

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

LVALEF

**Département Génie Chimique
Laboratoire De Valorisation Des Energies Fossiles**

Mémoire de Master en Génie Chimique

Thème :

***Effet de la biomasse sur la mobilité des
pesticides dans le sol***

Présenté par : Hakim MAGHNEM

Sous la direction de Mme.Y.TCHOULAK MAA et M.A.SELATNIA Pr

Présenté et soutenu publiquement le (14/06/2017)

Composition du jury :

Président : M.T.AHMED ZAID Professeur à l'ENP

Examinatrice : Mme.S.HADDOUM Maitre de conférences à l'ENP

Examinatrice : Mme.F.MEZIANI Maitre assistante à l'ENP

Promoteurs: M.A. SELATNIA Professeur à l'E.N.P

Mme.Y.TCHOULAK Maitre assistante à l'E.N.P

ENP 2017

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



LAVALEF

Département Génie Chimique
Laboratoire De Valorisation Des Energies Fossiles

Mémoire de Master en Génie Chimique

Thème :

*Effet de la biomasse sur la mobilité des
pesticides dans le sol*

Présenté par : Hakim MAGHNEM

Sous la direction de Mme.Y.TCHOULAK MAA et M.A.SELATNIA Pr

Présenté et soutenu publiquement le (14/06/2017)

Composition du jury :

Président : M.T.AHMED ZAID Professeur à l'ENP

Examinatrice : Mme.S.HADDOUM Maitre de conférences à l'ENP

Examinatrice : Mme.F.MEZIANI Maitre assistante à l'ENP

Promoteurs: M.A. SELATNIA Professeur à l'E.N.P

Mme.Y.TCHOULAK Maitre assistante à l'E.N.P

ENP 2017

DEDICACES

Je dédie le fruit de mes années d'études à :

*Mes chers parents pour leurs sacrifices, leurs soutiens et leurs
encouragements ;*

Mes chers professeurs ;

Tous mes amis.

REMERCIEMENTS

*Je tiens tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et
miséricordieux, qui m'a donné la force et la patience d'accomplir ce
Modeste travail.*

*En second lieu, je tiens à remercier mes encadreurs monsieur
A.SELATNIA et madame Y.TCHOULAK pour leurs précieux conseils
et leur aide durant toute la période du travail.*

*Mes vifs remerciements vont également aux membres du jury pour
l'intérêt qu'ils ont porté à ma recherche en acceptant d'examiner
mon travail et de l'enrichir par leurs propositions.*

*Enfin, je tiens également à remercier toutes les personnes qui ont
participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

ملخص:

هذا العمل هو استعراض وثنائي يعالج مختلف الابحاث التي تهدف لوضع نموذج لتأثير المواد العضوية (الكتلة الحيوية) والنحاس الموجود فيالتربة على حركية المبيدات وهو يتألف من جزأين:

الجزء الأول يحتوي على النتائج التجريبية التي تعكس تأثير معقد الطين والنحاس على حركية المبيدات

الجزء الثاني هو دراسة انتقال اثنين من المبيدات الديرون والاوريزالين بواسطة أعمدة التربة المنتظمة، مع أو بدون إضافة السماد

الكلمات الدالة: المضادات الحشرية، السماد ، الاوريزالين حركية المبيدات

Abstract :

This work is a bibliographical synthesis, which deals with various works whose purpose is to model the influence of organic matter (biomass) and the copper existing in the soil on the mobility of pesticides. It is composed of two parts:

- The first part contains experimental results showing the effect of the clay-copper complex on the mobility of pesticides.
- The second part is a study of transport of two pesticides diuron and oryzalin in structured columns of soil, with or without compost

Key words: pesticides, mobility of pesticides,

Résumé :

Ce travail est une synthèse bibliographique qui traite différents travaux dont le but est modéliser l'influence de la matière organique (la biomasse) et le cuivre existant dans le sol sur la mobilité des pesticides. Il est composé de deux parties :

- La première partie contient des résultats expérimentaux traduisant l'effet du complexe argilo-cuivre sur la mobilité des pesticides.
- La deuxième partie est une étude de Transport de deux pesticides le diuron et de l'oryzalin en colonnes de sol structuré, avec ou sans apport de compost

Mots clés : pesticides, mobilité des pesticides, oryzalin, rétention.

Table des matières

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	13
Chapitre I : le sol	
I. 1 Introduction	16
I. 2 Constituants du sol	16
I. 2. 1. Composition de la phase solide du sol.....	17
I. 2. 1. 1. La fraction minérale.....	17
I. 2. 1. 1. 1. Les argiles.....	18
I. 2. 1. 1. 2. Les sables (silices) et les limons.....	18
I. 2. 1. 1. 3. Les oxydes et hydroxydes.....	18
I. 2. 1. 1. 4. Les métaux ou éléments à l'état de traces (ETM).....	18
I. 2. 1. 2. La fraction organique.....	19
I. 2. 2. Composition de la phase liquide du sol.....	20
I. 2. 3 Composition de la phase gazeuse du sol.....	20
I. 3 Propriétés des sols.....	21
I. 3. 1 Les propriétés physiques	21
I. 3. 1. 1 La texture.....	21
I. 3. 1. 2 La structure.....	22
I. 3. 1. 3 La porosité.....	24
I. 3. 1. 4 Le régime hydrique du sol.....	24
I. 3. 2 Les propriétés chimiques.....	24
I. 3. 2. 1 Le complexe argilo-humique.....	24
I.3. 2. 2 Le pH et le pouvoir tampon des sols.....	25

I. 3. 2. 3 Les propriétés de charge.....	25
I. 4 Traitements des sols cultivés.....	26
I. 4. 1 Les fertilisants.....	26
I. 4. 2 Les pesticides.....	26

Chapitre 2 : les engrais les pesticides

II. 1 Introduction	29
II. 2 Les différents types d'engrais	29
II.2.1 Les engrais minéraux	29
II. 2. 2 Les engrais organiques.....	30
II. 3 Les engrais complexes NPK.....	30
II. 4 Devenir des engrais dans le sol.....	30

Chapitre 3 : les pesticides

III.1. Introduction	34
III.2 Définition.....	34
III.3. Classification des pesticides.....	35
III.3.1. Les herbicide.....	35
III.3.2. Les fongicides	35
III.3.3. Les insecticides	35
III.4 Devenir des pesticides dans l'environnement.....	36
III.4.2 Transfert par lessivage	37
III.4.3 Transfert par volatilisation	37
III.5. Facteurs influençant les transferts.....	38
III.5.1 Facteurs pédoclimatiques et biotiques.....	38
III.5.1.1 Pluviométrie	38

III.5.1.3 Vent	38
III.5.1.4 Sol	38
III.5.1.5 Texture et infiltrabilité	39
III.5.1.6 Humidité du sol.....	39
III.5.2 Propriétés physico-chimiques des produits	
Phytoprotecteurs.....	40
III.5.2.1 Solubilité dans l'eau	40
III.5.2.2 Coefficient de Sorption : K_{oc}	41
III.5.2.3 Le Ground Ubiquity Score (GUS) :.....	42
III.5.2.4 Tension de vapeur	42
III.5.2.6 Persistance des matières actives :.....	43
III.5.2.7 Dose appliquée :.....	44

Chapitre IV : Effet des métaux lourds sur la mobilité des pesticides

IV.1 Introduction	46
IV.2 Influence du cuivre sur le lessivage de pesticides	46
IV.2.2 Teneurs en Cu des sols viticoles et mobilité des pesticides.....	47
IV.2.2.1 Mobilité du diuron dans des sols contaminés avec du cuivre	48
IV.2.2.2 Transfert du diuron et du glyphosate en sols viticoles enrichis en cuivre.....	50
IV.2.2.2.1 Transfert du diuron.....	50
IV.2.2.2.2 Transfert du glyphosate.....	50
IV.2.3 Conclusions et perspectives.....	52

Chapitre V : Effet de l'amendement organique (biomasse) sur la mobilité des pesticides

V.1 Introduction.....	54
V.2 Influence de divers amendements organiques sur le transfert du diuron en solsviticoles.....	56
Conclusion et perspectives	62
Références	64

Liste des figures :

Figure I.1 classement des particules minérales du sol selon l'AISS

Figure I.2 triangle des textures minérales

Figure III.1 schéma des voies de transferts

Figure IV.1 : quantités cumulées de diuron, de DCPMU, de DCPU et de résidus d'herbicides totaux mesurées dans les lessivats des sols calcaires et acides

Figure IV.2 : Courbes d'élution du glyphosate, du cuivre seul et du cuivre en présence de glyphosate dans le sol

Figure V.1 : Modélisation des courbes d'élution du diuron et de l'oryzalin en colonnes de sol structurés avec et sans apport de compost

Figure V.2 : Quantités cumulées éluées de bromure, de diuron et de COD, dans les percolats des colonnes témoins ou amendées par les diverscomposts

Liste des tableaux :

Tableau III.1 tableau récapitulatif des facteurs prépondérants intervenant dans chaque voie de transfert

Tableau V.1 caractéristiques physico-chimiques des amendements en question

Tableau V.2 quantités cumulées éluées bromure, de COD et de diuron dans les percolats des colonnes témoins ou amendées par divers composts

Liste des abréviations :

ETM Eléments Traces Métallique

MO Matière organique

SH Suspension Humique

pH_{KCl} pH d'une suspension de soldans une solution normale de KCl

K_{oc} Coefficient de Sorption

K coefficient de partage

GUS Ubiquity Groud Score

% C_{orga} pourcentage de carbone organique

COD Carbone Organique Dissous

MOD Matière Organique Dissoute

Introduction générale

Introduction générale

La présence de pesticides dans les écosystèmes devient un problème à l'échelle de la planète. A l'heure actuelle, des traces de pesticides sont retrouvées dans tous les compartiments de l'environnement, notamment les eaux souterraines qui se montrent être le compartiment le plus vulnérable aux dangers de la toxicité potentielle des pesticides.

Le transfert vers les eaux est dépendant de la mobilité des pesticides qui est régulée par leur rétention sur les sols. Ainsi, les principaux facteurs qui interviennent dans ce transfert sont les propriétés du sol (nature et teneur des constituants organiques et minéraux, pH, porosité), les propriétés du pesticide, les concentrations du pesticide appliqué et le moment de son application, et la fréquence et l'abondance des précipitations ou de l'irrigation.

Beaucoup de chercheurs se sont penchés sur l'étude de la mobilité des pesticides et de leur mobilité dans le sol ainsi que les facteurs prépondérants régulant le transfert de ces composés.

Cependant, le lessivage des pesticides dans les sols peut se faire sous forme 'libre', c'est-à-dire sous forme dissoute dans la phase aqueuse mobile, ou sous forme 'liée' ; dans ce dernier cas, une molécule de pesticide donnée peut être adsorbée ou complexée sur un des constituants du sol tels que les argiles ou les matières organiques, puis transportée sous cette forme à travers le sol.

Les pesticides peuvent interagir avec divers constituants endogènes du sol (matières organiques, argiles) ou exogènes et qui résultent de l'activité humaine de façon principale, c'est le cas de certains amendements organiques apportant, outre de la matière organique, des métaux et des polluants organiques, dans le cas des boues de station d'épuration par exemple.

Ce travail est une synthèse bibliographique qui traite différents travaux dont le but est de modéliser l'influence de la matière organique (la biomasse) et des métaux existants dans le sol sur la mobilité des pesticides.

Chapitre I

Le sol

I. Introduction

Le sol est le produit de l'altération, du remaniement et de l'organisation des couches supérieures de la croûte terrestre sous l'action de la vie, de l'atmosphère et des échanges d'énergie qui s'y manifestent [1]. C'est un milieu vivant complexe et dynamique, en évolution constante due au climat, à la végétation et à l'action de l'homme. Il est le résultat d'un très long processus d'altération et d'évolution de la roche mère (ensemble des couches écologiques qui forment la croûte terrestre) sous l'influence du climat, des gaz de l'atmosphère, des végétaux et des composés organiques. Ces processus sont appelés : érosion, minéralisation, décomposition, humification, stratification et recombinaison superficielle. Il acquiert, au cours de son évolution, des charges électriques et électromagnétiques qui lui confèrent des propriétés physico-chimiques et thermodynamiques spécifiques [2].

