et par une augmentation simultanée de sa concentration dans le sol.

L'équation suivante nous permet de calculer la quantité q_a de métribuzine adsorbée [3] :

$$q_a = \frac{V(C_0 - C_e)}{M_s} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)} \quad (5)$$

Où :

C_0 est la concentration initiale en métribuzine (mg.L⁻¹) ;

C_e la concentration à l'équilibre (mg.L⁻¹).

V.2.9. FACTEURS INFLUENÇANT L'ADSORPTION

V.2.9.1. Humidité

L'humidité du sol étant tributaire des conditions climatiques, nous avons donc étudié son effet sur l'adsorption de la métribuzine.

Le taux d'humidité a été déterminé selon la norme AFNOR X31-102 [112].

On met une masse $m_0 = 5$ g de sol tamisé à 2 mm et séché à l'air libre dans l'étuve à 105 °C pendant 2 heures. On pèse l'échantillon et on remet à l'étuve. On procède ainsi jusqu'à ce que la masse se stabilise. On note la masse m_1 .

Le taux d'humidité H est donné par la relation :

$$H = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (6)$$

Les résultats obtenus montre que le sol prélevé et exposé à l'air libre à un taux d'humidité de $4,85 \pm 0,10$ %.

Pour un taux d'humidité inférieur à $4,85 \pm 0,10$ % le sol a été séché à 100 °C dans une étuve. Au bout d'une heure le taux d'humidité atteint est de $1,75 \pm 0,10$ %.

Pour des taux supérieurs à 4,85 %, le sol a été pulvérisé avec de l'eau du robinet. Nous avons retenu des taux d'humidité de $14,65 \pm 0,10$ % et $22,7 \pm 0,1$ %.

V.2.9.2. pH

Comme le pH du sol dépend de sa fertilisation (ajout d'engrais), nous l'avons fait varier pour voir son effet sur l'adsorption de la métribuzine.

Les différents pH sont obtenus par ajustement de la solution à des valeurs basiques ($9 \pm 0,2$ et $10,8 \pm 0,2$) à l'aide d'une solution de NaOH (1N) et à une valeur acide ($5 \pm 0,2$) par HCl (1N).

V.2.9.3. Nature du sol

Pour examiner l'effet de la nature du sol (granulométrie, matière organique) sur l'adsorption de la métribuzine, nous avons étudié l'adsorption de cet herbicide sur un autre sol de différentes proportions granulométriques et de matière organique.

V.2.9.4. Formulation commerciale

Des essais d'adsorption de la métribuzine commerciale (70 %) sur le sol ont été réalisés afin de distinguer l'effet de la formulation et de ses adjuvants sur l'adsorption de la métribuzine (matière active seulement), en fixant tous les autres paramètres de travail (pH, humidité).

RESULTATS ET INTERPRETATIONS

VI.1. ESSAIS PRELIMINAIRES

Pour étudier l'adsorption de la métribuzine, nous avons procédé au préalable à la détermination de sa longueur d'onde d'absorption optimale et de la courbe d'étalonnage.

VI.1.1. DETERMINATION DU PIC DE LA METRIBUZINE

Afin de déterminer la longueur d'onde à laquelle il faut doser la métribuzine, nous avons d'abord déterminé son spectre UV. Il a été obtenu par l'analyse d'une solution de métribuzine de concentration de $17,5 \text{ mg.L}^{-1}$ par HPLC-PAD entre 210 et 400 nm. L'appareillage utilisé est de marque WATER 600 controller muni d'un détecteur PAD WATER 2996 et d'une colonne NOCLEOSIL 5 C18 de 250 mm de longueur et de 4-6 mm de diamètre.

Les conditions d'analyse sont les suivantes : phase mobile méthanol/eau : 80/20 V/V, débit : 1 mL.min^{-1} , injection : $50 \mu\text{L}$. Nous avons constaté un maximum d'absorbance à 294,7 nm au bout d'un temps de séjour de 3,8 minutes.

Nous avons effectué toutes les analyses à cette longueur d'onde.

Le chromatogramme de la figure VI.1 montre le pic de la métribuzine.

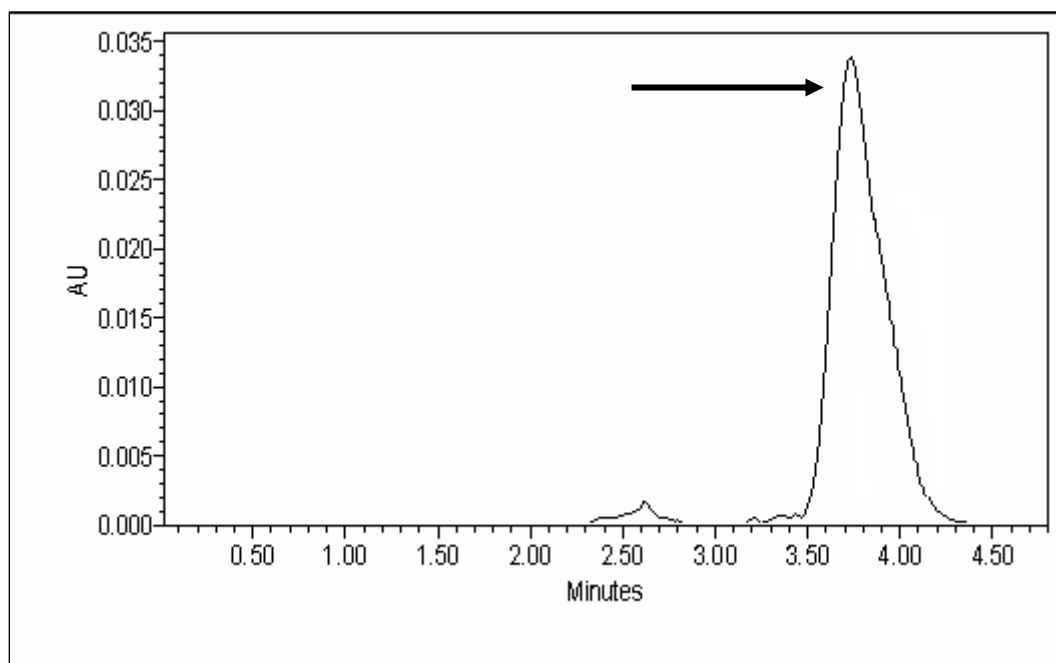


Fig. VI.1. Pic de la métribuzine à 294,7 nm.

(Phase mobile : méthanol/eau : 80/20 V/V, débit : 1 mL.min^{-1} , temps de séjour : 3,8 min).

VI.1.2. ETABLISSEMENT DE LA COURBE D'ETALONNAGE

Une série de solutions étalons de 2,5 à 50 mg.L⁻¹ a été préparée et analysée par HPLC-PAD pour déterminer le domaine de linéarité de l'absorbance de la métribuzine. Nous avons constaté, d'après les résultats d'analyse, que le maximum du domaine de linéarité est atteint à une valeur de 20 mg.L⁻¹. Nous avons donc choisi la plage de concentration constituée de sept points de 2,5 à 17,5 mg.L⁻¹ par intervalle de 2,5 entre deux concentrations successives (solutions filles).

Les résultats de l'analyse des solutions nous ont permis de tracer la courbe d'étalonnage représentée sur la **figure VI.2**.

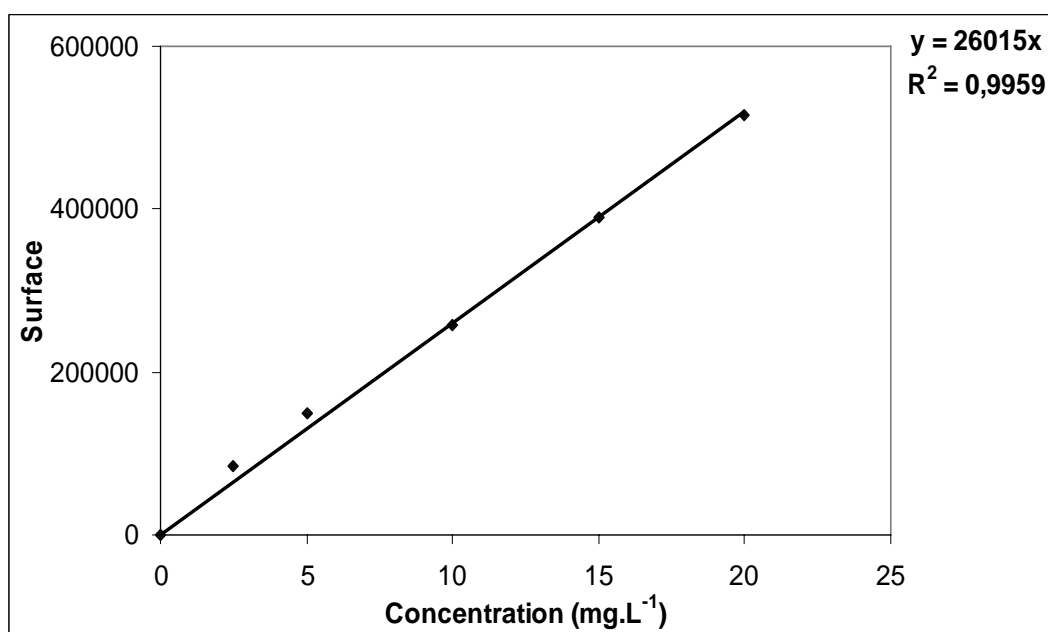


Fig. VI.2. Courbe d'étalonnage (surface du pic en fonction de la concentration).

Le coefficient de corrélation obtenu est satisfaisant et implique que cette courbe peut être utilisée pour évaluer correctement la suite du travail. Cette courbe d'étalonnage a été vérifiée pour tous les essais d'adsorption.

VI.1.3. VERIFICATION DES PHENOMENES PARASITES

L'interprétation des résultats correspondant aux quantités adsorbées peut s'avérer très difficile avec des observations ambiguës.

Etant donné que c'est la concentration de la métribuzine dans la phase liquide qui est déterminée, toute diminution de celle-ci peut conduire à une surestimation des quantités adsorbées. C'est pour cette raison qu'il faut essayer de limiter les phénomènes parasites (biodégradation, volatilisation, dégradation abiotique et adsorption sur les parois des tubes utilisés) pour qu'il n'y ait pas d'ambiguïtés quant à la signification des résultats.

Les phénomènes de biodégradation peuvent être supprimés ou au moins limités en utilisant des échantillons stérilisés [3].

a. La biodégradation

Afin de s'assurer que la métribuzine n'est pas biodégradée au cours des différents essais d'adsorption, nous avons réalisé ces derniers dans un milieu stérile (sol stérilisé, eau distillée stérilisée, tubes stériles).

Les résultats obtenus en conditions stériles sont similaires à ceux dans les conditions non stériles, ce qui nous permet de dire que la métribuzine ne se dégrade pas au cours de l'adsorption. Ceci est probablement dû au fait que le temps de contact sol-solution est relativement court (24 heures).

b. La volatilisation

La métribuzine est peu volatile car elle a une faible pression de vapeur (0,058 mPa à 20 °C). De plus, les tubes utilisés pour les essais sont hermétiquement fermés ce qui réduit au maximum la volatilisation.

c. La dégradation abiotique

Comme les essais d'adsorption se font au laboratoire loin d'une source lumineuse de forte intensité, la photodégradation peut être négligée.

d. Adsorption sur les parois

L'utilisation de tubes en polypropylène limite l'adsorption de la métribuzine.

Pour vérifier toutes ces informations, des essais à blanc constitués de solutions de métribuzine seules sont agitées durant 24 heures ensuite analysés. Les résultats obtenus ont permis de conclure que ces phénomènes parasites sont négligeables et que la diminution de concentration est due à l'adsorption sur le sol.