I. 2 Constituants du sol

Le sol est une mince couche de quelques centimètres à plusieurs mètres d'épaisseur qui définit un système interactif, constitué d'une phase solide (éléments minéraux, matière organique vivante, organismes vivants), d'une phase gazeuse (air) et d'une phase liquide (eau) ; ces deux dernières remplissent l'espace poral du sol. La composition et la proportion de ces différents compartiments influencent fortement les propriétés physiques, chimiques et biologiques du sol. A leurs tours, ces propriétés affectent les mouvements d'air et d'eau dans le sol, ce qui va influencer le fonctionnement hydrique du sol, sa stabilité structurale, sa fertilité et son pouvoir épurateur, directement liés aux fonctions du sol.

I.2. 1 Composition de la phase solide du sol

La phase solide du sol est en général majoritairement minérale mais comprend toujours une fraction organique dont le taux varie selon le type de sol et les conditions de pédogenèse.

Les sols cultivés présentent des taux de matière organique compris dans une gamme allant de moins de 1% à 20% de la masse du sol. [4]

I. 2. 1. 1 La fraction minérale

Les constituants minéraux du sol sont issus de la dégradation des roches. Celle-ci se fait par désagrégation mécanique, ce qui donne des fragments, et par altération chimique, ce qui produit des ions solubles (cations alcalins et alcalino-terreux, silicates,...), des gels colloïdaux, des argiles et autres constituants, cristallins ou amorphes (hydroxydes de fer, d'aluminium, de manganèse et de silicium).

La fraction minérale définit la texture du sol. Elle est constituée de sable, de limon et d'argile dont on peut connaître les proportions respectives grâce à l'analyse granulométrique qui les classe selon leur taille, puis on détermine la texture du sol grâce au triangle de texture [5].

La fraction minérale du sol est composée de minéraux secondaires (argiles, oxydes libres) issus de l'altération de minéraux primaires (exemple quartz).

Les minéraux sont classés suivant les éléments chimiques qui les composent. Les plus fréquents sont les oxydes et les silicates. Ces minéraux ne se rencontrent pas isolément, mais dans des roches composées d'un mélange de minéraux (sable, oxydes de fer, calcaire) et de débris végétaux.

I. 2. 1. 1. 1 Les argiles

Le terme d'argile correspond à deux définitions. Au sens agronomique, l'argile est la fraction minérale du sol dont les particules ont une taille $< 2 \mu\text{m}$. Au sens minéralogique, les argiles sont des phyllosilicates dont l'unité de base est le feuillet.

Les argiles sont des aluminosilicates appartenant à la famille des phyllosilicates hydratés [6]. Leurs structures cristallines conditionnent leurs propriétés chimiques. Elles sont constituées d'une superposition de feuillets de 7 à 10 Å d'épaisseur. Ces feuillets sont composés de couches de tétraèdres SiO_4 et de couches d'octaèdres AlO_6 en alternance. Ils sont séparés par des espaces inter-foliaires dans lesquels se placent divers cations. Quatre ions principaux forment la trame structurale des feuillets (Si^{4+} , Al^{3+} , O^{2-} et OH^-). Les différentes argiles se distinguent par la structure et la composition chimique des feuillets et par les espaces

inter-foliaires qui varient : espacement et nature des éléments intercalés (eau, cations divers tels que K^+ , Na^+ , Ca^{2+}).

Cette trame feuilletée explique leur structure fibreuse et leurs qualités d'adsorption. Elle détermine d'une manière décisive le comportement physique du sol puisqu'elle exhibe la surface spécifique la plus grande. Cette surface spécifique, déterminée par l'ensemble des surfaces externes et/ou internes des feuillets, contribue avec la Capacité d'Echange Cationique

(CEC) à la réactivité des argiles vis-à-vis des molécules présentes dans la solution du sol.

Les minéraux les plus communs dans les argiles sont [7] :

- La kaolinite;
- La montmorillonite, appartenant à la famille des smectites, dans laquelle plusieurs couches d'eau peuvent prendre place entre deux feuillets ;
- L'illite, qui est la plus répandue ;
- Les chlorites, pour lesquelles l'espace inter-foliaire est garni par une couche composée de magnésium et d'ions hydroxydes.

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.

La présence de ces charges électriques va conditionner la réactivité physico-chimique des constituants avec les ions en solution ou d'autres constituants (molécules organiques) [8]. 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). Ils peuvent fixer puis relarguer des cations métalliques, la CEC, est faible pour l'illite, la chlorite et la kaolinite mais importante pour la vermiculite et les smectites [9].

1. 2. 1. 1. 2 Les sables (silices) et les limons

Ils présentent une granulométrie plus grossière que les argiles (diamètre des grains variant de 0,002 mm à 2 mm). Les sables et les limons jouent un rôle important dans l'édification de la structure des sols dont ils constituent le squelette. Les sols riches en sable et en limon sont caractérisés par leur perméabilité à l'eau et à l'air.

I. 2. 1. 1. 3 Les oxydes et hydroxydes

Les oxydes et oxyhydroxydes de fer et d'aluminium essentiellement, mais aussi demanganèse, constituent avec les argiles une fraction importante du complexe d'altération dusol. Ces éléments sont libérés au cours de l'altération de minéraux ferro-magnésiens etargileux sous forme soluble (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+}), puis précipitent en minéraux amorphesou cristallisés. Les groupements OH présents à la surface des oxydes et oxyhydroxydesmétalliques peuvent s'ioniser, conférant ainsi à ces minéraux des charges de surface variablesen fonction du pH [10].

I. 2. 1. 1. 4 Les métaux ou éléments à l'état de traces (ETM)

Les éléments métalliques sont, sous différentes formes, toujours présents au sein del'environnement. A l'état de traces (appelés alors Eléments Traces Métalliques ou ETM), ilsont nécessaires, voire indispensables, aux êtres vivants. Mais à concentration élevée, ilsprésentent une toxicité plus ou moins forte. Leur présence résulte en partie de causesnaturelles (érosion des sols et de la roche mère, volcanisme, lessivages de terrains miniers etfeux de forêts) mais également des activités humaines (sites industriels, activité agricole).

I. 2. 1. 2 La fraction organique

Les sols contiennent des matières organiques qui proviennent de la dégradation desdébris végétaux et animaux à leur surface (feuilles mortes, résidus de cultures, cadavresd'animaux par exemple), par les microorganismes (bactéries et champignons) [11]. La fraction organique est composée d'éléments principaux (C, H, O, N) etd'éléments secondaires (S, P, K, Ca, Mg). Elle est formée en grande partie de cellulose etd'hémicellulose, de lignine et de tanins en plus faibles pourcentages, venant du matérieldécomposé. Cette matière organique (MO) contient également de petites quantités deprotéines et de fragments d'hydrates de carbone, des composés aminés, phénoliques ouaromatiques issus de l'activité biologique [12].La teneur des sols en MO est très variable selon les conditions de leur formation et dutype de sol et est très étroitement liée aux conditions de la pédogenèse. Les sols cultivésprésentent 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.

L'inconvénient majeur de la MO des sols est que sa structure chimique est très incertaine. Il est en effet impossible aujourd'hui de donner une structure moléculaire développée exacte de l'ensemble des composés qui la constituent. Elle est constituée d'une fraction dite libre (résidus animaux et végétaux, et biomasse microbienne) et d'une fraction dite liée formée de produits relativement stables regroupés sous le terme d'humus.

Dans la première fraction, on trouve tous les produits (polymères) issus des végétaux (amidon, cellulose, lignine) alors que dans la seconde (l'humus) on trouve un ensemble de polymères beaucoup moins bien définis et plus complexes : les substances humiques (SH).

Celles-ci représentent la majeure partie (60 à 70%) de la matière organique des sols [13]. Ce sont des macromolécules acides de composition et structure chimique complexes et très hétérogènes contenant des groupements aliphatiques, aromatiques, acides carboxyliques, phénoliques et leurs dérivés [14].

Trois groupes de substances humiques ont été définis selon un critère de solubilité en milieu acide et alcalin. Les acides humiques (solubles en milieu alcalin), les acides fulviques (solubles aussi bien en milieu alcalin qu'acide) et l'humine (insoluble quelque soit le pH)

Dans le sol, les substances humiques sont en général associées aux argiles, formant ainsi un complexe argilo-humique qui joue un rôle essentiel dans la structuration du sol et dans la détermination de ses propriétés physicochimiques.

La liaison entre les composés organiques et argileux au niveau du complexe argilo humique est assurée par des ponts cationiques impliquant des cations tels que Ca^{2+} , Al^{3+} et Fe^{2+} [15]

I. 2. 2 Composition de la phase liquide du sol

La phase liquide du sol n'est pas de l'eau pure mais une solution dont la composition est complexe et très variable, souvent désignée par le terme "solution du sol". Cette dernière occupe une partie plus ou moins importante de la porosité du sol et est constituée d'eau où se trouvent diverses substances organiques et inorganiques dissoutes et des particules

ensuspension. La composition de la solution du sol varie selon celle du sol mais également en fonction du climat, des apports anthropiques (exemple : les fertilisants et les produits de traitement phytosanitaire) et de l'activité biologique du sol (exsudats racinaires, produits de synthèse et de dégradation microbienne).

Une dynamique d'échange existe en permanence entre les ions ou molécules retenus par la phase solide du sol et ceux présents dans la solution du sol.

I. 2. 3 Composition de la phase gazeuse du sol

La phase gazeuse du sol, appelée également atmosphère du sol, a une composition souvent voisine de celle de l'air mais elle peut être très variable dans l'espace et dans le temps. Dans un sol bien aéré, les gaz qui règnent sont l'azote (78 à 80%), l'oxygène (18 à 20%) et le dioxyde de carbone (0,2 à 3%). Quoique faible, la quantité de gaz carbonique présente dans le sol est nettement supérieure à celle présente dans l'air atmosphérique (0,03%) à cause de la respiration des organismes vivants du sol et de la minéralisation de la matière organique. D'autres molécules gazeuses d'origine anthropique telles que les pesticides ou les HAP peuvent également être détectées dans l'atmosphère du sol.

Ces gaz peuvent exister dans le sol soit à l'état libre, soit dissous dans la solution du sol.

Cependant, dans certaines conditions (d'hydromorphie par exemple), la phase gazeuse peut être absente ; tout l'espace poral du sol est alors occupé par l'eau et le sol est dit saturé. [16]

I. 3 Propriétés des sols

Plusieurs propriétés, aussi bien physiques que chimiques, permettent de caractériser un sol.

I. 3. 1 Les propriétés physiques

Les proportions des différentes tailles de particules d'un sol en déterminent sa texture et l'arrangement de ces particules définit sa structure. Cette dernière, combinée à la matière organique, permet de définir la matrice poreuse caractéristique du réseau poral (porosité) à travers duquel se feront les mouvements de fluides.

I. 3. 1. 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 dite granulométrique. En fonction de la taille des particules, on distingue, en général, les fractions supérieures à 2 μm , les limons (2 à 50 μm) et les sables (50 μm à 2 mm) qui vont constituer le squelette, et la fraction inférieure à 2 μm , les argiles, parfois appelée plasma (figure I. 1).

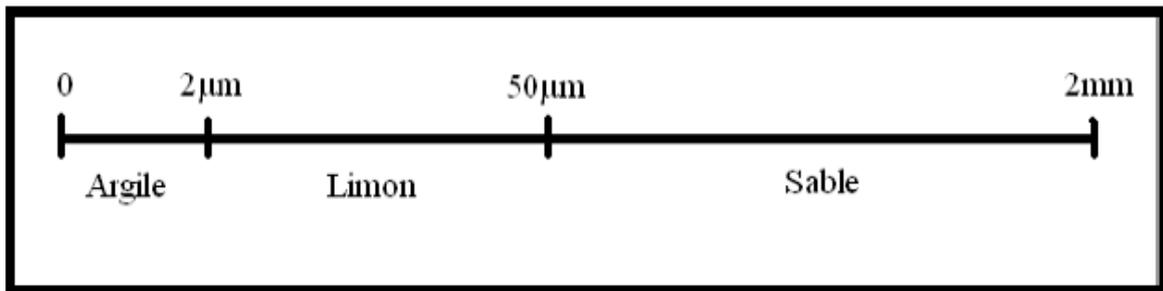


Figure I. 1 : Classement des particules minérales du sol selon l'AISS

Elle s'exprime par un terme simple (sableux, limoneux, argileux) ou composé (limonosableux, limono-argileux, limono-argilo-sableux...), car tous les sols ne sont pas que argileux ou limoneux mais sont plutôt un mélange d'argile, de limon et de sable. Seule une analyse granulométrique peut donner les pourcentages exacts de ce mélange, grâce auxquels il est possible de déduire la désignation du sol sur un triangle des textures au sein duquel des catégories sont délimitées (figure I. 2).

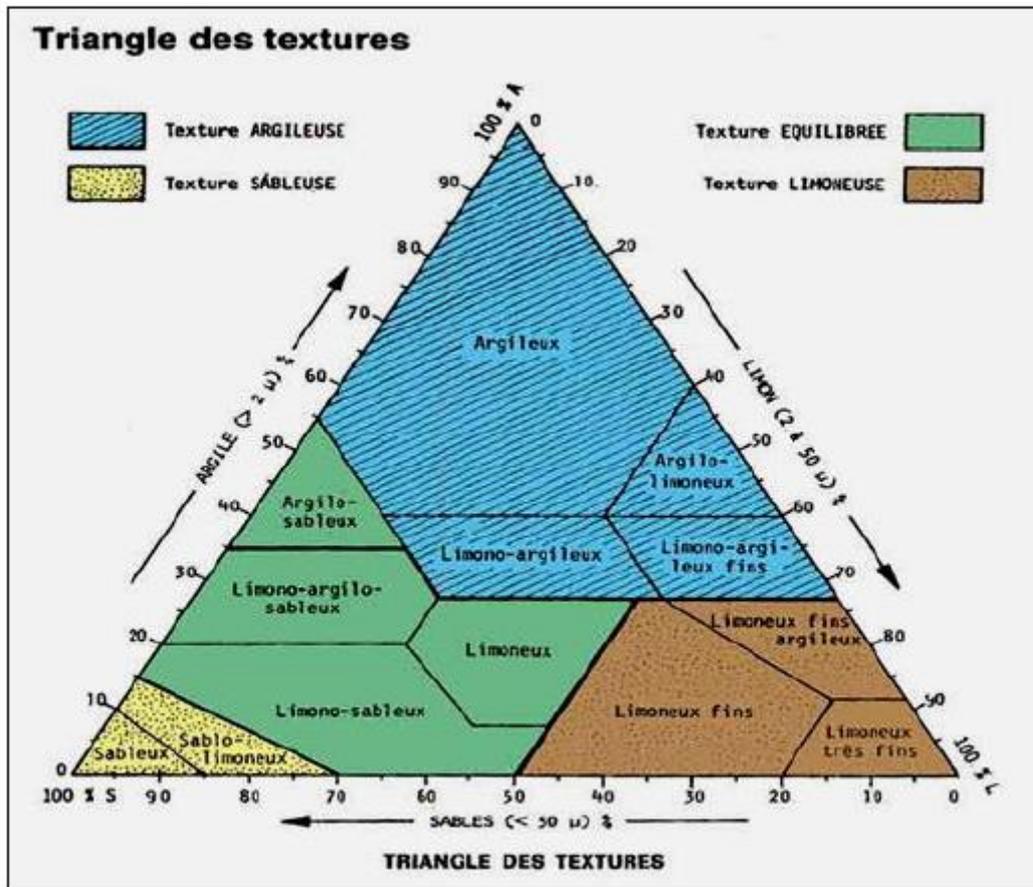


Figure I. 2 : Triangle des textures minérales (USDA, 1975)

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 [17]

I. 3. 1. 2 La structure

La structure d’un sol désigne le mode d’assemblage, à un moment donné, des constituants d’un sol. Elle 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.

I. 3. 1. 3 La porosité

Elle caractérise la proportion du volume de vide (pores) dans le sol. 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. Cette dernière résulte en fait de l'assemblage initial des constituants modifié par la différenciation pédologique. Elle donne une bonne idée de l'état structural. Selon la taille des pores, elle se subdivise en macroporosité (vides > 50 µm), mésoporosité ou porosité capillaire (vides de 0,2 à 50 µm) et en microporosité (vides < 0,2 µm). La mésoporosité dépend beaucoup de la texture, la macroporosité surtout de la structure.

La porosité renseigne sur les capacités hydriques ou atmosphériques d'un sol, en volume ou en flux. Elle varie de 30 % dans des sols à texture très fine à 80 % dans les tourbes [18].

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

I. 3. 1. 4 Le régime hydrique 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.

I. 3. 2 Les propriétés chimiques

I. 3. 2. 1 Le complexe argilo-humique

Dans l'écosystème, le sol est le siège privilégié de la rencontre entre les mondes minéral et organique. Cette rencontre conduit notamment au complexe argilo-humique qui est constitué d'argile et de matières organiques. 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. L'association 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. La cohésion de ces constituants chargés négativement est assurée par des cations de la solution du sol (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+}). 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 [19].

En sols neutres et alcalins, les ions Ca^{2+} jouent le rôle de ciment entre les particules d'argile et la matière organique. En sols acides ou décalcifiés, le calcium est remplacé par l'ion H^+ . Le complexe argilo-humique reste globalement chargé négativement. Cette charge négative est compensée par les cations majeurs des eaux naturelles (cations dits échangeables car très faiblement fixés).

Les oxydes peuvent également être fortement liés à la matière organique. Ils participent aux capacités d'échange du sol à des niveaux parfois importants. Ils jouent donc un rôle majeur dans la rétention des polluants dans les sols.

I.3. 2. 2 Le pH et le pouvoir tampon des sols

Le pH des sols est une propriété chimique essentielle qui détermine non seulement le comportement des éléments chimiques, mais aussi celui des êtres vivants. L'acidité d'échange est évaluée par la mesure du pH_{KCl} (pH d'une suspension de sol dans une solution normale de KCl). Il tient compte des ions H^+ initialement à l'état dissocié et de ceux échangés. Mais on détermine aussi 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 ainsi toujours 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. Le pH du sol peut avoir des effets directs sur un composé chimique en contact avec lui si la stabilité de celui-ci est dépendante du pH. Ce dernier peut également avoir des effets indirects en modifiant les propriétés des composantes du sol [20].

Le pouvoir tampon des sols constitue une autre propriété importante des sols qui va déterminer leur aptitude à s'opposer plus ou moins efficacement aux variations brutales du pH, lorsqu'on lui incorpore, soit des acides, soit des bases.

I. 3. 2. 3 Les propriétés de charge

L'existence d'une charge va conditionner la réactivité physico-chimique des constituants avec les ions en solution ou d'autres constituants minéraux, polymères organiques ou minéraux, possédant des charges en surface.

La charge des argiles et de la matière organique étant négative, elles vont donc fixer des cations par liaison physique de type électrostatique, ce qui explique qu'ils soient échangeables par d'autres cations présents en solution.

I. 4 Traitements des sols cultivés

Les progrès dans la protection des plantes et cultures ont largement contribué à l'augmentation des rendements et à la régularité de la production. Faciles d'accès et d'emploi, relativement peu chers, les pesticides se sont révélés très efficaces et fiables. Cependant, leur utilisation est souvent, si ce n'est toujours, accompagnée par l'apport de fertilisants chimiques au sol (engrais et amendements).

I. 4. 1 Les fertilisants

Pour améliorer ou préserver la fertilité des sols, l'agriculteur peut utiliser des matières fertilisantes : les engrais et les amendements.

Les amendements : sont des produits de nature minérale ou organique que l'on apporte au sol pour entretenir ou améliorer ses propriétés physiques, chimiques ou biologiques (la structure et le pH par exemple). Les principaux amendements minéraux apportent du calcium et du magnésium et les amendements organiques des matières destinées à entretenir ou à enrichir le stock d'humus du sol.

Les engrais : sont des fertilisants des sols destinés à apporter aux plantes des compléments d'éléments nutritifs de façon à améliorer leur croissance et à augmenter le rendement et la qualité des cultures. Mais les effets de certains produits sur l'environnement, qui préoccupent de plus en plus les industries agricoles, incitent aujourd'hui les producteurs d'engrais à limiter et à prévenir les problèmes de pollution, soulevés notamment par la teneur en nitrates des nappes phréatiques [20].

I. 4. 2 Les pesticides

L'intensification de l'agriculture survenue après la seconde guerre mondiale, a initié puis systématisé l'utilisation de pesticides dans le but d'améliorer les rendements et de limiter la prolifération de parasites tels que les mauvaises herbes, les insectes et les champignons.

Les pesticides, ou produits phytosanitaires, issus le plus souvent de la synthèse chimique, possèdent des propriétés toxiques permettant de lutter contre les organismes nuisibles. Parmi les pesticides les plus courants figurent les insecticides (organophosphorés, carbamates), les herbicides (dérivés de l'urée, triazines) et les fongicides (triazoles, dicarboximides). Les pesticides contiennent des ingrédients « actifs », qui s'attaquent aux organismes visés, et des adjuvants, additifs chimiques qui agissent en qualité de solvants, diluants ou émulsifiants. Les modes d'action des pesticides sont divers. Les insecticides tuent les insectes ou empêchent le déroulement normal d'une des fonctions essentielles de leur cycle de vie (éclosion des oeufs par exemple). Les fongicides s'attaquent aux spores des champignons en empêchant leur germination ou bloquent les divisions cellulaires des champignons. Enfin, les herbicides sont destinés à empêcher l'installation d'espèces végétales concurrentes dans les champs de culture en pénétrant par exemple dans la plante par ses racines (dérivés de l'urée) [21].

Chapitre II

Les engrais

LES ENGRAIS.

II. 1 Introduction :

L'utilisation des engrais par les agriculteurs permet de corriger les déficiences naturelles du sol, d'éviter son épuisement, de maintenir une teneur correcte des principaux éléments et d'améliorer la productivité des cultures.

Dès l'Antiquité, on ajoutait au sol, de façon empirique, les phosphates des os (calcinés ou non), l'azote des déjections animales et humaines et le potassium des cendres. L'utilisation d'engrais chimiques commence au XVII^e siècle avec l'emploi du salpêtre (nitrate de potassium).

II. 2 Les différents types d'engrais :

On distingue les engrais minéraux, naturels ou de synthèse, et les engrais organiques

II.2.1 Les engrais minéraux :

Ce sont des substances d'origine minérale, produites soit par l'industrie chimique, soit par l'exploitation de gisements naturels (phosphate, potasse).

On distingue les engrais simples (ne contenant qu'un seul élément nutritif) et les engrais composés (qui peuvent en contenir deux ou trois). Les engrais simples peuvent être azotés (N), phosphatés (P) ou potassiques (K). Les engrais binaires sont notés NP, PK ou NK, les ternaires NPK. Les engrais chimiques produits industriellement contiennent une quantité minimale garantie d'éléments nutritifs qui est indiquée sur l'emballage. Par exemple, la formule 15-15-15 indique les proportions d'azote (N), de phosphore (P sous forme de P_2O_5) et de potassium (K sous forme de K_2O) présentes dans l'engrais, soit 15 % de N, 15 % de P_2O_5 et 15 % de K_2O [22].

II. 2. 2 Les engrais organiques

Ils sont généralement d'origine animale ou végétale mais ils peuvent aussi être synthétisés. Les engrais d'origine animale sont des déchets industriels, comme les déchets d'abattoirs (sang desséché, corne torréfiée, déchets de poissons) et des boues d'épuration des eaux. Ils sont intéressants par leur apport d'azote à décomposition relativement lente, et par leur action favorisant la multiplication rapide de la microflore du sol, mais n'enrichissent guère le sol en humus stable.

Les engrais d'origine végétale peuvent être soit des déchets végétaux (résidus verts), compostés ou pas, soit des sous-produits de l'élevage, tels que par exemple les fumiers (litière végétale et déjections) qui sont des végétaux plus ou moins digérés), lisier, fientes.

II. 3 Les engrais complexes NPK

Un engrais complexe NPK est un mélange contenant du nitrate d'ammonium, des phosphates, des sels de potassium, des charges inertes (telle que la chaux), des matières enrobées et des éléments secondaires.