VI.2. CINÉTIQUE D'ADSORPTION

L'étude de la cinétique d'adsorption de la métribuzine a été effectuée sur le sol en vue de déterminer le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre.

Il existe plusieurs manières de tracer une courbe de cinétique d'adsorption ; nous avons choisi de tracer la fraction de métribuzine adsorbée en fonction du temps.

Les résultats obtenus lors de cette étude cinétique sont présentés sur la **figure VI.3**.

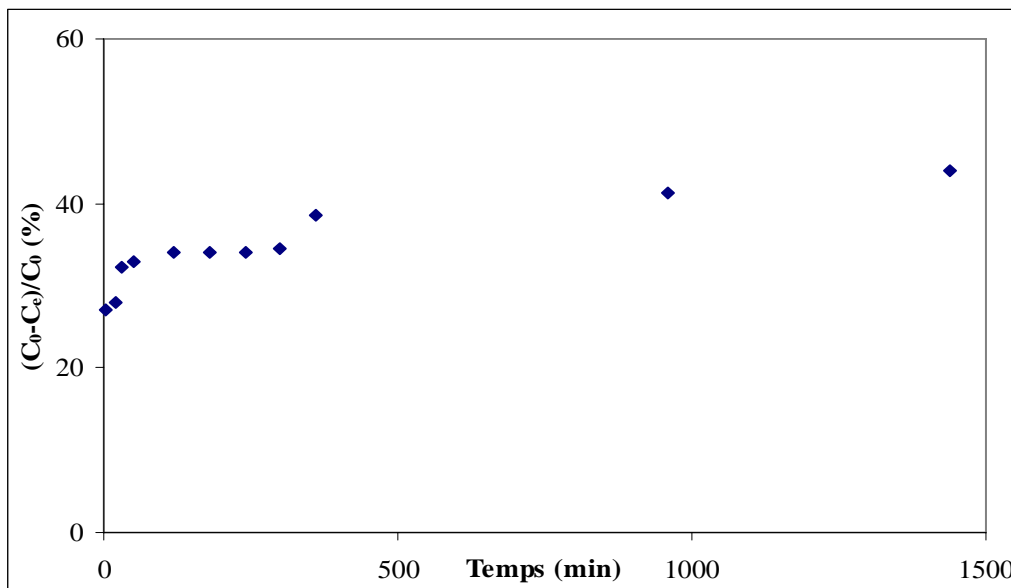


Fig. VI.3. Cinétique d'adsorption de la métribuzine sur le sol A
(Humidité = $3,6 \pm 0,1$ %, pH = $6 \pm 0,2$).

Cette figure montre que le processus d'adsorption est très rapide pendant la première heure (première phase de la cinétique d'adsorption), moyen à très lent jusqu'à 24 heures (deuxième phase de la cinétique d'adsorption).

Une durée de 5 heures (75 % de la quantité totale adsorbée) aurait été suffisante pour étudier l'adsorption de la métribuzine sur le sol, quoique de faibles quantités continuent à s'adsorber au-delà de 5 heures.

Dans la littérature, certains auteurs ont montré qu'une durée de 8 heures est suffisante pour atteindre l'équilibre pour un sol argileux ou limono-sableux à pH neutre [76]. Tandis que pour d'autres, une durée de 24 heures est nécessaire pour atteindre l'équilibre sur un sol limono-sableux [51].

Aussi, nous avons fixé le temps d'équilibre à **24 heures** pour tous les essais d'adsorption car en milieu basique et à des taux d'humidité élevés, la vitesse d'adsorption diminue et l'équilibre met plus de temps à s'établir.

La durée nécessaire pour atteindre l'équilibre varie de la fraction de seconde à plusieurs jours, voire quelques mois. Elle correspond à la somme de deux temps [3] :

- le temps mis par les molécules pour arriver au voisinage des surfaces adsorbantes qui représente une durée de transport,
- le temps mis par ces molécules pour se lier à la surface adsorbante qui représente la durée réelle de l'adsorption.

La **figure VI.4** représente les deux systèmes modèles qui permettent de décrire les systèmes réels rencontrés au laboratoire.

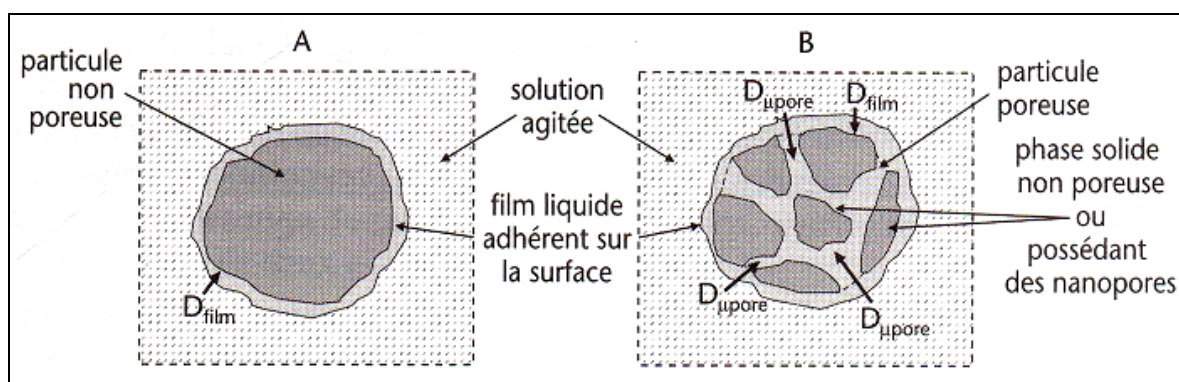


Fig. VI.4. Représentation schématique des deux différents systèmes modèles permettant de définir la vitesse de sorption d'un pesticide sur le sol [3].

Le système A représenté sur la **figure VI.4** correspond à une suspension d'un matériau solide adsorbant et non poreux dans une solution de pesticide. Quand la suspension est agitée mécaniquement, on peut admettre que les molécules de soluté se trouvent très rapidement au voisinage de la surface (première phase de la cinétique étudiée).

Le système B schématise aussi une suspension mais cette fois avec des particules poreuses. Même avec une agitation mécanique de la suspension, toutes les surfaces adsorbantes ne sont pas également accessibles. Les surfaces des parois des pores ne sont accessibles que par la diffusion des molécules et plus elles sont situées profondément dans la particule, plus les molécules de pesticide (métribuzine) mettront de temps pour les atteindre (deuxième phase de la cinétique étudiée).

VI.3. ISOTHERME D'ADSORPTION

L'étude des isothermes sont mises en oeuvre selon le protocole décrit précédemment.

La description des isothermes d'adsorption est la première difficulté que l'on rencontre dans les études relatives à l'adsorption. Elle concerne la détermination des valeurs numériques. La deuxième difficulté est celle de l'interprétation de la forme des isothermes d'adsorption et des valeurs des paramètres.

Les résultats obtenus lors de l'adsorption de la métribuzine sur le sol nous ont permis, en premier lieu, de tracer l'isotherme d'adsorption C_{ads} (concentration adsorbée) en fonction de C_e comme le montre la **figure VI.5**.

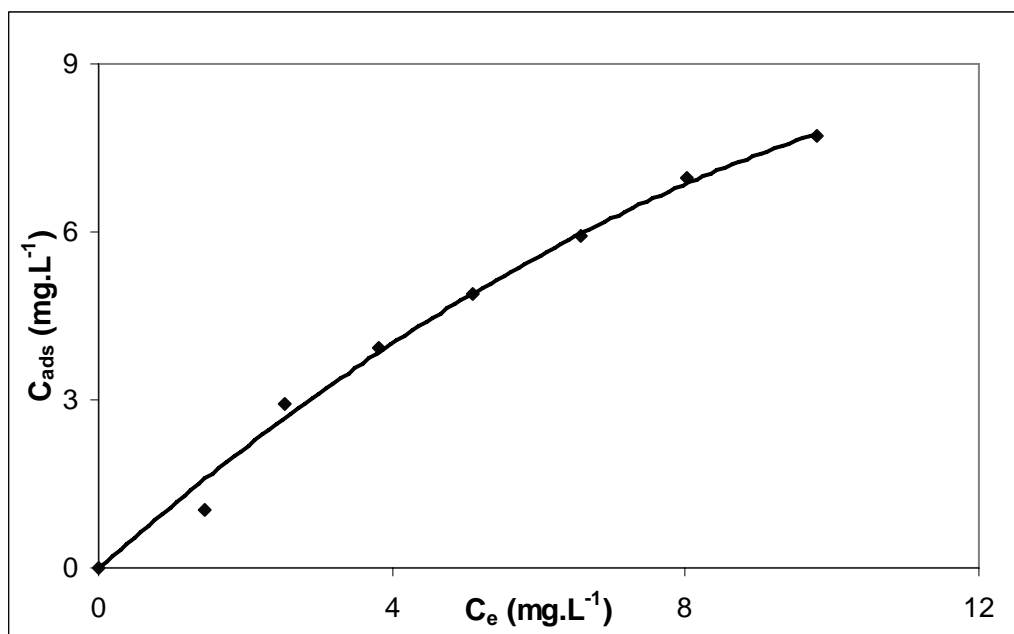


Fig. VI.5. Isotherme d'adsorption de la métribuzine sur le sol A à 18 ± 2 °C.
(Humidité = $4,85 \pm 0,10$ %, pH = $6,0 \pm 0,2$).

Cette figure montre bien que la métribuzine est adsorbée par le **sol A**. Toutefois les quantités adsorbées restent modérées.

La quantité adsorbée la plus élevée obtenue avec la concentration initiale la plus élevée ($17,5 \text{ mg.L}^{-1}$) est de $7,7 \text{ mg.L}^{-1}$ et représente 44 % de la quantité initiale.

L'application des modèles d'adsorption de Freundlich et de Langmuir nous permettent de tracer les isothermes linéarisées présentées sur les **figures VI.6 et VI.7**.

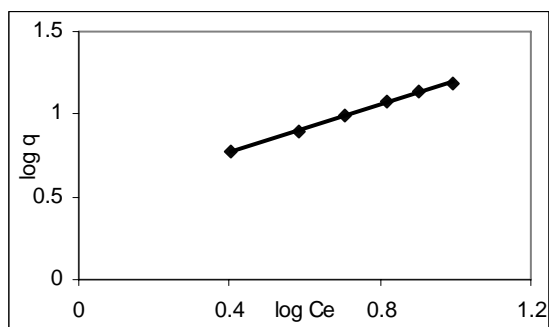


Fig. VI.6. Isotherme de Freundlich.

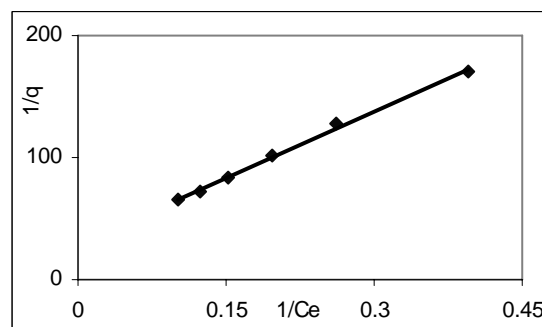


Fig. VI.7. Isotherme de Langmuir.

Les paramètres calculés d'après ces isothermes sont présentés dans le **tableau VI.1**.

Tab. VI.1. Paramètres des isothermes de Freundlich et de Langmuir.

Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir		
R^2	K_F ($\text{mg}^{(1-1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{kg}^{-1}$)	$1/n$	R^2	Q_m ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	K_L ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)
0,9983	2,9860	0,7282	0,9963	0,0346	0,0793

Les courbes obtenues sont des droites donc les modèles de Freundlich et de Langmuir peuvent être utilisés pour déterminer les paramètres nécessaires pour décrire une telle adsorption.