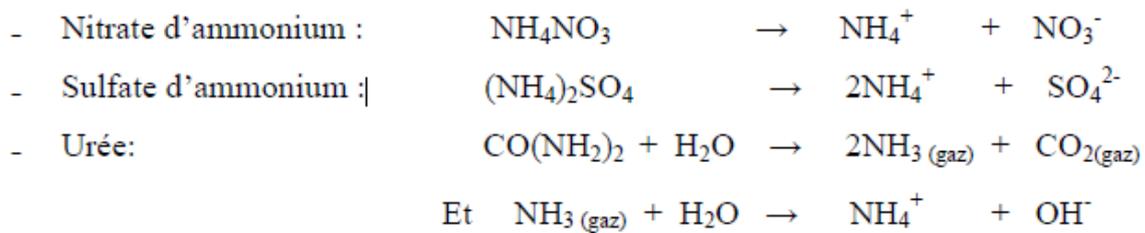
C'est un engrais soluble dans l'eau, mais sa solubilité varie selon sa composition. La plupart des formules sont hygroscopiques.

Quand un engrais NPK est apporté au sol, il subit des transformations chimiques et biologiques qui finissent par libérer dans la solution du sol (une certaine humidité du sol est nécessaire), selon sa composition, l'azote sous forme NO_3^- et/ou NH_4^+ , le phosphore sous forme de H_2PO_4 ou HPO_4^{2-} et le potassium sous forme de K^+ . Ces éléments nutritifs peuvent soit être absorbés par les racines et les plantes, soit s'accumuler dans le sol, soit être perdus par différents processus.

II. 4 Devenir des engrais dans le sol

Les engrais composés subissent dans le sol des réactions qui peuvent être déduites de leur composition (dissociation).

Les principaux engrais azotés subissent les réactions suivantes :



Le nitrate d'ammonium et le sulfate d'ammonium produisent du nitrate ou du sulfate et de l'ammonium. Les nitrates sont absorbés immédiatement par les plantes en cas de besoin, sinon ils peuvent être entraînés en profondeur par les pluies ou l'eau d'irrigation, puisque leur charge électrique négative ne leur permet pas d'être retenus par les colloïdes du sol. Les nitrates du sol peuvent aussi être perdus sous forme de gaz d'oxydes d'azotes (NO , NO_2 ,...) par dénitrification, en cas d'excès d'eau. Les ions ammonium peuvent être soit absorbés, mais à moindre degré que les nitrates, par les plantes, soit transformés en nitrates par la nitrification, soit fixés par les charges électriques négatives des colloïdes du sol. Sous certaines conditions, l'ammonium peut se transformer en ammoniac et se volatiliser.

Chapitre III

Les pesticides

III.1. Introduction :

L'agriculture moderne cherche à obtenir une production à l'hectare très élevée au moyen de variétés végétales à haut rendement et de techniques intensives. La fragilité génétique de ces variétés productives et les conditions dans lesquelles elles sont cultivées les rendent très vulnérables aux maladies et aux ravageurs. Pour protéger ses récoltes l'agriculteur utilise toute une batterie de pesticides élaborés par l'industrie chimique. Les fabricants, les vendeurs et les utilisateurs préfèrent employer l'expression « produits phytosanitaires » qui fait référence à la santé des plantes plutôt que « pesticides » qui évoque plus brutalement le fait qu'il s'agit de biocides, c'est à dire de substances destinées à éliminer, de façon plus ou moins sélective des organismes vivants.[23]

III.2 Définition :

Les pesticides (insecticides, raticides, fongicides, et herbicides... etc) sont des composés chimiques dotés de propriétés toxicologiques, utilisés par les agriculteurs pour lutter contre les animaux (insectes, rongeurs) ou les plantes (champignons, mauvaises herbes) jugés nuisibles aux plantations. [24]

L'usage systématique des pesticides en agriculture est une pratique récente qui accompagne le développement d'une agriculture de type industriel.

A partir de 1843 on commence à utiliser le soufre, puis la bouillie bordelaise (1885) pour la protection des vignobles et des vergers contre l'oïdium et le mildiou. [25]

L'efficacité du DDT (1940) comme insecticide, permettra de sauver de nombreuses vies humaines de maladies transmises par les puces et les poux. Mais son usage en agriculture aboutit à une contamination générale de la planète.

III.3. Classification des pesticides

III.3.1. Les herbicides

Les herbicides sont des matières actives ou des produits formulés ayant la propriété d'éliminer les végétaux indésirables. Ce sont des produits aux structures chimiques complexes.

Chaque herbicide possède des caractéristiques propres selon sa composition, son mode d'absorption, son effet sur la mauvaise herbe et son élimination progressive. Cependant, bien que chaque produit ait ses propriétés particulières, les herbicides d'une même famille présentent des structures chimiques semblables et de nombreuses caractéristiques communes.

Ils peuvent être sélectifs ou non sélectifs. Ils agissent sur les mauvaises herbes soit par contact en détruisant les parties de la plante sur lesquelles ils sont déposés, soit par pénétration et diffusion lorsqu'ils sont absorbés par les feuilles ou les racines et ils exercent leurs effets toxiques sur l'ensemble du végétal. [27]

III.3.2. Les fongicides :

Un **fongicide** est une substance chimique conçue exclusivement pour éliminer ou limiter le développement des champignons parasites des végétaux. Les fongicides sont également produits à l'état naturel par certains végétaux.[28]

Les cultures très denses entretiennent une atmosphère chaude et humide qui favorise le développement des champignons pathogènes. Pour être efficaces les traitements fongicides doivent être utilisés régulièrement. Les fongicides neutralisent ou réduisent l'activité des champignons qui participent au recyclage de la matière organique.[29]

III.3.3. Les insecticides :

Les insecticides sont des substances actives ou des préparations phytosanitaires ayant la propriété d'éliminer les insectes, leurs larves et/ou leurs œufs. Ils font partie de la famille des pesticides, eux-mêmes inclus dans la famille des biocides. [30]

Beaucoup d'insectes attaquent les plantes cultivées. Les larves sont les plus voraces mais les insectes adultes peuvent aussi commettre des dégâts. Ils peuvent détruire une partie

de la récolte, stériliser les fleurs, ou rendre le produit fini impropre à la commercialisation le consommateur étant accusé, à tort ou à raison, de ne pas supporter le moindre défaut dans un fruit ou un légume. [30]

III.4 Devenir des pesticides dans l'environnement :

Appliqués au sol, une partie des pesticides est emportée par volatilisation dans l'air, par ruissellement par les pluies ou par lessivage dans les couches inférieures du sol ; l'autre partie est adsorbée par les constituants solides du sol avant de subir une dégradation biochimique et microbiologique [31]. La figure III.1 illustre le parcours effectué par certains pesticides dans l'environnement.

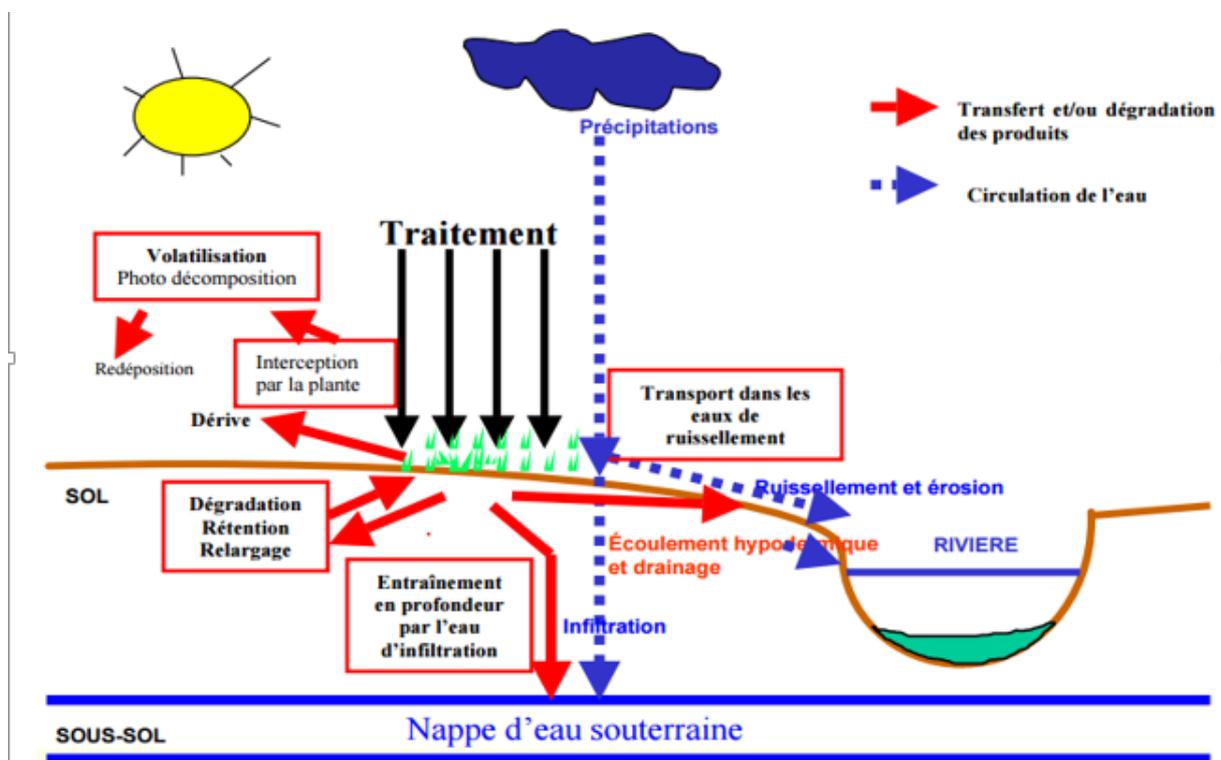


Fig 1 : Schéma des voies de transfert des pesticides vers le milieu.

III.4.1 Transfert par ruissellement de surface

Le potentiel de contamination des eaux de surface par les pesticides utilisés sur les plantes conditionne, comme les transferts liés aux autres usages phytosanitaires, la préservation des chaînes alimentaires aquatiques et la qualité des eaux potables. Les quantités transportées par ruissellement sur les cultures agricoles sont moindres que sur les sols nus [31], car les quantités d'eau ruisselées sont inférieures sur les cultures agricoles que sur sol nu.

Le phénomène de ruissellement superficiel est généré par les précipitations et / ou l'irrigation et n'apparaît sur une parcelle que lorsque le niveau ou l'intensité de précipitation ou d'irrigation dépasse la capacité d'infiltration du sol, c'est à dire lorsque le sol est saturé en eau ou lorsqu'il y a précipitations, ruissellement et érosion (écoulement hypodermique et drainage).

Les transferts interviennent par nettoyage des parties vertes traitées et du feutre et par entraînement des matières actives par le flot de ruissellement.

III.4.2 Transfert par lessivage :

Deux processus régulent le lessivage des pesticides : la rétention par adsorption aux particules du sol et la dégradation. Le premier processus ne réduit pas la quantité de pesticide dans le sol mais réduit les quantités lessivables tandis que le second réduit définitivement la quantité de pesticide dans le sol [32]. Les propriétés physico-chimiques des pesticides qui vont principalement influencer sur les processus qui régulent leur lessivage sont leur solubilité dans l'eau, leur mobilité dans le sol définie par le K_{oc} et leur persistance, propriétés résumées par le **Ground Ubiquity Score (GUS)**.

III.4.3 Transfert par volatilisation

La volatilisation des produits phytosanitaires appliqués sur le sol ou les cultures peut représenter une voie de dissipation majeure pouvant atteindre, dans certains cas, 90% de la dose appliquée (ex : trifluraline sur sol nu). Dans le cas des cultures hautes, la volatilisation depuis la surface foliaire est plus importante et plus rapide que depuis la surface du sol [33]. Ceci peut notamment s'expliquer par l'adsorption plus faible des pesticides sur les parties vertes des plantes que sur les particules du sol et l'exposition accrue des résidus de pesticides foliaires aux turbulences atmosphériques. La volatilisation depuis la surface foliaire du gazon semble moins importante que depuis la surface du sol. Ceci en raison de la faible hauteur des graminées, donc peu exposées aux flux atmosphériques, et par la densité du couvert maintenant une atmosphère saturée autour des feuilles des graminées du gazon. Les principales caractéristiques agissant sur le comportement volatil des pesticides sont la **tension de vapeur** et la **constante de Henry**.