D'après le tableau VI.1, $1/n < 1$ donc l'adsorption diminue avec l'augmentation de la concentration en métribuzine, c'est-à-dire que l'adsorption est plus importante pour les faibles concentrations.

Les mécanismes mis en jeu dans l'adsorption de la métribuzine dépendent à la fois des propriétés des surfaces adsorbantes et des propriétés de la molécule [3]. Comme la métribuzine est une base faible (molécule cationique), elle implique une attraction par les charges négatives des constituants du sol (minéraux argileux et substances humiques) et une répulsion par les charges positives (oxydes et hydroxydes métalliques).

L'adsorption des pesticides cationiques comme la métribuzine a lieu par échange de cations [3 et 6].

Selon Landgraf et *al.* (1998) les mécanismes qui peuvent être mis en jeu dans l'adsorption de la métribuzine sur les particules du sol sont [47] :

- Les deux groupes amino et méthylthio de la molécule métribuzine, peuvent influencer la densité des électrons de la molécule et la formation des liaisons entre la métribuzine et les particules du sol.
- Formation de liaisons hydrogènes entre la métribuzine et la matière organique du sol.

Lagaly (2001) montre que les pesticides possédant la fonction NH_2 peuvent former des liaisons par des forces électrostatiques (dipôle-ion) [106].

De plus, la solubilité relativement grande de la métribuzine en phase aqueuse influence probablement cette adsorption car, d'une façon générale, plus le caractère hydrophile des pesticides ioniques est important plus l'adsorbabilité est élevée.

VI.4. INFLUENCE DES PARAMETRES

L'adsorption de la métribuzine sur le sol est influencée par divers facteurs liés à la nature du sol et du pesticide lui même. Pour contribuer à l'étude de cette influence, nous avons fait varier certains paramètres tels que l'humidité, le pH et la nature du sol.

VI.4.1. L'HUMIDITE DU SOL

Pour déterminer l'effet de l'humidité du sol sur l'adsorption de la métribuzine, nous avons réalisé des essais d'adsorption à différents taux d'humidité à savoir 1,75 ; 4,85 ; 14,65 et 22,70 % ($\pm 0,10$ %), tout en gardant les autres conditions opératoires constantes.

La **figure VI.8** représente les différentes isothermes obtenues.

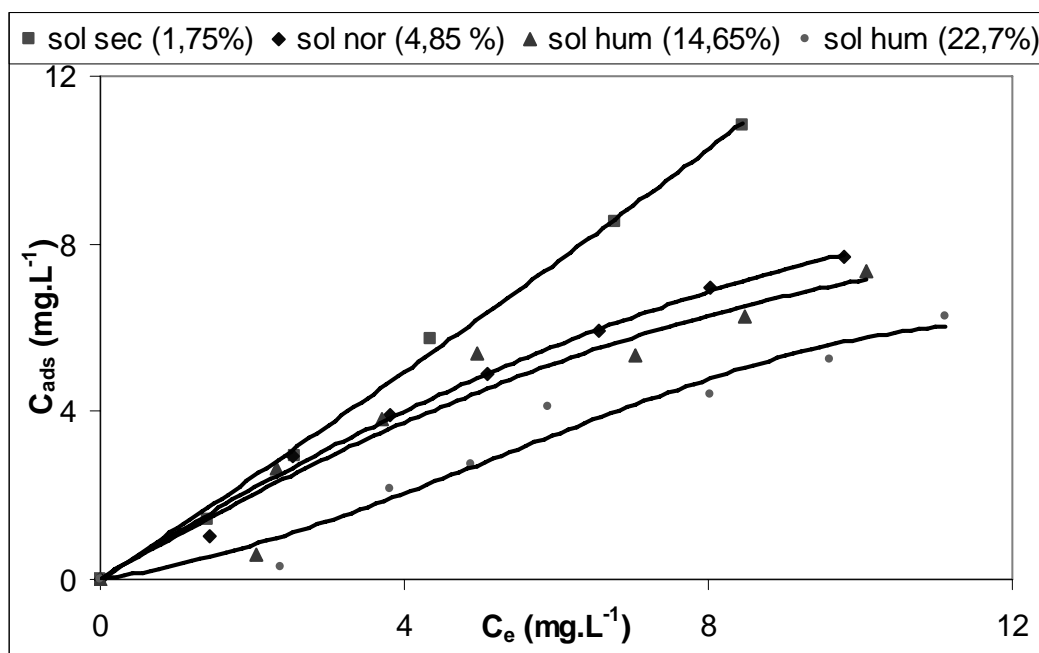
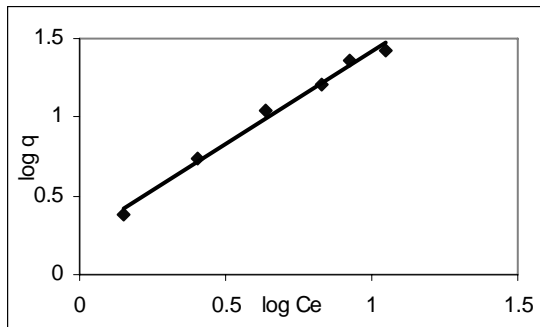


Fig. VI.8. Isothermes d'adsorption de la métribuzine sur le sol A à différents taux d'humidité à 18 ± 2 °C.

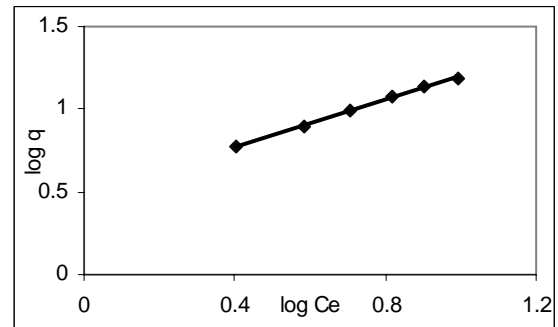
D'après cette figure, nous constatons que l'adsorption de cet herbicide diminue quand l'humidité du sol augmente.

La quantité maximale adsorbée est obtenue avec le sol le moins humide ($1,75 \pm 0,10$ %). Elle est de $10,84 \text{ mg.L}^{-1}$ qui représente 62 % de la quantité initiale. Tandis qu'avec le sol le plus humide ($22,7 \pm 0,1$ %) la quantité adsorbée est de $6,29 \text{ mg.L}^{-1}$ qui représente 36 %.

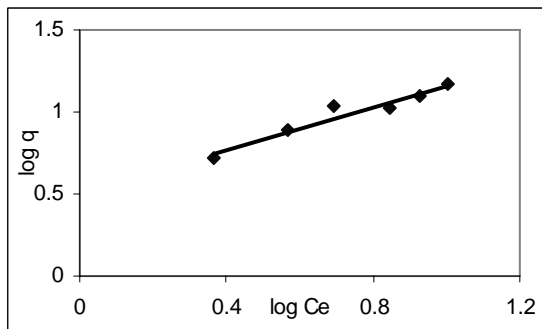
Les **figures VI.9-VI.16** représentent les différentes isothermes linéarisées de Freundlich et de Langmuir en fonction de l'humidité du sol.



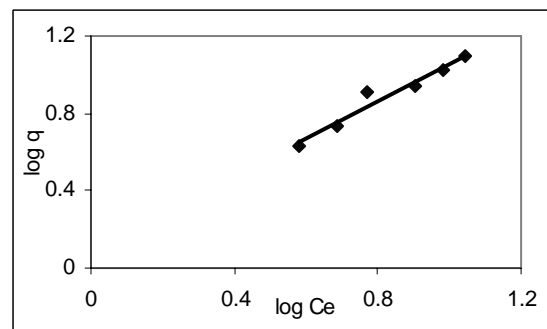
**Fig. VI.9. Isotherme de Freundlich
(Humidité = 1,75 ± 0,10 %).**



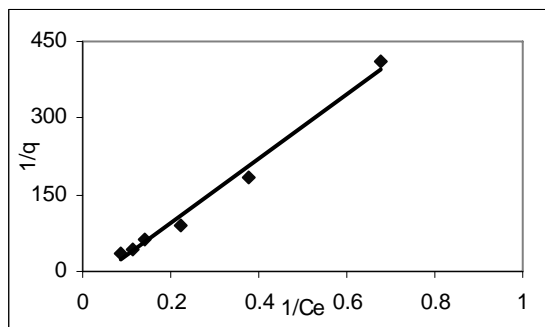
**Fig. VI.10. Isotherme de Freundlich
(Humidité = 4,85 ± 0,10 %).**



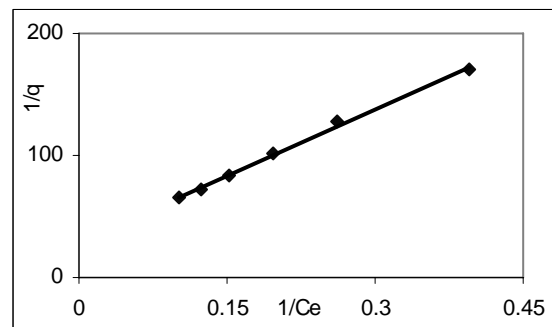
**Fig. VI.11. Isotherme de Freundlich
(Humidité = 14,65 ± 0,10 %).**



**Fig. VI.12. Isotherme de Freundlich
(Humidité = 22,7 ± 0,1 %).**



**Fig. VI.13. Isotherme de Langmuir
(Humidité = 1,75 ± 0,10 %).**



**Fig. VI.14. Isotherme de Langmuir
(Humidité = 4,85 ± 0,10 %).**

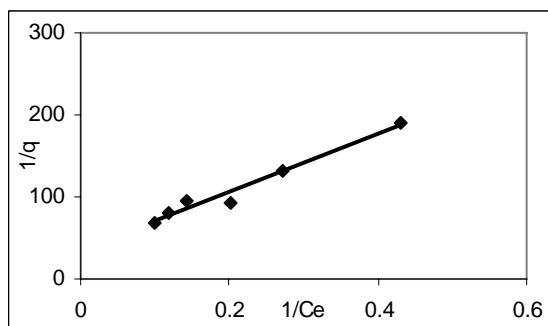


Fig. VI.15. Isotherme de Langmuir
(Humidité = 14,65 ± 0,10 %).

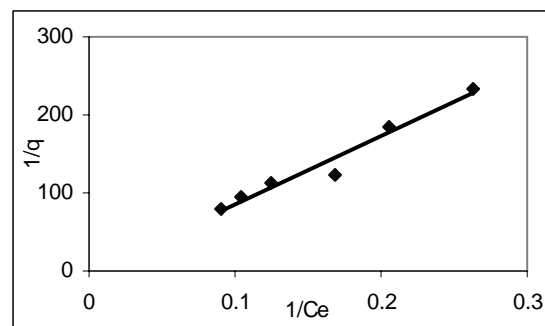


Fig. VI.16. Isotherme de Langmuir
(Humidité = 22,7 ± 0,1 %).

Ces isothermes nous permettent d'obtenir par régression linéaire avec une qualité statistique satisfaisante, les valeurs des constantes qui sont regroupées dans le **tableau VI.2**.

Tab. VI.2. Paramètres des isothermes de Freundlich et de Langmuir à différents taux d'humidité.

modèle	modèle de Freundlich			modèle de Langmuir		
paramètre	R^2	K_F ($\text{mg}^{(1-1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{kg}^{-1}$)	$1/n$	R^2	Q_m ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	K_L ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)
Humidité						
1,75%	0,9916	1,7338	1,1817	0,9872	/	/
4,85%	0,9983	2,9860	0,7282	0,9963	0,0346	0,0793
14,64%	0,9460	3,2252	0,6525	0,9727	0,0288	0,0977
22,7%	0,9503	1,2621	0,9532	0,9574	/	/

L'examen de ce tableau montre des différences notables au niveau des capacités d'adsorption pour les différentes humidités.

Le modèle de Freundlich semble le plus adéquat pour une modélisation de l'adsorption de la métribuzine sur le sol utilisé car il donne des valeurs représentatives des paramètres calculés.

Selon les valeurs de $1/n$ nous pouvons classer le comportement de la métribuzine ainsi :

- pour les taux d'humidités de 4,85% ; de 14,64% et de 22,7% $1/n < 1$, donc l'adsorption diminue avec l'augmentation de la concentration en métribuzine c'est-à-dire qu'elle est plus importante pour les faibles concentrations.

- pour un taux d'humidité de 1,75% $1/n > 1$, ce qui signifie que l'adsorption est plus importante pour les concentrations les plus élevées.

Des études faites sur d'autres herbicides de la même famille montrent que l'adsorption est influencée par l'humidité du sol. Elle est faible pour des sols initialement humides et plus élevée pour des sols secs [26].

En effet, plus le sol est sec, plus il absorbe la solution d'herbicide, ce qui facilite l'adsorption de ce dernier. Sur un sol plus ou moins humide, il y a échange entre les molécules d'eau et les molécules d'herbicide sur les sites d'adsorption comme le montre la **figure VI.18** [1 et 3].

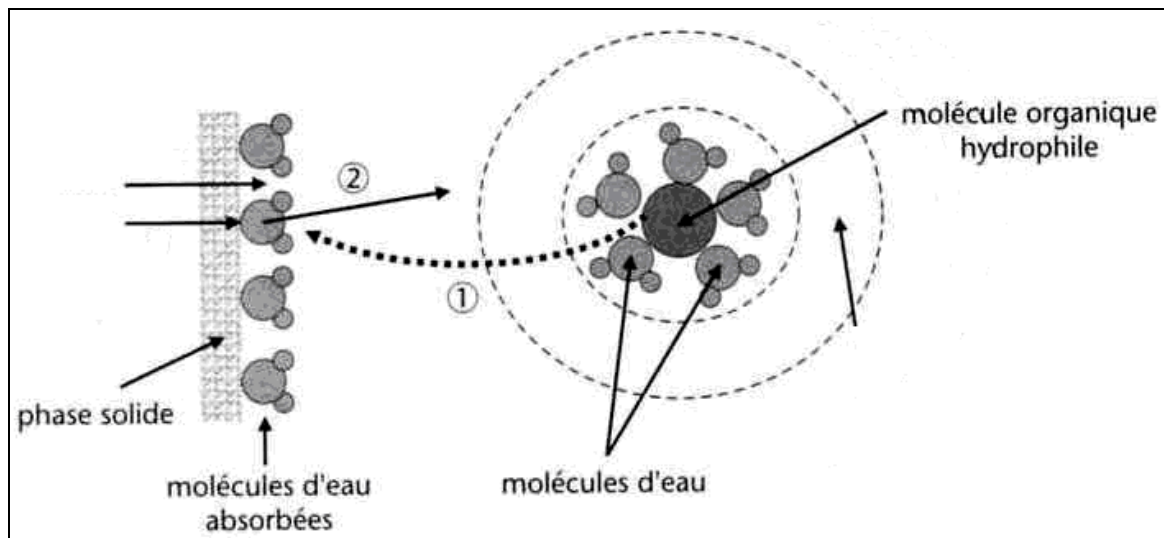


Fig. VI.17. Représentation schématique de l'adsorption de molécules hydrophiles à l'état dissous sur une surface hydrophile [3].

VI.4.2. LE pH

Afin d'établir l'influence du pH, nous avons effectué des essais d'adsorption à des pH 5 ; 6 ; 9 et 10,8 tout en gardant les autres conditions opératoires constantes.

La **figure VI.19** représente les différentes isothermes.

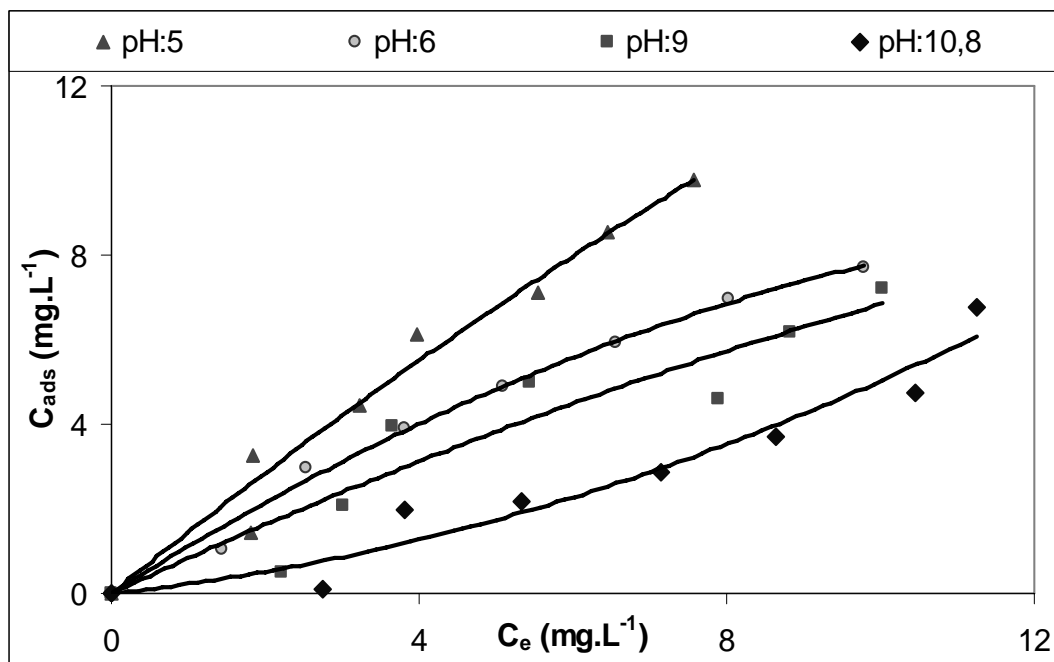


Fig. VI.18. Isothermes d'adsorption de la métribuzine sur le sol A à différents pH à 18 ± 2 °C.

L'étude comparative de ces isothermes montre des différences plus ou moins marquées, selon le pH. L'adsorption de la métribuzine augmente avec l'acidité du milieu.

La quantité maximale adsorbée est obtenue pour le $pH 5 \pm 0,2$, elle est de $9,75 mg.L^{-1}$ qui représente 55,7 % de la quantité initialement appliquée, alors que la quantité minimale adsorbée est obtenue pour le $pH 10,8 \pm 0,2$, elle est de $6,75 mg.L^{-1}$ et représente 38,57 %.

Les **figures VI.19-26** représentent les différentes isothermes de Freundlich et de Langmuir en fonction du pH.

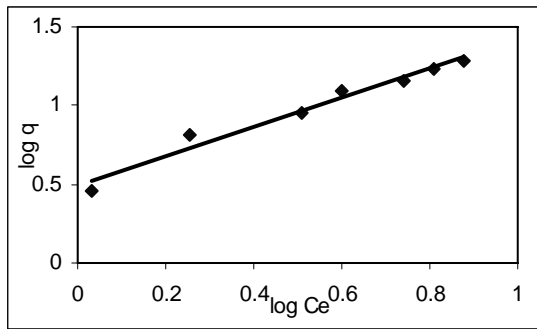


Fig. VI.19. Isotherme de Freundlich
(pH = 5 ± 0,2; Humidité = 4,85 ± 0,10 %).

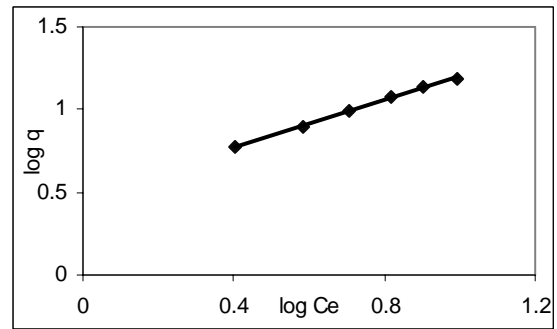


Fig. VI.20. Isotherme de Freundlich
(pH = 6 ± 0,2; Humidité = 4,85 ± 0,10 %).

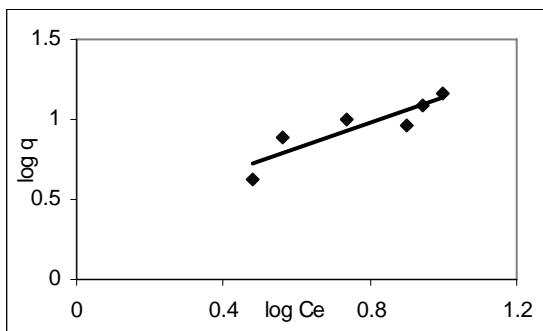


Fig. VI.21. Isotherme de Freundlich
(pH = 9 ± 0,2; Humidité = 4,85 ± 0,10 %).

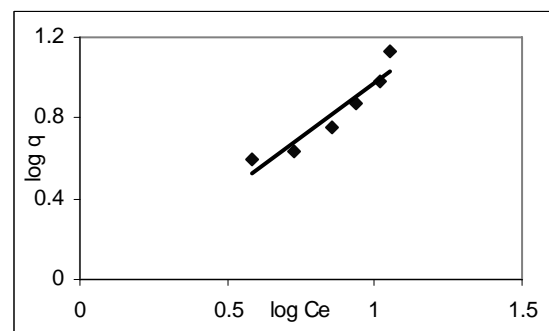


Fig. VI.22. Isotherme de Freundlich
(pH = 10,8 ± 0,2; Humidité = 4,85 ± 0,10 %).

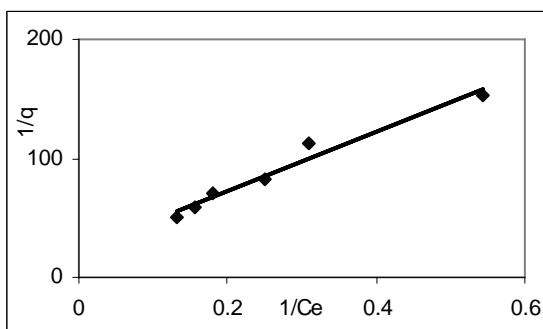


Fig. VI.23. Isotherme de Langmuir
(pH = 5 ± 0,2; Humidité = 4,85 ± 0,10 %).

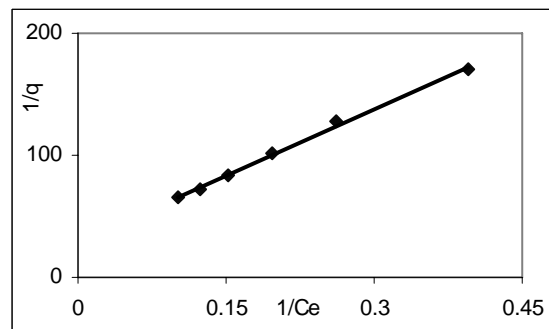


Fig. VI.24. Isotherme de Langmuir
(pH = 6 ± 0,2; Humidité = 4,85 ± 0,10 %).