III.5. Facteurs influençant les transferts

III.5.1 Facteurs pédoclimatiques et biotiques

III.5.1.1 Pluviométrie :

D'une manière générale, plus les pluies surviennent rapidement après traitement et plus les quantités d'eau ruisselées ou lessivées sont importantes, plus les quantités de matière active transférées seront importantes. L'intensité (ou le type) de précipitation et l'infiltrabilité du sol déterminent le ratio entre la quantité d'eau qui va ruisseler et la quantité d'eau qui va s'infiltrer, déterminant ainsi les transferts vers les eaux de surfaces et les eaux d'infiltration.

III.5.1.2 Température :

C'est un facteur climatique important car il peut faire varier de nombreux autres facteurs, en particulier les propriétés physico-chimiques des matières actives comme la constante de Henry déterminant la volatilité, la solubilité, la persistance et la dégradation biotique des pesticides. Le facteur température est sujet à des variations journalières saisonnières et géographiques et sur lequel aucun contrôle n'est possible.

La température détermine en particulier les flux de volatilisation : ils sont multipliés par 4 quand la température augmente de 10°C [34].

III.5.1.3 Vent :

Le vent agit en premier lieu sur le phénomène de dérive. La quantité de pesticides interceptée par la faune et perdue au profit de l'atmosphère augmente avec la vitesse du vent. Il augmente les transferts totaux par volatilisation à partir du sol ou des plantes, même si les concentrations sont plus faibles du fait de la dilution du flux de volatilisation dans la masse d'air.

III.5.1.4 Sol :

Le sol est composé de 3 phases :

- solide, représentée par les minéraux et la matière organique
- liquide, comprenant la solution du sol et ses solutés
- gazeuse : l'atmosphère du sol

Ces 3 compartiments interagissent dans le transport des pesticides.

Des échanges s'opèrent entre ces 3 phases, en particulier entre la solution du sol et les particules solides du sol. Ces échanges sont régulés par les potentialités de mise en solution ou de fixation des résidus solubilisés par adsorption sur les particules d'argile et de matière organique et par la capacité de circulation de la solution dans les pores.

III.5.1.5 Texture et infiltrabilité :

Les éléments qui modulent la stabilité structurale influent principalement sur la balance des transferts de matières actives par ruissellement et lessivage, en agissant sur l'infiltrabilité du sol. Celle-ci dépend directement de la texture du sol, de sa perméabilité et de sa compaction. Les sols compactés et peu perméables, notamment argileux, sont propices à l'apparition du ruissellement. Au contraire, les sols sableux, particulièrement filtrants et poreux sont très peu sujets au ruissellement et l'infiltration domine.

D'une manière générale, les pesticides à forte solubilité dans l'eau sont très lessivables sur sol à texture sableuse, ce qui est le cas des greens de golfs. Ces sols sont très perméables, très pauvres en matière organique et donc en sites d'adsorption (donc leur K_{oc} n'influe plus), ont une faible capacité d'échange cationique donc retiennent moins bien les pesticides ou leurs métabolites chargés positivement et l'activité microbienne y est très réduite par le manque de substrat d'où des faibles taux de dégradation.

III.5.1.6 Humidité du sol :

Le sol comprend des micros et des macros pores qui sont la voie préférentielle de circulation des gaz, de l'eau et des solutés. Quand ces pores sont remplis par la solution du sol on dit que le sol est à saturation. Dans le cas contraire on parle d'insaturation. Le lessivage est plus important dans un sol proche de la saturation[35] car les flux de matières par diffusion au sein de la solution du sol sont ainsi favorisés. La sécheresse du sol tend à favoriser l'adsorption d'un pesticide sur le sol, limitant ainsi les possibilités de transferts par lessivage, ruissellement superficiel et volatilisation. Quand l'évapotranspiration a lieu, l'eau du sol contenant des résidus de pesticides est transportée dans les horizons supérieurs jusqu'à la surface et les résidus peuvent alors saturer la canopée avec des vapeurs de pesticides les rendant disponibles pour l'entraînement par le vent.

III.5.1.7 Biomasse du sol :

Elle est composée par :

- la microflore : bactéries, champignons, actinomycètes, algues

- la microfaune : protozoaires et nématodes
- la macroflore : racines, feuilles
- la macrofaune : vers de terre, insectes, araignées, limaces....

Tous ces êtres vivants contribuent à la décomposition de la matière organique du sol en composés carbonés simples, en eau, en éléments et en humus. Les bactéries participent notamment à la minéralisation de la matière organique du sol dont les pesticides. Les vers de terre occupent un rôle fondamental dans le cycle de la matière organique et la participation à la porosité macropore du sol. Des chercheurs rapportent une influence non négligeable des vers de terre dans les transferts de pesticides par lessivage macropore. Ceux-ci augmentent la porosité, l'infiltrabilité et la capacité de rétention de l'eau du sol en creusant des galeries verticales pouvant atteindre 14 mm de diamètre et 2.5 mètres de profondeur. Beaucoup de travaux confirment que les galeries creusées par les vers de terre sont des voies de circulation préférentielles des produits [35].

III.5.2 Propriétés physico-chimiques des produits phytosanitaires

III.5.2.1 Solubilité dans l'eau :

Elle mesure la quantité d'une substance qui peut se dissoudre dans l'eau à une température donnée et influe sur la capacité du produit à passer en solution et donc à suivre la circulation de l'eau. Elle permet de déterminer la mobilité et le devenir du pesticide dans l'environnement. Ainsi, une molécule sera d'autant plus transférable par ruissellement et lessivage qu'elle sera soluble dans l'eau. Odanaka et al. (1993) ont montré qu'il y a une forte corrélation ($R= 0.955$) entre le lessivage et la solubilité dans l'eau d'une matière active.

Ainsi, suivant le critère de la solubilité, la proportion entre les transferts par ruissellement et par lessivage dépend du ratio (quantité d'eau ruisselée / quantité d'eau infiltrée).

En général, le taux de perte par ruissellement est proportionnel à la solubilité du produit : la simazine et l'oxadiazon suivent cette règle mais le diazinon, malgré une solubilité supérieure, ruisselle moins, ce qui tend à prouver que d'autres facteurs peuvent interférer dans le processus de transfert comme le régime des précipitations, le réseau de drainage, la méthode d'application, la volatilisation, la dégradation par les plantes, les microorganismes et les radiations solaires et l'adsorption des pesticides sur les particules solides du sol [36].

III.5.2.2 Coefficient de Sorption : K_{oc}

Il détermine la capacité d'une molécule à se lier par adsorption aux parties vertes des plantes, au feutre ou aux particules du sol. L'adsorption désigne un processus réversible mettant en jeu l'attraction des molécules par une particule ou un fragment de sol, de feuille ou de feutre et leur rétention à leur surface pour une durée qui dépend de l'affinité de ces molécules, pour ces corps :

$$K_{oc} = K / \%C_{orga} \quad (1)$$

K est le coefficient de partage sol, feuille, feutre / eau mesuré en mettant une solution de produit et une masse donnée de sol, feuille ou de feutre.

K_{oc} est le rapport de concentration en produit dans le sol, les feuilles ou le feutre (en $\mu\text{g/g}$ de sol, feuille ou feutre) et dans l'eau (en $\mu\text{g/cm}^3$ de solution). Donc le K_{oc} s'exprime en cm^3/g .

$\% C_{orga}$ est le pourcentage de carbone organique du sol, des feuilles ou du feutre.

Plus ce coefficient est élevé, plus la molécule a tendance à **s'adsorber** et donc moins elle est susceptible d'être entraînée par les eaux de lessivage.

C'est un des facteurs prépondérants déterminant la mobilité d'une matière active dans le sol. Le sol contient en effet un bon nombre de particules sur lesquelles les pesticides sont susceptibles de s'adsorber : argiles, matières organiques... ext.

Le mouvement et la disponibilité des fongicides dans l'environnement sont évalués à partir du K_{oc} :

- $K_{oc} < 500$: fongicide lessivable et mobile [7]
- $K_{oc} > 500$: fongicide à faible mobilité

Les feuilles sont des surfaces plus adsorbantes que le feutre de par leurs cires cuticulaires hydrophobes qui sont moins polaires que la lignine du feutre [38]. Les substances à faible K_{oc} sont plus sensibles au lessivage mais aussi à la volatilisation.

$$K_{oc\text{sol}} > K_{oc\text{feuilles}} > K_{oc\text{feutre}} \quad (2)$$

III.5.2.3 Le Ground Ubiquity Score (GUS) :

Etabli empiriquement par Gustafson, il définit le potentiel de mobilité d'une matière active dans le sol. Il résume l'influence du coefficient de sorption (K_{oc}) et de la persistance de la matière active ($t_{1/2}$) selon l'équation :

$$GUS = \text{Log}_{10}(t_{1/2}) * (4 - \text{Log}_{10}(K_{oc})) \quad (3)$$

$t_{1/2}$ est le temps nécessaire à la dissipation de 50 % de la matière active.

Ainsi les matières actives dont :

- **GUS < 1.8** : sont **peu mobiles** et ont donc peu de risque d'être retrouvées dans les nappes.
- **1.8 < GUS < 2.8** : leur mobilité dépend des conditions du site et des propriétés des matières actives.
- **GUS > 2.8** : sont **mobiles** et peuvent être retrouvées dans les nappes.

III.5.2.4 Tension de vapeur :

C'est la pression de vapeur saturante à l'équilibre thermodynamique des phases liquide et gazeuse à une température donnée. Plus elle est élevée, plus le pesticide est volatil et a tendance à rester dans l'atmosphère tant qu'il n'est pas dégradé, par photolyse par exemple.

La tension de vapeur est un paramètre clé déterminant la volatilisation d'un pesticide, les composés avec une haute tension de vapeur présentent initialement de forts flux de volatilisation qui décroissent ensuite rapidement. A l'inverse, les composés avec de basses tensions de vapeur montrent des flux initiaux plus faibles qui décroissent plus lentement [39].

III.5.2.5 Constante de Henry :

Elle indique la tendance d'une substance à se déplacer de l'eau vers l'air. C'est un indicateur plus approprié que la pression de vapeur saturante pour estimer la volatilisation d'un pesticide puisqu'elle prend en compte la solubilité du produit. En effet, lors de l'application, sur les plantes ou dans la solution du sol, l'eau est présente et le comportement

dans l'eau d'une matière active va déterminer entre autres sa volatilisation. Plus elle est élevée, plus le pesticide est volatile et a tendance à rester dans l'atmosphère.

Les produits sont considérés comme volatils quand la constante est supérieure à $2.5 \cdot 10^{-5} Pa \cdot m^3 \cdot mole^{-1}$.[40]

III.5.2.6 Persistance des matières actives :

Les voies de dégradation des pesticides dans le sol sont multiples :

- **Photo-dégradation** sur la surface foliaire.
- **Dégradation enzymatique** dans les plantes (pour les fongicides pénétrants).
- **Dégradation biotique** (biodégradation, cométabolisme, polymérisation, conjugaison, accumulation, effet secondaire d'activité microbienne) [41].

Une molécule sera d'autant plus susceptible d'être soumise à un processus de transfert qu'elle est exposée longtemps à celui-ci et donc qu'elle est persistante. La persistance dépend des conditions dans lesquelles se trouve une matière active.

III.5.2.7 Dose appliquée :

Les expérimentations menées montrent que globalement la quantité de pesticide appliquée n'influe pas significativement sur le pourcentage de perte par ruissellement, mais pour un même pourcentage, influence les quantités ruisselées. Cela se vérifie pour le chlorothalonil, le propiconazole, l'azoxystrobine et l'iprodione [43]. A l'inverse, les quantités globales transférées et les concentrations maximales observées sont d'autant plus importantes que la dose appliquée est élevée [44]. On constate que les pertes quotidiennes et cumulées de pendiméthaline sont 3 fois supérieures avec une double dose.

Le flux de volatilisation exprimé en terme de masse par unité de surface est proportionnel à la dose d'application, mais pas exprimé en terme de pourcentage de la dose appliquée [45].