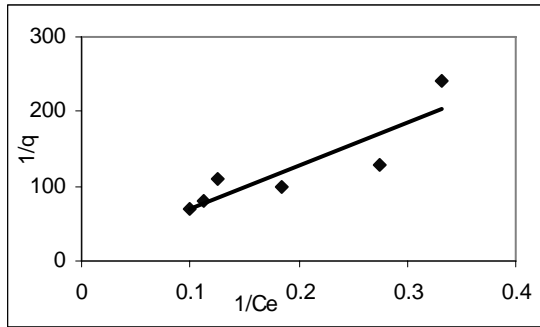


Fig. VI.25. Isotherme de Langmuir

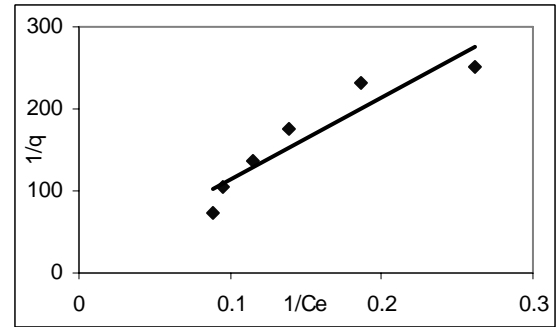


Fig. VI.26. Isotherme de Langmuir

(pH = 9 ± 0,2; Humidité = 4,85 ± 0,10 %). (pH = 10,8 ± 0,2; Humidité = 4,85 ± 0,10 %).

Les constantes de Freundlich et Langmuir sont regroupées avec les coefficients de corrélation dans le **tableau VI.3**.

Tab. VI.3. Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich à différents pH.

modèle	modèle de Freundlich			modèle de Langmuir		
paramètre	R^2	K_F ($\text{mg}^{(1-1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{kg}^{-1}$)	$1/n$	R^2	Q_m ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	K_L ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)
pH						
5	0,9704	3,0839	0,9286	0,967	/	/
6	0,9983	2,9860	0,7282	0,9963	0,0346	0,0793
9	0,8037	2,1973	0,794	0,7934	0,0798	0,0216
10,8	0,8883	0,807	1,0686	0,8831	0,0638	0,0158

D'après la **figure VI 18**, nous pouvons dire que l'adsorption de la métribuzine varie en sens inverse du pH.

Le calcul des paramètres des modèles de Freundlich et de Langmuir nous permet de dire que le modèle de Freundlich est le plus approprié pour décrire une telle adsorption. Ceci est confirmé par les valeurs de K_F .

La valeur de K_F inférieur à 1 pour le pH 10,8 implique une faible adsorption à ce pH.

Pour les pesticides ionisables, la nature du mécanisme d'adsorption dépend du pH. Plusieurs mécanismes peuvent coexister dans des conditions données [3].

Les propriétés basiques de la métribuzine sont dues aux fonctions amines et aux atomes d'azote inclus dans son cycle aromatique. L'ionisation des bases faibles croît avec la diminution du pH ; l'importance des liaisons ioniques et donc du mécanisme d'échange de cations augmentent également. Quand le pH augmente, la proportion de molécules non ionisées augmente ; l'importance des interactions polaires, des liaisons hydrogènes et donc du mécanisme d'échange de molécules augmente aussi.

Ce constat paraît en parfait accord avec les résultats obtenus par d'autres études [3, 4, 51 et 85].

Le mécanisme proposé pour expliquer cette augmentation de l'adsorption est la protonation à bas pH de la métribuzine. Ce mécanisme est prouvé pour les s-triazines [51].

Le pH influence la capacité d'échange ionique, ainsi que la variation de charge des constituants de sol comme la matière organique et l'argile [3].

VI.4.3. LA NATURE DE SOL

Comme la nature du sol diffère d'un lieu à un autre et qu'elle a une influence sur le comportement du pesticide, nous avons déterminé l'effet de cette nature sur l'adsorption de la métribuzine. Pour cela, nous avons réalisé des essais d'adsorption de cet herbicide sur un autre sol (**sol B**), tout en gardant les autres conditions opératoires constantes pour les deux sols (pH = 6, Humidité = 4,8 %).

Les isothermes obtenues pour les deux sols sont données sur la **figure VI.27**.

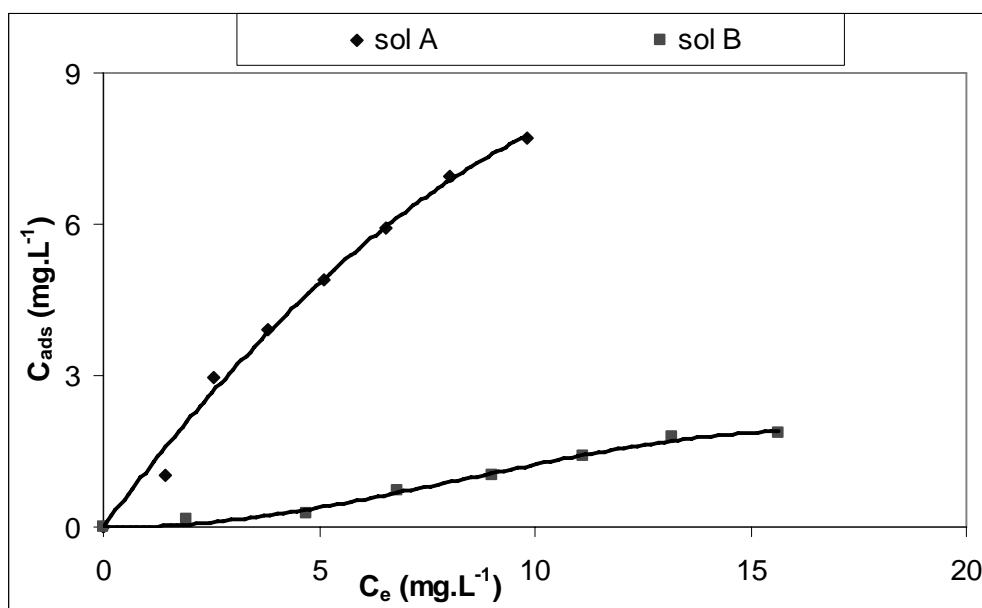


Fig. VI.27. Isothermes d'adsorption de la métribuzine sur deux sols de nature différente à 18 ± 2 °C (pH = $6 \pm 0,2$, Humidité = $4,85 \pm 0,10$ %).

Cette figure montre bien que les deux sols réagissent différemment vis-à-vis de la métribuzine. En effet, la quantité maximale adsorbée correspondant au **sol A** est de $7,7 \text{ mg.L}^{-1}$ qui représente 44 % de la quantité initialement appliquée, alors que pour le **sol B** la quantité adsorbée est de $1,86 \text{ mg.L}^{-1}$ représentant 10,63 %.

Les **figures VI.30 et VI.31** représentent les différentes isothermes de Freundlich et de Langmuir pour le **sol B**.

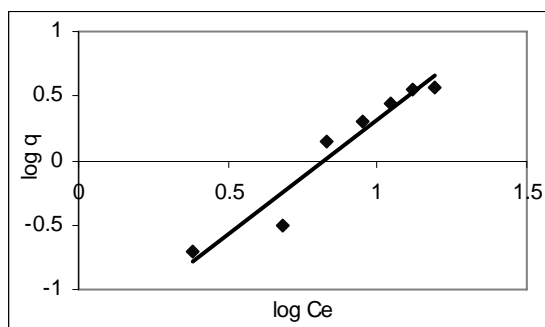


Fig. VI.28. Isotherme de Freundlich.

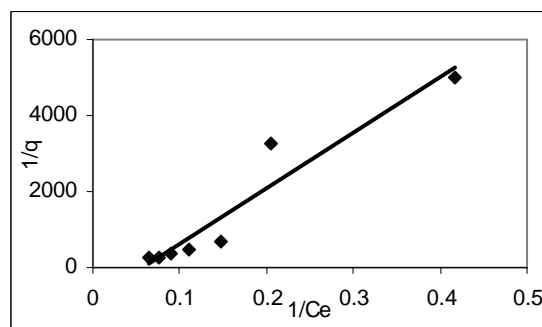


Fig. VI.29. Isotherme de Langmuir.

Les paramètres calculés d'après ces isothermes sont présentés dans le **tableau VI.4**.

Tab. VI.4. Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich (**sols A et B**).

modèle	modèle de Freundlich			modèle de Langmuir		
	R ²	K _F (mg ^(1-1/n) .L ^{1/n} .kg ⁻¹)	1/n	R ²	Q _m (mg.g ⁻¹)	K _L (L.mg ⁻¹)
sol A	0,9983	2,9860	0,7282	0,9963	0,0346	0,0793
sol B	0,9304	0,0356	1,7638	0,9181	/	/

D'après la **figure VI.27** et le **tableau VI.4**, il apparaît que le **sol B** adsorbe faiblement la métribuzine. Ceci est probablement dû à sa faible teneur en argile et en limons et sa forte teneur en sable. Par contre, l'influence de la matière organique est moins évidente car la différence de sa teneur dans les deux sols est faible.

Ces données sont en accord avec les résultats obtenus dans plusieurs études [51, 70, 71 et 76].

Les valeurs de K_F confirment qu'il y a une grande différence entre l'adsorption de la métribuzine sur les deux sols car K_F du **sol A** est nettement supérieure à K_F du **sol B**. Ce résultat confirme ceux obtenus par d'autres auteurs [3].

Les pesticides cationiques sont mieux adsorbés par les sols riches en minéraux argileux (montmorillonite surtout) et en matière organique [3 et 24].

VI.4.4. LA FORMULATION COMMERCIALE

Une préparation commerciale est composée de plusieurs adjuvants de formulation qui peuvent lui conférer des comportements différents de ceux de la matière active seule.

La métribuzine utilisée sur la parcelle cultivée est une formulation commerciale (**métriphar 70**) contenant 70 % de matière active. Aussi, nous avons effectué des essais d'adsorption de cette formulation sur le **sol A** pour comparer avec les résultats obtenus avec la matière active seule.

Les résultats sont résumés sur la **figure VI.30**.

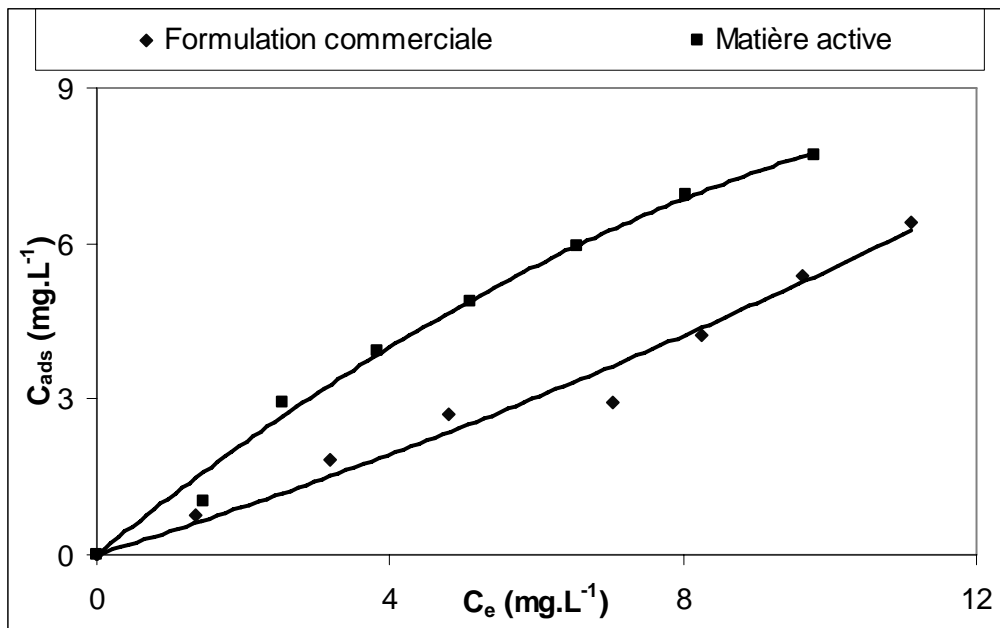


Fig. VI.30. Isothermes d'adsorption de la matière active et de la formulation sur le sol A à 18 ± 2 °C (pH = $6 \pm 0,2$, Humidité = $4,85 \pm 0,10$).

Les **figures VI.31 et VI.32** représentent les isothermes de Freundlich et de Langmuir pour la formulation commerciale.

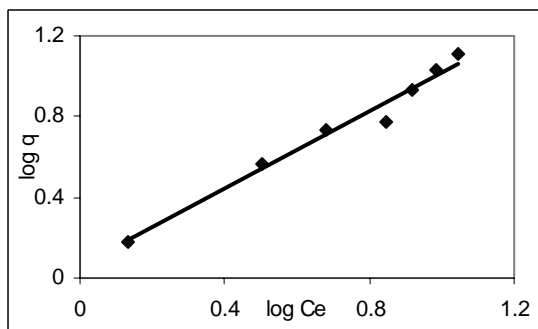


Fig. VI.31. Isotherme de Freundlich.

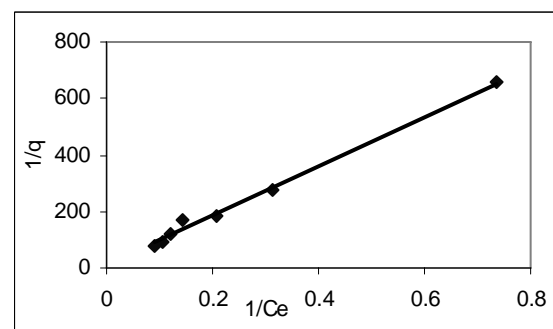


Fig. VI.32. Isotherme de Langmuir.

Les paramètres calculés d'après ces isothermes sont présentés dans le **tableau VI.5**.

Tab. VI.5. Paramètres des isothermes de Langmuir et Freundlich (MA et FC).

modèle	modèle de Freundlich			modèle de Langmuir		
	R^2	K_F ($\text{mg}^{(1-1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{Kg}^{-1}$)	$1/n$	R^2	Q_m ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	K_L ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)
MA	0,9983	2,9860	0,7282	0,9963	0,0346	0,0793
FC	0,9758	1,1384	0,9648	0,9933	0,0926	0,0124

De la **figure VI.30** et du **tableau VI.5**, il apparaît que la métribuzine formulée s'adsorbe moins que la matière active seule, bien que la différence reste faible. En effet, la quantité maximale adsorbée pour la formulation commerciale est de $6,39 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ et celle pour la matière active est de $7,7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ qui représentent 36,51 % et 44 % respectivement. Ceci est probablement dû à la compétition des adjuvants contenus dans la formulation sur les sites d'adsorption (constituants du sol).

De plus $1/n$ est pratiquement égal à 1 pour le produit commercial, ce qui veut dire que la quantité adsorbée varie linéairement avec la concentration à l'équilibre.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

La connaissance du devenir de la métribuzine après son application sur le sol implique l'étude de son adsorption sur ce dernier. En effet, celle-ci joue un rôle majeur dans le devenir des pesticides, car elle conditionne leur présence dans la solution du sol et de ce fait, leur disponibilité pour une possible dégradation et/ou dispersion dans l'environnement.

La première partie de ce travail a été consacrée à l'échantillonnage et à l'analyse physico-chimique du sol pour connaître sa nature, sa densité, sa teneur en matière organique, etc....

Dans la deuxième partie, nous nous sommes intéressés à l'étude en batch de l'adsorption de la métribuzine sur le sol étudié. Celle-ci a montré d'une part, que la métribuzine est effectivement adsorbée sur le sol mais que les quantités adsorbées restent modérées. Et d'autre part, que cette adsorption dépend de plusieurs paramètres.

En effet la métribuzine s'adsorbe moins à des taux d'humidité élevés ou à des pH basiques. Ce qui suggère que dans ces conditions, cet herbicide est mobile dans les sols et induit un risque de pollution des eaux souterraines plus élevé.

Par contre à des taux d'humidité élevés ou à des pH acides, la métribuzine est mieux retenue par le sol. Ce qui pourrait minimiser son infiltration. La quantité maximale adsorbée est obtenue avec le taux d'humidité de 1,75 % et représente 62 % de la quantité initiale (17,5 mg.L⁻¹).

Cette adsorption est également influencée par d'autres facteurs. Elle est favorisée par la teneur du sol en argile et en matière organique et défavorisée par la présence de sable en quantité élevée. Dans le sol, les fractions de matière organique et d'argile sont les constituants principaux qui affectent le comportement de sorption des pesticides.

L'application des transformées des équations de Freundlich et Langmuir nous a conduit à des droites, ce qui nous a permis de conclure que les deux modèles peuvent être appliqués pour modéliser les résultats obtenus. Mais seul le modèle de Freundlich donne des paramètres adéquats.

Pour le modèle de Langmuir, la caractéristique de l'adsorption dans le sol sera toujours associée à une grande incertitude en ce qui concerne les valeurs des paramètres Q_m et K_L en raison de la variabilité des constituants du sol. La description des processus de sorption et leurs formalisations sont plus compliquées et plus difficiles à effectuer dans les sols que dans les milieux homogènes.

Toutefois, ces résultats devraient être complétés par une étude d'adsorption en dynamique sur colonne de sol non perturbé et une quantification de l'herbicide extrait à partir du sol.

Enfin, cette étude se voulait une source importante d'informations sur le sol. Plusieurs données de caractérisation et d'application ont été générées mais la complexité du sujet laisse la voie libre à une poursuite des travaux.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques :

[1] : M. O.-S.-A. Ould Kankou. 2004.

« Vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite du fleuve Sénégal en Mauritanie : étude en laboratoire du comportement de deux pesticides ». Thèse de Doctorat. Faculté des Sciences et Techniques, Université de Limoges. France.

[2] : L. Mamy. 2004.

« Comparaison des impacts environnementaux des herbicides à large spectre et des herbicides sélectifs : caractérisation de leur devenir dans le sol et modélisation ». Thèse de Doctorat. Institut National Agronomique Paris-Grignon. France.

[3] : R. Calvet, E. Barriusso, C. Bedos, P. Benoit, M.-P. Charnay et Y. Coquet. 2005.

« Les pesticides dans le sol : conséquences agronomiques et environnementales ». Édition France Agricole. France.

[4] : E. Barriusso, R. Calvet, M. Schiavon et G. Soulas. 1996.

« Les pesticides et les polluants organiques des sols : transformation et dissipation ». Etude et Gestion des Sols, 3, 4: p. 279-296.

[5] : L. Loiseau. 2001.

« Processus de stabilisation des pesticides dans les sols : mécanismes impliqués, caractérisation et bio-disponibilité des résidus liés (ou non-extractibles) de l'atrazine ». Thèse de Doctorat en science de l'Environnement. Université Paris 6. France.

[6] : B. Yaron. 1989.

« General Principles of Pesticide Movement to Groundwater ». Agriculture, Ecosystems and Environment, 26: p. 275-297.

[7] : I. Madrigal-Monarez. 2004.

« Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés et boisés, rôle des matières organiques ». Thèse de Doctorat. Institut Agronomique Paris-Grignon. France.

[8] : S. M. Novak, J.-M. Portal et M. Schiavon. 2000.

« Effet de la taille des agrégats sur le transport de deux herbicides et d'un traceur de l'eau ». Earth and Planetary Science, 331: p. 111-117.

[9] : Lig' Air. 2000-2001.

« Les pesticides en milieu atmosphérique : étude en région centre ». Réseau de surveillance de la qualité de l'Air en région Centre. France.

Disponible sur : www.ligair.fr

[10] : K.-M. Moussaoui, R. Boussahel et D. Harik. 1999.

« Pesticides et environnement : utilisation, contrôle et recherche des résidus dans l'eau et les aliments ». Bulletin international de l'eau et de l'environnement, EDIL Inf-EAU, 44: p. 5-12.

[11] : C. G.-B. Margoum. 2003.

« Contribution à l'étude du devenir des produits phytosanitaires lors d'écoulements dans les fosses : caractérisation physico-chimique et hydrodynamique ». Thèse de Doctorat. Université Joseph Fourier - Grenoble I. France.

[12] : K. Mellanby et F. Vincent. 1976.

« Biologie de la pollution ». Thèmes Vuibert Université Biologie. Librairie Vuibert. Paris.

[13] : B. Gevao, K.T. Semple et K.C. Jones. 2000.

« Bound pesticide residues in soils: a review ». Environmental Pollution, 108: p. 3-14.

[14] : N. Domange. 2005.

« Etude des transferts de produits phytosanitaires à l'échelle de la parcelle et du bassin versant viticole (Rouffach, Haut-Rhin) ». Thèse de Doctorat. Université Louis Pasteur Strasbourg I. France.

[15] : A. Kersanté. 2003.

« Rôle régulateur de la macrofaune lombricienne dans la dynamique de l'herbicide atrazine en sol cultivé tempéré ». Thèse de Doctorat. Université de Rennes 1. France.

[16] : IFEN. 2006.

« Les pesticides dans les eaux ». Institut français de l'environnement, numéro 5. Août 2006.

Disponible sur : <http://www.ifen.fr/uploads/media/dossier05.pdf>

[17] : M. A. Kamrin. 1997.

« Pesticide Profiles: Toxicity, Environmental Impact, and Fate ». Lewis Publishers. New York.

[18] : N. Senesi. 1992.

« Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances ». The Science of the Total Environment, 123/124: p. 63-76.

[19] : A. Alix, E. Barriuso, C. Bedos, B. Bonicelli, T. Caquet, I. Dubus, C. Gascuel, J.-J. Gril et M. Voltz.

« Devenir et transfert des pesticides dans l'environnement et impacts biologiques ». Expertise scientifique collective "Pesticides, Agriculture et Environnement".

Disponible sur : <http://www.inra.fr/content/download/5800/62724/file/pesticides-3texte.pdf>

[20] : A. Boehncke, J. Siebers et H.-G. Nolting. 1990.

« Investigations of the evaporation of selected pesticides from natural and model surfaces in field and laboratory ». Chemosphere, 121, 9: p. 1109-1124.

- [21] : T. F. Bidleman, M. D. Walla, R. Roura, E. Carr et S. Schmidt. 1993.
« Organochlorine Pesticides in the Atmosphere of the Southern Ocean and Antarctica, January-March, 1990 ». *Marine Pollution Bulletin*, 26, 5: p. 258-262.
- [22] : F. Tortrat. 2005.
« Modélisation orientée décision des processus de transfert par ruissellement et subsurface des herbicides dans les bassins versants agricoles ». Thèse de Doctorat. E.N.S.A.R. France.
- [23] : S. Grundmann, R. Fub, M. Schmid, M. Laschinger, B. Ruth, R. Schulin, J. C. Munch et R. Schroll. 2007.
« Application of microbial hot spots enhances pesticide degradation in soils ». *Chemosphere*, 68: p. 511-517.
- [24] : M. C. Edelahi. 2004.
« Contribution à l'étude de dégradation *in situ* des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées ». Thèse de Doctorat. Université de Marne-La-Vallée. Paris.
- [25] : A. Devez. 2004.
« Caractérisation des risques induits par les activités agricoles sur les écosystèmes aquatiques ». Thèse de Doctorat. Ecole nationale du génie rural, des eaux et des forêts. France.
- [26] : N. Bekolo. 1999.
« Lessivage et distribution spatio-temporelle du linuron et de l'imidaclopride dans les sols sableux sous culture de pomme de terre (*Solanum tuberosum*) à Portneuf (Québec) ». Thèse de Doctorat. Département de Phytologie, Université Laval. Canada.
- [27] : M. Ghodrati et W. A. Jury. 1992.
« A field study of the effects of soil structure and irrigation method on preferential flow of pesticides in unsaturated soil ». *Journal of Contaminant Hydrology*, 11: p. 101-125.
- [28] : D. A. Lambropoulou et T. A. Albanis. 2007.
« Liquid-phase micro-extraction techniques in pesticide residue analysis ». *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 70: p. 195-228.
- [29] : N. Jacquin et K. Bittner. 1998.
« Mesure et traitement des pesticides dans l'eau destinée à la consommation humaine ». *Environnement et Technique/Info – Déchets – Courants*, 177: p. 45-52.
- [30] : C. Cun, J.-M. Ollivier et M. Lorleach. 2002.
« Analyse de carbamates par extraction on-line HPLC/UV-DAD ». *Journal européen d'hydrologie*, 33, 1: p. 83-100.