Tableau III.1 tableau récapitulatif des facteurs prépondérants intervenant dans chaque voie de transfert

Voie de transfert	Catégorie de facteurs		
	Pédoclimatiques	Physico-chimie des matières actives	Pratiques culturales
Ruisselement	<ul style="list-style-type: none"> - Intervalle de temps entre application et 1^{ère} pluie - Infiltrabilité du sol ; état de compaction du sol ; battance - Texture du sol ; état d'humectation du sol lors de la survenue des pluies - Intensité des précipitations - Pente 	<ul style="list-style-type: none"> - Solubilité dans l'eau - Dose - Formulation - Persistance 	<ul style="list-style-type: none"> - Gestion de l'irrigation (intensité, fréquence, intervalle de temps entre application et 1^{ère} irrigation, état d'humectation de sol lors du déclenchement de l'arrosage) - Maturité et densité du gazon - Gestion des tontes (hauteur, fréquence) - Gestion du feutre (aération, défeutrage)
Lessivage	<ul style="list-style-type: none"> - Précipitations - Texture du sol - Infiltrabilité du sol - Saturation du sol lors de la survenue des pluies - Taux de matière organique du sol 	<ul style="list-style-type: none"> - Koc - Persistance - Solubilité dans l'eau - Dose 	<ul style="list-style-type: none"> - Gestion de l'irrigation (intensité, fréquence, intervalle de temps entre application et 1^{ère} irrigation, état d'humectation de sol lors du déclenchement de l'arrosage) - Maturité du gazon - Gestion du feutre (aération, défeutrage) - Drainage
Volatilisation	<ul style="list-style-type: none"> - Température - Conditions atmosphériques (radiations solaires, vent) - Saturation du sol 	<ul style="list-style-type: none"> - Constante de Henry - Tension de vapeur - Solubilité dans l'eau - Formulation - Dose - Persistance 	<ul style="list-style-type: none"> - Intervalle de temps entre application et 1^{ère} irrigation - Matériel de pulvérisation - Intensité de l'irrigation - Aération

Chapitre IV

Effet des métaux

(cuivre) lourds sur la
mobilité des pesticides

IV.1 Introduction

Le lessivage des pesticides dans les sols peut se faire sous forme ‘libre’, c'est-à-dire sous forme dissoute dans la phase aqueuse mobile, ou sous forme ‘liée’; dans ce dernier cas, une molécule de pesticide donnée peut être adsorbée ou complexée sur un des constituants du sol tels que les argiles ou les matières organiques, puis transportée sous cette forme à travers le sol. L'étude du lessivage des pesticides sous forme ‘libre’ a fait l'objet de très nombreux travaux, tandis que leur transport sous forme ‘liée’ est beaucoup moins documenté.

Les pesticides peuvent interagir avec divers constituants endogènes du sol (matières organiques, argiles) ou exogènes : c'est le cas de certains amendements organiques apportant, outre de la matière organique, des métaux et des polluants organiques, dans le cas des boues de station d'épuration par exemple. C'est le cas également des traitements phytosanitaires contenant des métaux (arséniate de plomb, ‘bouillie bordelaise’) et des molécules organiques de synthèse. Certains facteurs peuvent présenter une action retardatrice et d'autres une action accélératrice sur le transport des pesticides. De nombreuses études ont été menées sur l'action retardatrice des matières organiques sur le lessivage des pesticides, du fait des liaisons de ceux-ci avec ces matières organiques [46]. Au contraire peu de travaux ont été réalisés sur les actions accélératrices possibles de certains constituants du sol. L'objectif de ce chapitre est d'essayer de montrer que, outre l'existence de facteurs retardateurs, bien étudiés sur le lessivage des pesticides, des facteurs accélérateurs peuvent également co-exister. La première partie de ce chapitre concerne l'influence de la concentration en cuivre sur le transfert vertical de pesticides, et la seconde partie aborde le rôle de l'apport d'amendements organiques sur ce même transfert. Pour ce second point, nous nous sommes focalisés plus particulièrement sur le carbone organique dissous (COD).

IV.2 Influence du cuivre sur le lessivage de pesticides

De nombreux travaux ont porté sur les interactions entre les métaux lourds et les matières organiques, suite à des contaminations métalliques des sols par des activités anthropiques, telles que l'épandage des boues de station d'épuration sur des parcelles

à vocation agricole. Ces études montrent généralement qu'un enrichissement des sols en métaux provoque une diminution de l'activité des microorganismes du sol.[47]

Ainsi, Aoyama et Kuroyanagi en 1996 montrent dans des sols contaminés en cuivre, une diminution de la minéralisation de la cellulose lorsque les quantités de cuivre extractible augmentent.

De nombreux auteurs montrent également que l'accumulation de cuivre dans les sols affecte l'activité microbienne.[47]

De fortes concentrations en cuivre dans les sols peuvent modifier le devenir des pesticides dans les sols par

- une toxicité directe du cuivre sur les populations microbiennes dégradant les pesticides
- un effet indirect en modifiant les populations de microorganismes [48]
- une complexation du cuivre avec les pesticides La complexation du cuivre avec les pesticides est importante d'un point de vue environnemental car ces complexes peuvent être moins solubles et plus stables vis-à-vis de la dégradation que les pesticides seuls. C'est le cas de la complexation du cuivre avec des molécules fongicides telles que les dithiocarbamates [49].

Ces complexes pourraient donc augmenter la persistance des pesticides dans les sols. D'autres études ont montré que le cuivre pouvait augmenter la rétention sur le sol des herbicides tels que l'aminotriazole. On peut se demander également si, au contraire, la formation de complexes Cu-pesticides ne pourrait pas 'faciliter' le lessivage des pesticides.

IV.2.2 Teneurs en Cu des sols viticoles et mobilité des pesticides

De nombreux herbicides et fongicides sont appliqués sur les cultures de vignes. Les sols viticoles reçoivent des quantités importantes de bouillie bordelaise (CuSO_4 , Ca(OH)_2) suite au lessivage par les pluies des surfaces de feuilles de vigne traitées. Du fait de cette utilisation intensive, les teneurs en cuivre des sols viticoles peuvent atteindre des valeurs de 200 mg.kg-1 à 500 mg.kg-1 en Bourgogne, alors que la concentration acceptable en cuivre dans le sol doit être inférieure à 100 mg.kg-1. En plus de sa phytotoxicité à forte dose, le cuivre pourrait influencer le transport des pesticides organiques dans le sol, soit directement par complexation, soit indirectement en altérant les populations microbiennes ou leur activité dégradante [50]

Très peu de travaux existant sur les interactions Cu-pesticides, plusieurs expériences ont été mises en place afin d'étudier leur incidence potentielle sur le lessivage des pesticides. La majorité de ces travaux concerne le lessivage du diuron en colonnes de sol structuré, soumises à des conditions extérieures, et dont les sols présentent des teneurs variées en cuivre.

IV.2.2.1 Mobilité du diuron dans des sols viticoles contaminés avec du cuivre

Afin d'évaluer l'effet de teneurs élevées en cuivre, le transport du diuron a été suivi à l'aide de 7 colonnes de sol structuré, placées en conditions extérieures. Cinq sols calcaires argilo-limoneux provenant de Vosne-Romanée (Côte d'Or) et de Meuilley (Côte d'Or) et deux sols acides sablo-limoneux d'Odenas (Rhône) ont été choisis pour leur concentration en cuivre total variant de 17 à 430 mg.kg⁻¹. Après 376 mm de pluies, moins de 1,2% du diuron appliqué ont été retrouvés dans les percolats sous forme de diuron ou de ses métabolites.

Les quantités les plus élevées de résidus herbicide sont mesurées dans les percolats des sols acides, de 0,98% à 1,14% (comparé à 0,02% - 0,14% pour les sols calcaires) probablement en relation avec les teneurs en carbone organique relativement faibles de ces sols, et leur texture sableuse[51]

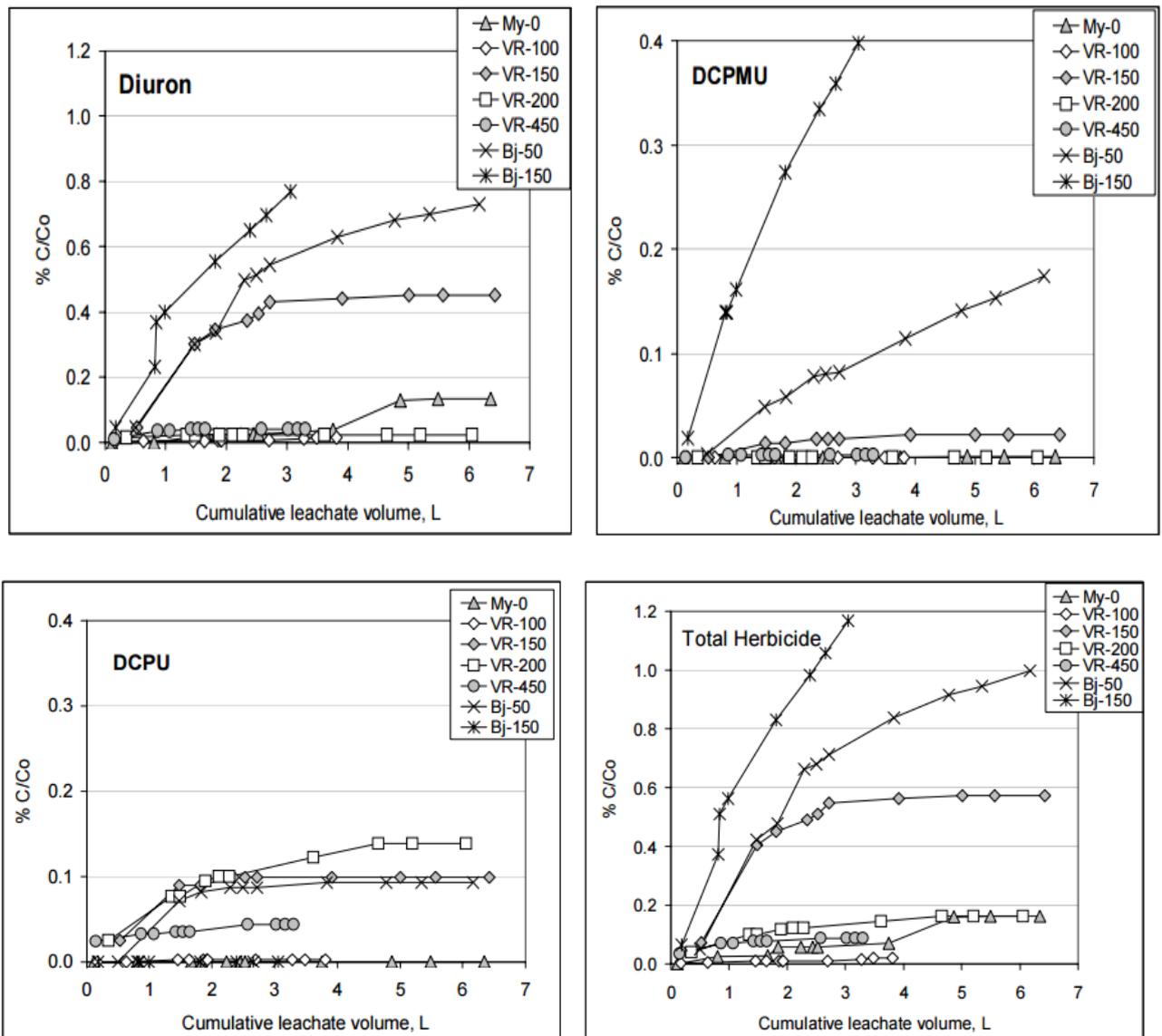


Figure IV.1 : quantités cumulées de diuron, de DCPMU, de DCPU et de résidus d’herbicides totaux mesurées dans les lessivats des sols calcaires et acides en fonction du volume d’eau élué cumulé.

Aucune relation n’a été mise en évidence entre les quantités de résidus herbicides et les autres paramètres mesurés dans les percolats (conductivité électrique, COD, teneur en Cu et activité de Cu). Bien que Chaussod et al. montrent une accumulation de cuivre limitée dans les 3 premiers cm de sol, les teneurs en cuivre des sols en question sont relativement élevées et homogènes sur les 20 cm de profondeur de sol. Ceci peut s’expliquer par le labour, ou par le transport vertical du cuivre.