- [31] : S. Polati, M. Bottaro, P. Frascarolo, F. Gosetti, V. Gianotti et M. C. Gennaro. 2006.
« HPLC-UV and HPLC-MSⁿ multiresidue determination of amidosulfuron, azimsulfuron, nicosulfuron, rimsulfuron, thifensulfuron methyl, tribenuron methyl and azoxystrobin in surface waters ». *Analytica Chimica Acta*, 579: p. 146-151.
- [32] : N. Mazzella, J.-F. Dubernet et F. Delmas. 2007.
« Determination of kinetic and equilibrium regimes in the operation of polar organic chemical integrative samplers. Application to the passive sampling of the polar herbicides in aquatic environments ». *Journal of Chromatography A*, 1154: p. 42-51.
- [33] : L. Hou et H. K. Lee. 2004.
« Determination of pesticides in soil by liquid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry ». *Journal of Chromatography A*, 1038: p. 37-42.
- [34] : C. Csutoras et A. Kiss. 2007.
« Efficient method for the characterization of the interaction of pesticides with different soil samples ». *Microchemical Journal*, 85: p. 21-24.
- [35] : A. Claver, P. Ormad, L. Rodriguez et J. L. Ovelleiro. 2006.
« Study of the presence of pesticides in surface waters in the Ebro river basin (Spain) ». *Chemosphere*, 64: p. 1437-1443.
- [36] : L. Aizel. 2004.
« Traitement des eaux contaminées par la métribuzine par couplage : électrocoagulation-rayons UV ». Mémoire de Magister. Département de Génie de l'Environnement, Ecole Nationale Polytechnique d'El-Harrach. Algérie.
- [37] : M. E. Calderon-Segura, S. Gomez-Arroyo, B. Molina-Alvarez, R. Villalobos-Pietrini, C. Calderon-Ezquerro, J. Cortes-Eslava, P. R. Valencia-Quintana, L. Lopez-Gonzalez, R. Zuniga-Reyes et J. Sanchez-Rincon. 2007.
« Metabolic activation of herbicide products by *Vicia faba* detected in human peripheral lymphocytes using alkaline single cell gel electrophoresis ». *Toxicology in Vitro*, 21: p. 1143-1154.
- [38] : OMS. 1991.
« L'utilisation de pesticides en agriculture et ses conséquences pour la santé publique ». Genève.
- [39] : J. R. Reigart et J. R. Roberts. 1999.
« Recognition and management of pesticide poisonings ». 5ème édition. Washington
Disponible sur: <http://www.epa.gov/pesticides/safety/healthcare/handbook>
- [40] : M. G. V.-D.-W. Hayo. 1997.
« Evaluer l'impact des pesticides sur l'environnement ». *Courrier de l'environnement de l'INRA*, 31: p. 5-22.

[41] : S. Ergene, A. Çelik, T. Çavas et F. Kaya. 2007.

« Genotoxic biomonitoring study of population residing in pesticide contaminated regions in Göksu Delta: Micronucleus, chromosomal aberrations and sister chromatid exchanges ». *Environment International*, 33: p. 877-885.

[42] : K. Soltaninejad, M. Faryadi et F. Sardari. 2007.

« Acute pesticide poisoning related deaths in Tehran during the period 2003 - 2004 ». *Journal of Forensic and Legal Medicine* 14: p. 352-354.

[43] : S. M. Khan et G. Kour. 2007.

« Subacute oral toxicity of chlorpyrifos and protective effect of green tea extract ». *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 89: p. 118-123.

[44] : B. Bali née Zeboudji. 2005.

« Contribution à la mise au point d'une méthode d'extraction liquide - liquide d'un pesticide organochloré (DDT) dans l'eau ». Mémoire de Magister. Département de Génie de l'Environnement, Ecole Nationale Polytechnique d'El-Harrach. Algérie.

[45] : O. Keichinger. 2001.

« Evaluation de l'impact des pratiques agricoles d'exploitations de grandes cultures sur la valeur cynégétique à l'aide d'indicateurs agro-écologiques ». Thèse de Doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine. France.

[46] : INPV.

« Les produits phytosanitaires à usage agricole ». Institut National de Protection des Végétaux. El-Harrach, Algérie.

[47] : M. D. Landgraf, S. Claudino da Silva, M. et O. d. O. Rezende. 1998.

« Mechanism of metribuzin herbicide sorption by humic acid samples from peat and vermicompost ». *Analytica Chimica Acta*, 368: p. 155-164.

[48] : N. Singh. 2006.

« Metribuzin mobility in soil columns as affected by urea fertilizer ». *Pest Management Science*, 62: p. 402-406.

[49] : « La métribuzine ». 1989.

Disponible sur : http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/alt_formats/hecs-sesc/pdf/pubs/water-eau/doc-sup-appui/metribuzin-metribuzine/metribuzin-metribuzine.pdf

[50] : K. Majumdar et N. Singh. 2007.

« Effect of soil amendments on sorption and mobility of metribuzin in soils ». *Chemosphere*, 66: p. 630-637.

[51] : M. Stenrod, J. Perceval, P. Benoit, M. Almvik, R. I. Bolli, O. M. Eklo, T. E. Sveistrup et J. Kværner. 2007.

« Cold climatic conditions; effects on bioavailability and leaching of the mobile pesticide metribuzin in a silt loam soil in Norway ». Cold Regions Science and Technology, 10.1016/2007.06.007.

[52] : C. Quesada-Molina, A. M. Garcia-Campana, L. del Olmo-Iruela et M. del Olmo. 2007.

« Large volume sample stacking in capillary zone electrophoresis for the monitoring of the degradation products of metribuzin in environmental samples ». Journal of Chromatography A, 1164: p. 320-328.

[53] : S. M. S. Chauhan et P. Kumari. 2007.

« Biomimetic oxidation of metribuzin with hydrogen peroxide catalyzed by 5,10,15,20-tetraarylporphyrinatoiron(III) chlorides ». Tetrahedron Letters, 48: p. 5035-5038.

[54] : D. G. Davis, P. A. Olson, H. R. Swanson et D. S. Frear. 1991.

« Metabolism of the herbicide metribuzin by an N-glucosyltransferase from tomato cell cultures ». Plant Science, 74: p. 73-80.

[55] : Agence de réglementation de la lutte antiparasitaire. 2005.

« Réévaluation de la métribuzine ». Projet d'acceptabilité d'homologation continue. Canada.

Disponible sur : www.pmr-arla.gc.ca/francais/pdf/pacr/pacr2005-07-f.pdf

[56] : Extention Toxicology Network. 1985.

« Chemical fact sheet for: Metribuzin ». Fact sheet no. 53. Cornell University. Washington.

Disponible sur : <http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/herb-growthreg/fatty-alcohol-monuron/metribuzin/herb-prof-metribuzin.html>

[57] : M. M. Nemat Alla, A. M. Badawi, N. M. Hassan, Z. M. El-Bastawisy et E. G. Badran. 2007.

« Effect of metribuzin, butachlor and chlorimuron-ethyl on amino acid and protein formation in wheat and maize seedlings ». Pesticide Biochemistry and Physiology, 90: p. 8-18.

[58] : U. Raschke, G. Werner, H. Wilde et U. Stottmeister. 1998.

« Photolysis of metribuzin in oxygenated aqueous solutions ». Chemosphere, 36, 8, p. 1745-1758.

[59] : J.-M. Garcia-baudin, M. Villarroya, M. C. Chueca et J. L. Tadeo. 1990.

« Different tolerance of two cultivars of *Triticum turgidum* L. to metribuzin ». Chemosphere, 21, 1/ 2: p. 223-230.

[60] : Extention Toxicology Network. 1996.

« Pesticides Information Profiles. Metribuzin ». DuPont Agricultural Products. Wilmington.

Disponible sur : <http://extoxnet.orst.edu/pips/metribuz.html>

[61] : CDS. Tomlin. 1997.

« The Pesticide Manual ». 11^{ème} édition, British Crop Protection Council, Surrey, UK.

[62] : J. R. Lawrence, M. Eldan et W. C. Sonzogni. 1993.

« Metribuzin and metabolites in Wisconsin (U.S.A.) well water ». *Water Research*, 27, 8: p. 1263-1268.

[63] : R. A. Buman, D. R. Gealy et E. P. Fuerst. 1992.

« Relationship between Temperature and Triazinone Herbicide Activity ». *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 43: p. 22-28.

[64] : E. W. Pavel, A. R. Lopez, D. F. Berry, E. P. Smith, R. B. Reneau et S. Mostaghimi. 1999.

« Anaerobic degradation of dicamba and metribuzin in riparian wetland soils ». *Water Research*, 33, 1: p. 87-94.

[65] : MSDS. 2005.

« METRI DF ». Material Safety Data Sheet.

Disponible sur: <http://www.cdms.net/LDat/mp7L9001.pdf>

[66] : A. Walker et P. A. Brown. 1983.

« Spatial variability in herbicide degradation rates and residues in soil ». *Crop Protection*, 2, 1: p. 17-25.

[67] : E. Ayranci et N. Hoda. 2004.

« Studies on removal of metribuzin, bromacil, 2,4-D and atrazine from water by adsorption on high area carbon cloth ». *Journal of Hazardous Materials*, 112: p. 163-168.

[68] : Index des produits phytosanitaires. 2007.

« Métribuzine ».

Disponible sur : http://www.psa.blw.admin.ch/index_fr-5-3-706.html

[69] : Extention Toxicology Network. 1993.

« Pesticides Information Profiles. Metribuzin ». DuPont Agricultural Products. Wilmington.

Disponible sur : <http://magritte.psur.cornell.edu/profiles/extoxnet/metiram-propoxur/metribuzin-ext.html>

[70] : J. F. Huertas-Pérez A. Gonzalez-Casadoa et A. Sanchez-Navarro. 2006.

« Determination of the herbicide metribuzin and its major conversion products in soil by micellar electrokinetic chromatography ». *Journal of Chromatography A*, 1102: p. 280-286.

[71] : T. Henriksen, B. Svensmark et R. K. Juhler. 2002.

« Analysis of Metribuzin and transformation products in soil by pressurized liquid extraction and liquid chromatographic–tandem mass spectrometry ». *Journal of Chromatography A*, 957: p. 79-87.