Les résultats ont montré également que le cuivre est lessivé en plus grande quantité dans les sols acides (32,8 µg - 1042 µg) que dans les sols calcaires (9,5 µg - 63,4 µg). Les concentrations maximales de cuivre mesurées sont de 0,02 mg.L⁻¹ dans les percolats des sols calcaires et de 0,5 mg.L⁻¹ dans ceux des sols acides. Ces teneurs restent cependant inférieures

à la valeur de 2 mg.L⁻¹ qui est la concentration maximale à ne pas dépasser pour les eaux potables.

Contrairement aux percolats, les quantités de diuron restant dans les sols en fin d'expérimentation semblent reliées aux teneurs en cuivre du sol.

Il semble donc qu'il n'y ait pas d'interactions directes entre le cuivre et le diuron ou ses métabolites. Par contre, bien que les quantités de diuron mesurées dans le sol soient en accord avec sa demi-vie (90-180 jours), la corrélation positive entre les teneurs en cuivre et en diuron dans le sol, et le manque de corrélation entre les teneurs en cuivre et en carbone organique ou en argiles pourraient suggérer que le cuivre ralentit l'activité microbienne, entraînant une légère augmentation de la persistance du diuron.

IV.2 .2.2 Transfert du diuron et du glyphosate en sols viticoles enrichis en cuivre

La majorité des travaux ont été réalisés pour différentes quantités de cuivre apportées par leviticulteur. Sur le terrain, il n'existait pas un même sol avec une gamme de concentration en cuivre relativement large. Par conséquent, chacun des sols prélevés était différent, ce qui a induit un biais méthodologique. C'est pourquoi, afin d'étudier l'existence possible d'un transport facilité par le cuivre pour un sol donné, l'élution du diuron, puis celle du glyphosate, ont été suivies à l'aide de colonnes (6x 6,8 cm) de sol tamisé en conditions de laboratoire. Un sol argilo-limoneux (pH = 8,1) et un sol sablo-limoneux (pH = 6,0) ont été prélevés sur 0-10cm de profondeur, séchés et tamisés à 2mm. La teneur en Cu de ces sols est de 17 et 34 mg.kg⁻¹, respectivement. Puis des échantillons de sol ont été enrichis en cuivre à l'aide d'une solution aqueuse de CuSO₄ afin d'obtenir les concentrations en cuivre suivantes : 125, 250, 500 et 1000 mg.kg⁻¹. [52]

IV.2.2.2.1 Transfert du diuron

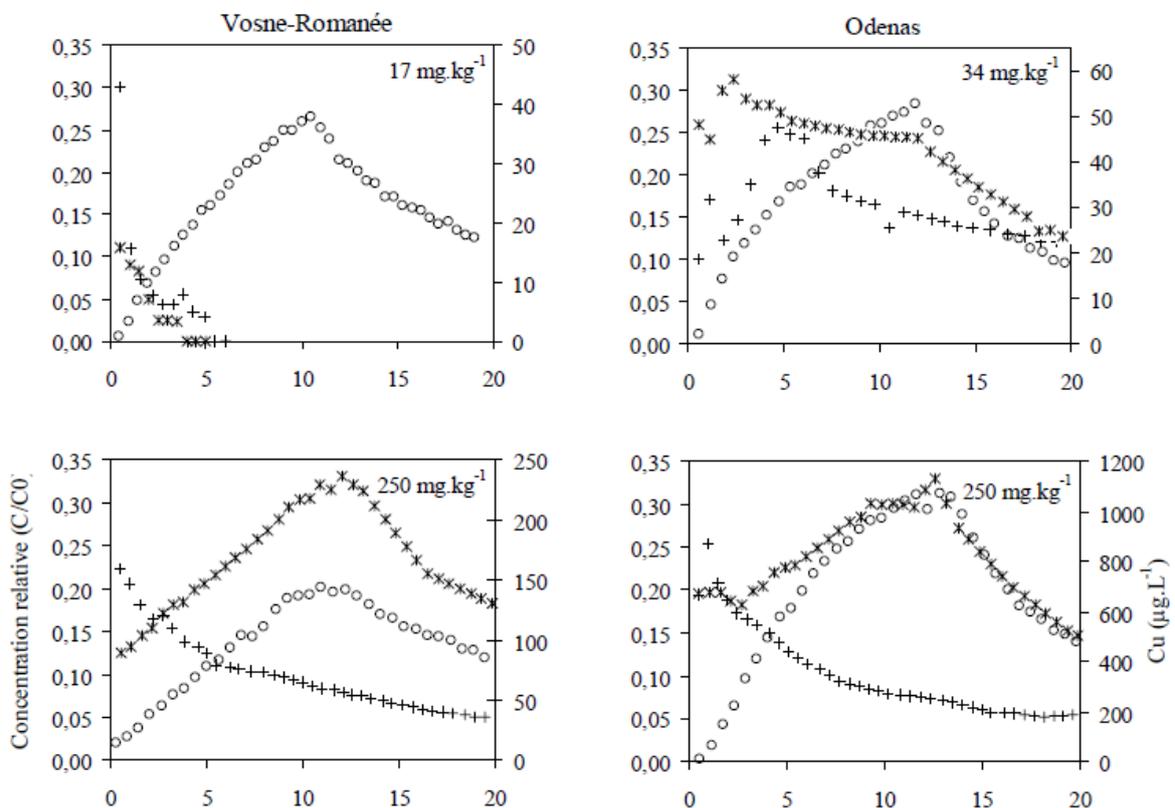
Dans les sols témoins non enrichis en cuivre, le diuron est plus facilement lessivé dans le sol d'Odenas que dans le sol de Vosne-Romanée.

Ceci pourrait s'expliquer par la texture plus grossière du sol d'Odenas, favorisant le transfert de l'eau et des solutés, et par sa teneur plus faible en carbone organique, entraînant une adsorption plus faible du diuron. Pour aucun des deux sols, l'élution du diuron n'est affecté par le cuivre, même en teneur élevée (1000 mg.kg⁻¹).

IV.2.2.2 Transfert du glyphosate

Contrairement au diuron, le glyphosate est lessivé de manière similaire dans les deux sols témoins. La texture sableuse du sol d'Odenas faciliterait le transfert de l'eau; par contre, ce sol adsorbe le glyphosate en plus grande quantité ($K_d = 52 \text{ L.kg}^{-1}$) que celui de Vosne-Romanée ($K_d = 34 \text{ L.kg}^{-1}$).

Dans le sol de Vosne-Romanée enrichi en cuivre, lorsque les concentrations en cuivre augmentent de 17 mg.kg^{-1} à 500 mg.kg^{-1} , le lessivage du glyphosate diminue et son adsorption sur le sol augmente (Figure IV.2). La formation de complexes ternaires sol-cuivre-glyphosate pourrait expliquer la plus grande rétention du glyphosate et son lessivage moindre avec des teneurs croissantes en cuivre (Figure IV.3). D'autre part, l'allure similaire des courbes d'élution du cuivre et du glyphosate, et le lessivage du cuivre inférieur en absence de glyphosate, sont des éléments en faveur de l'existence de complexes mobiles Cu-glyphosate (Figure IV.2).



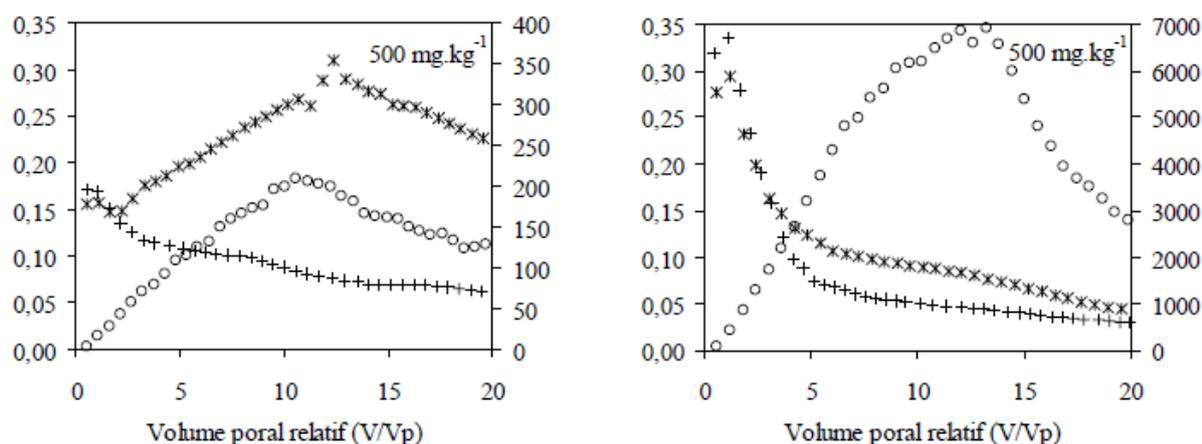


Figure IV.2 : Courbes d'éluion du glyphosate (○), du cuivre seul (+) et du cuivre en présence de glyphosate (Ж) dans les sols de Vosne-Romanée et d'Odenas

Au contraire, dans le sol d'Odenas, le lessivage du glyphosate augmente lorsque les concentrations en cuivre augmentent de 34 mg.kg⁻¹ à 500 mg.kg⁻¹. De plus, l'allure des courbes d'éluion est similaire pour le cuivre et le glyphosate (sauf pour une teneur en Cu de 500 mg.kg⁻¹) ; par contre, en absence de glyphosate, le cuivre est moins lessivé. Ceci serait également en faveur du lessivage de complexes Cu-glyphosate. Pour une teneur en cuivre de 500 mg.kg⁻¹, le pH du sol diminue à 5,5 et le glyphosate est donc sous une forme chimique différente, ce qui pourrait expliquer que peu de complexes soient formés à cette concentration (Figure IV.2).

Dans aucun des deux sols, le diuron ne semble être affecté par le cuivre, contrairement au glyphosate. Le glyphosate et le cuivre seraient lessivés sous forme libre et sous forme d'un complexe Cu-glyphosate dans les deux sols. Par ailleurs, des complexes sol-Cu-glyphosate pourraient également se former dans le sol calcaire de Vosne-Romanée. Dans ce sol basique, à l'inverse de ce qui se produit en sol acide, le cuivre diminuerait le lessivage du glyphosate ; toutefois la présence de glyphosate favoriserait le lessivage du cuivre dans les deux sols.

IV .2.3 Conclusions et perspectives

Les travaux sur la complexation Cu-pesticide ont permis de confirmer l'hypothèse envisagée à partir des résultats du lessivage du diuron en lysimètres, à savoir la non-formation de ces complexes avec le diuron, ou de ses métabolites pour les deux sols étudiés. Il n'y a donc pas d'interaction directe du cuivre avec le diuron qui modifierait le comportement de ce

dernier dans le sol. Au contraire, des pesticides tels que le glyphosate et l'aminotriazole montrent des possibilités de complexation avec le cuivre [52]. Le glyphosate est lessivé sous forme libre et sous forme de complexes Cu-glyphosate dans les deux types de sols.

En sol acide, le cuivre augmente le lessivage du glyphosate, tandis qu'en sol basique, le cuivre le diminue. Ces deux herbicides étant largement appliqués en sols viticoles, il serait donc intéressant dans, le but de s'approfondir, de mener des études de transfert du glyphosate et de l'aminotriazole en colonnes de sol structuré en conditions de laboratoire et/ou en conditions extérieures. La quantification des pourcentages de molécules lessivées sous forme liée et sous forme libre permettrait d'évaluer la part de la complexation dans le lessivage de certains pesticides.