- [72] : F. Flores Céspedes, M. Villafranca Sánchez, S. Perez García et M. Fernández Pérez. 2007.
« Modifying sorbents in controlled release formulations to prevent herbicides pollution ». *Chemosphere*, 69: p. 785-794.
- [73] : BASF Canada Inc. 2006.
« Conquest A. Métribuzine 75 % : Herbicide pour mélange en réservoir ». Disponible sur : http://pr-rp.pmra-arla.gc.ca/PR_SOL/pr_web.ve2?p-ukid=9898
- [74] : F. Nilufar. 2005.
« Fate and transport of herbicides in soil in the presence of surfactants in irrigation water ». Thèse de Master en science. Département de Bioressource des Ingénieurs, Université de McGill, Montreal. Canada.
- [75] : T. J. Logan, D. J. Eckert et D. G. Beak. 1994.
« Tillage, crop and climatic effects on runoff and tile drainage losses of nitrate and four herbicides ». *Soil & Tillage Research*, 30: p. 75-103.
- [76] : R. Khoury, A. Geahchan, C. M. Coste J.-F. Cooper et A. Bobe. 2003.
« Retention and degradation of metribuzin in sandy loam and clay soils of Lebanon ». *Weed Research*, 43: p. 252-259.
- [77] : M. Memic, M. Vrtacnik, V. Vatrejak-Velagic et K.S. Wissiak. 2005.
« Comparative biodegradation studies of pre-emergence broadleaf and grass herbicides in aqueous medium ». *International Biodeterioration & Biodegradation*, 55: p. 109-113.
- [78] : E. N. Papadakis et E. Papadopoulou-Mourkidou. 2002.
« Determination of metribuzin and major conversion products in soils by microwave-assisted water extraction followed by liquid chromatographic analysis of extracts ». *Journal of Chromatography A*, 962: p. 9-20.
- [79] : S. Flores-Maya, S. Gomez-Arroyo, M. E. Calderon-Segura, R. Villalobos-Pietrini, S. M. Waliszewski, L. Gomez de la Cruz. 2005.
« Promutagen activation of triazine herbicides métribuzine and ametryn through *Vicia faba* metabolism inducing sister chromatid exchanges in human lymphocytes in vitro and in *V. faba* root tip meristems». *Toxicology in Vitro*, 19: p. 243-251.
- [80] : OPP, EPA. 1998.
« R.E.D. Fact: Metribuzin ». Information Resources and Services Division, Office of Pesticide Programs, US EPA, Washington.
Disponible sur : <http://www.epa.gov/REDS>
- [81] : D. Hillel. 1984.
« L'eau et le sol : principes et processus physiques ». Édition Jeziarsky. Belgique.

[82] : M. Pansu et J. Gautheyrou. 2003.

« L'analyse du sol : minéralogie, organique et minérale ». Édition Springer-Verlag. France.

[83] : C. Mathieu. 1998.

« Analyse physique des sols : méthodes choisies ». Édition Tec et Doc, Lavoisier, Paris.

[84] : J.-M. Gobat, M. Aragno et W. Matthey. 2003.

« Le sol vivant : bases de pédologie, biologie des sols ». Presse Polytechniques et Universitaires Romandes. 2^{ème} édition, revue et augmentée. France.

[85] : C. Gauthier. 2002.

« Contribution à l'étude du fractionnement de l'aluminium libéré dans des solutions de sols forestiers. Influence de la quantité et de la nature de la matière organique ». Thèse de Doctorat. Faculté des sciences et techniques, Université de Limoges. France.

[86] : O. Bouras. 2003.

« Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation ». Thèse de Doctorat. Faculté des sciences et Techniques, Université de Limoges. France.

[87] : F. Twagiramungu. 2003.

« Etude potentiométrique des propriétés acido-basiques et de complexation d'acides humiques d'origine différente avec les ions Pb^{2+} et Cu^{2+} ». Thèse de Doctorat. Université de GENT.

[88] : J. Sebastien. 2007.

« Prise en compte de la réactivité de différentes fractions des matières organiques du sol dans la prévision de la spéciation des métaux : cas du cuivre ». Thèse de Doctorat. Institut National d'Agronomie Paris-Grignon. France.

[89] : M.-C. Girard, C. Walter, J.-C. Rémy, J. Berthelin et J.-L. Morel. 2005.

« Sols et Environnement ». Édition Dunod. Paris.

[90] : J. Labanowski. 2004.

« Matière organique naturelle et anthropique : vers une meilleure compréhension de sa réactivité et de sa caractérisation ». Thèse de Doctorat. Faculté des sciences et techniques, Université de Limoges. France.

[91] : M. Kumar et L. Philip. 2006.

« Adsorption and desorption characteristics of hydrophobic pesticide endosulfan in four Indian soils ». *Chemosphere*, 62: p. 1064-1077.

[92] : K. M. Spark et R. S. Swift. 2002.

« Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption ». *The Science of the Total Environment*, 298: p. 147-161.

[93] : H. Irinislmane. 2007.

« Etude de l'adsorption d'un pesticide sur des matériaux de récupération (sciure de bois et chutes de liège) ». Mémoire de Magister. Département de Génie de l'Environnement, Ecole Nationale Polytechnique d'El-Harrach. Algérie.

[94] : F. Zermane. 2005.

« Adsorption des acides humiques de l'eau de mer synthétique sur une bentonite modifiée ». Mémoire de Magister. Département de Chimie Industrielle, Université Saad Dahlab de BLIDA. Algérie.

[95] : K. Muller, G. N. Magesan et N. S. Bolan. 2007.

« A critical review of the influence of effluent irrigation on the fate of pesticides in soil ». Agriculture, Ecosystems and Environment, 120 : p. 93-116.

[96] : J. P. Chen, S. O. Pehkonen et C.-C. Lau. 2004.

« Phorate and Terbufos adsorption onto four tropical soils ». Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, 240: p. 55-61.

[97] : N. Koleli, A. Demir, H. Arslan et C. Kantar. 2007.

« Sorption behavior of methamidophos in a heterogeneous alluvial soil profile ». Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, 301: p. 94-99.

[98] : I. Roldan, M. C. Hermosin et J. Cornejo. 1993.

« Tricyclazol retention by soils ». The Science of the Total Environment, 132: p. 217-228.

[99] : E. Fuentes, M. E. Baez et D. Reyes. 2006.

« Microwave-assisted extraction through an aqueous medium and simultaneous cleanup by partition on hexane for determining pesticides in agricultural soils by gas chromatography: A critical study ». Analytica Chimica Acta, 578: p. 122-130.

[100] : M. C. Hernández-Soriano, A. Peña et M. D. Mingorance. 2007.

« Retention of organophosphorous insecticides on a calcareous soil modified by organic amendments and a surfactant ». Science of the Total Environment, 378: p. 109-113.

[101] : F. Worrall, M. Fernandez-Perez, A. C. Johnson, F. Flores-Cesperedes et E. Gonzalez-Pradas. 2001.

« Limitations on the role of incorporated organic matter in reducing pesticide leaching ». Journal of Contaminant Hydrology, 49: p.241-262.

[102] : Y. Si, T. J. Zhang, S. Wang, L. Zhanga et D. Zhou. 2006.

« Influence of organic amendment on the adsorption and leaching of ethametsulfuron-methyl in acidic soils in China ». Geoderma, 130: p. 66-76.

[103] : M. J. Carrizosa, W. C. Koskinen, M. C. Hermosin et J. Cornejo. 2001.

« Dicamba adsorption - desorption on organoclays ». Applied Clay Science, 18: p. 223-231.

[104] : Y. Fushiwaki et K. Urano. 2001.

« Adsorption of pesticides and their biodegraded products on clay minerals and soils ». *Journal of Health Science*, 47, 4: p. 429-432.

[105] : M. S. Rodriguez-Cruz, M. J. Sanchez-Martín, M. S. Andrades et M. Sanchez-Camazano. 2007.

« Modification of clay barriers with a cationic surfactant to improve the retention of pesticides in soils ». *Journal of Hazardous Materials B*, 139: p. 363-372.

[106] : G. Lagaly. 2001.

« Pesticide - clay interactions and formulations ». *Applied Clay Science*, 18: p. 205-209.

[107] : P. Fruhstorfer, R. J. Schneider, L. Weil et R. Niessner. 1993.

« Factors influencing the adsorption of atrazine on montmorillonitic and kaolinitic clays ». *The Science of the Total Environment*, 138: p. 317-328.

[108] : A. Saada, D. Breeze, C. Crouzet, S. Cornu, P. Baranger. 2003.

« Adsorption of arsenic (V) on kaolinite and on kaolinite–humic acid complexes Role of humic acid nitrogen groups ». *Chemosphere* 51: p. 757-763.

[109] : J. Ludvik et P. Zuman. 2000.

« Adsorption of 1,2,4-triazine pesticides metamitron and metribuzin on lignin ». *Microchemical Journal*, 64: p. 15-20.

[110] : C. Vischetti, C. Marucchini, L. Leita, P. Cantone, F. Danuso, R. Giovanardi. 2002.

« Behaviour of two sunflower herbicides (metobromuron, aclonifen) in soil ». *European Journal of Agronomy*, 16: p. 231-238.

[111] : J. Cornejo, P. Jamet, Coord.

« Pesticide/soil interactions, Some current research methods ». *Institut National de la Recherche Agronomique*.

[112] : Norme AFNOR, X31-102. Juin 1981.

« Détermination de l'humidité résiduelle d'échantillon de sols préparés pour analyse ».

ملخص:

الهدف من هذا العمل هو دراسة إمتزاز الميتريبيوزين على تراب طيني بإنقطاع و عملنا على تغيير بعض الشروط التجريبية مثل نسبة الرطوبة، pH، طبيعة التربة و دراسة إمتزاز الميتريبيوزين المركبة التجارية. تحليل العينات تم بجهاز HPLC-PAD و أن نموذج فراندليتش استعمل لوصف الإيزوترم. النتائج المتحصل عليها تبين أن الميتريبيوزين إمتزت بصفة متوسطة على التربة المستعملة و أن هذا الإمتزاز أكبر على تربة على نسبة أكبر من الطين و من المادة العضوية. بالمقابل، زيادة نسبة الرطوبة و إرتفاع ال pH (أساس) قلل بشكل ملموس من الكميات الممتزة. إن إمتزاز الميتريبيوزين على شكلها المركب كان أقل منه على شكلها الصافي. **كلمات مفاتيح:** ميتريبيوزين، إمتزاز، تربة، pH، رطوبة، حركية، إيزوترم الإمتزاز.

Résumé :

L'objectif de ce travail est d'étudier l'adsorption de la métribuzine sur un sol remanié limono-argileux en batch en faisant varier certaines conditions expérimentales tels que le taux d'humidité du sol, son pH et sa nature. Des essais d'adsorption ont également été effectués en utilisant de la métribuzine commerciale.

L'analyse des échantillons est effectuée par HPLC-PAD et les isothermes sont le mieux décrites par le modèle de Freundlich.

Les résultats obtenus indiquent que la métribuzine est modérément adsorbée sur le sol étudié et que l'adsorption est plus importante sur un sol argileux plus riche en matière organique. Par contre, l'augmentation du taux d'humidité ou celle du pH (pH basique) diminue sensiblement les quantités adsorbées.

La différence entre l'adsorption de la matière active et celle de la métribuzine formulée est moins marquée que ne le laisserait présager la présence des adjuvants.

Mots clés : métribuzine, adsorption, sol, pH, humidité, cinétique, isothermes.

Abstract

The objective of this work is to study the adsorption of metribuzin on a clay loam soil in a batch system. The influence of some parameters of the soil such as humidity, pH and nature were investigated as well. Adsorption tests have been carried out using commercial metribuzin.

Analyses of the samples were performed by HPLC-PAD and the isotherms were found to be best described by the Freundlich model.

The obtained results indicate that metribuzin was moderately adsorbed to the soil and that adsorption is more important on clay soil with a rich organic matter content. However, increases of the humidity or a basic pH were found to reduce the adsorbed amount.

The difference between the adsorption of the active metribuzin and the commercial is less marked than would presage the presence of additives.

Keywords: metribuzin, adsorption, soil, pH, humidity, kinetic, isotherms.