Chapitre V

Effet de l'amendement
organique (biomasse)
sur la mobilité des
pesticides

V.1 Introduction

L'épandage de déchets d'origine agricole, industrielle ou urbaine, bruts ou conditionnés (compostage, mélange de divers produits par exemple) constitue un des moyens d'accéder à une agriculture durable, par le recyclage et la valorisation agricole des déchets. Ces déchets apportent une fraction organique qui constitue un apport d'azote et de carbone au sol au même titre que n'importe quel amendement organique [53]. Cet apport organique permet de maintenir un pool d'éléments nutritifs à disposition des cultures, au fur et à mesure de sa minéralisation. Appliquée à la surface du sol, cette matière organique augmente sa capacité de rétention en eau, améliore sa stabilité structurale et limite donc le processus d'érosion [54]. Ces déchets organiques comportent également une fraction minérale comprenant entre autres éléments, des nitrates, des phosphates et du calcium, qui serviront également à la nutrition de la plante. Ils apportent aussi des éléments traces métalliques qui peuvent présenter, à forte concentration, une toxicité pour certains compartiments des écosystèmes.

Dans l'objectif d'une agriculture durable qui met en avant une production suffisante et de qualité, tout en préservant la qualité de l'environnement, la fertilité du sol et la protection de la culture sont deux facteurs importants à maîtriser. Il ne faudrait pas que l'amélioration de la structure et de la fertilité du sol nuise à la qualité de l'environnement. En effet si les apports de matière organique sont favorables au maintien de la fertilité et de la structure du sol, des interactions de cette matière organique avec les pesticides appliqués sur la culture pourraient faciliter le transport de ces pesticides à travers le sol, et donc augmenter les risques potentiels de contamination des eaux.

De nombreuses études montrent que l'apport d'amendements organiques (fumier, compost, écorces, boues) augmente l'adsorption et la dégradation des produits phytosanitaires dans les sols [55]. Ces deux processus entraîneraient donc, suite à l'application d'un amendement organique, une réduction des quantités de pesticide lessivées [56]. Les amendements organiques modifient également certaines propriétés physiques du sol : diminution de sa porosité et augmentation de sa capacité de rétention en eau, avec un effet minimisant le transport des pesticides [57].

Cette diminution des quantités de produits transférés dépendrait de la dose d'amendement organique appliquée et de la nature des matières organiques (fraction organique soluble par exemple).

A l'inverse, des études récentes montrent que la matière organique dissoute ne diminue pas toujours le transport des pesticides, mais pourraient également l'augmenter, que cette matière organique dissoute provienne du sol ou de sources exogènes [58]. L'application d'amendements organiques augmenterait la porosité du sol, ce qui pourrait favoriser le lessivage des produits phytosanitaires appliqués au sol. Ces matières organiques augmenteraient également l'adsorption des pesticides sur la MOD, et en augmenteraient donc le lessivage [59]. Ce transport facilité serait influencé par la nature de la MOD : acides fulviques, acides humiques [60], et par les propriétés physico-chimiques du pesticide. Le transport serait aussi facilité ou non en fonction de la nature et de la dose d'amendement organique appliquée [61].

Les connaissances actuelles quant au rôle des amendements organiques sur le transfert des pesticides ne permettent de conclure ni dans le sens bénéfique de la réduction du lessivage, ni dans le sens alarmiste de son augmentation. Il faut également souligner que la majorité des études de lessivage ont été réalisées en colonnes de sol tamisé, ce qui est très loin de la réalité du terrain, et minimise les éventuels transferts des molécules herbicides. En effet, les colonnes de sol non perturbé (structuré) permettent de conserver la macroporosité d'un sol (canaux de racines mortes, galeries de vers de terre par exemple) qui joue un rôle fondamental lors du transfert de l'eau et des pesticides.

V.1 Transport du diuron et de l'oryzalin en colonnes de sol structuré, avec ou sans apport de compost

L'influence de l'apport de compost a été étudiée sur le transport du diuron et de l'oryzalin en colonnes de sol structuré. Trois sols viticoles ont été prélevés sur 0-20 cm de profondeur le long d'une topolithoséquence à Vosne-Romanée : un rendosol limoneux en haut de pente, un calcosol de mipente (MP) et un calcosol de bas de pente (BP) limono-argileux (Vosne-Romanée).

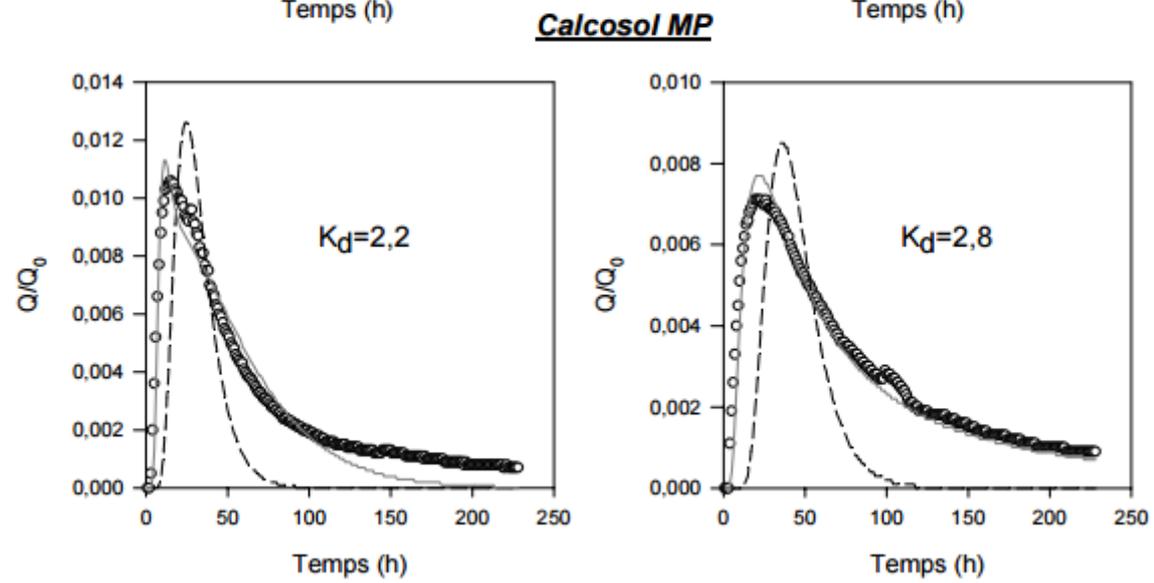
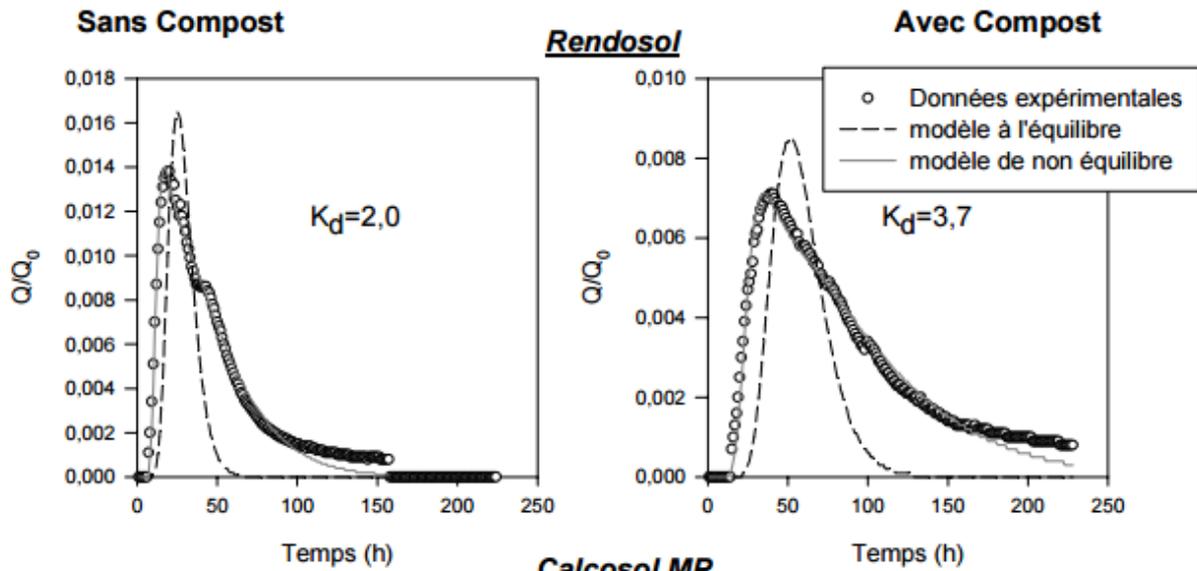
Les colonnes de sol structurées sont rapportées au laboratoire afin d'être analysées. Pour chaque sol, une colonne de sol témoin et une colonne de sol amendé sont mises en place. Pour les colonnes de sol amendé, 30 g de compost sont incorporés dans les trois premiers cm du sol à l'aide d'une griffe.

Le compost utilisé, de fabrication artisanale, est constitué d'un mélange de gène distillée (15%), d'écorces de feuillus (15%) et d'un mélange (50/50) de fumier de cheval et de bovin (70%). A la surface de chaque colonne sont appliqués 50 mg de bromure, de diuron et d'oryzalin. Puis de l'eau distillée est appliquée à un débit de 4 ml.min⁻¹ pendant 12 jours. Les effluents sont collectés toutes les heures, et leurs concentrations en bromure, diuron et oryzalin sont dosées. Le modèle CXTFIT a été utilisé pour 'ajuster' les courbes d'élution des différents solutés, en utilisant le modèle à l'équilibre CDE et les modèles de non-équilibre.

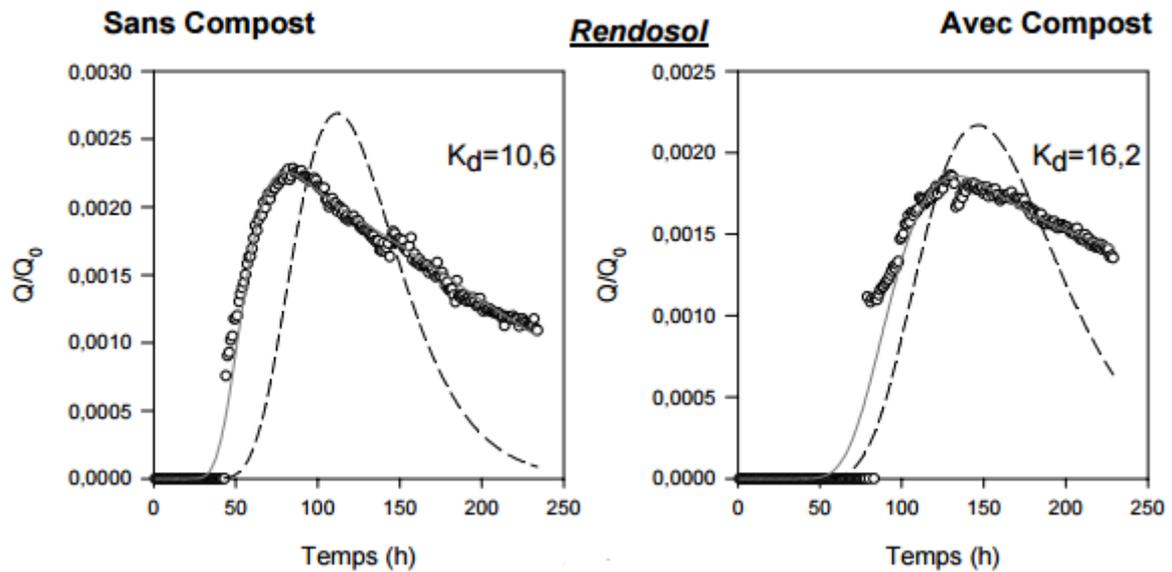
Les meilleurs ajustements des courbes d'élution du diuron et de l'oryzalin sont obtenus avec le modèle de non-équilibre, en utilisant le coefficient de dispersion obtenu à partir des courbes d'élution du bromure. [62]

L'écoulement de l'eau se fait de manière similaire pour un même sol dans la colonne de sol témoin et celle du sol amendé, mais diffère d'un sol à l'autre.

L'apport de compost semble retarder le lessivage du diuron dans le rendosol et le calcosol, et ne montre pas de différence dans le cas du calcosol MP (Figure V.1). Pour l'oryzalin, le compost retarderait la mobilité de cet herbicide dans le rendosol, et accélérerait sa mobilité dans les deux calcosols (figure V.1). Dans ce dernier cas, l'oryzalin pourrait former des 'complexes' plus mobiles avec certains constituants du compost que l'oryzalin libre.



Colonne de sol structuré - ORYZALIN -



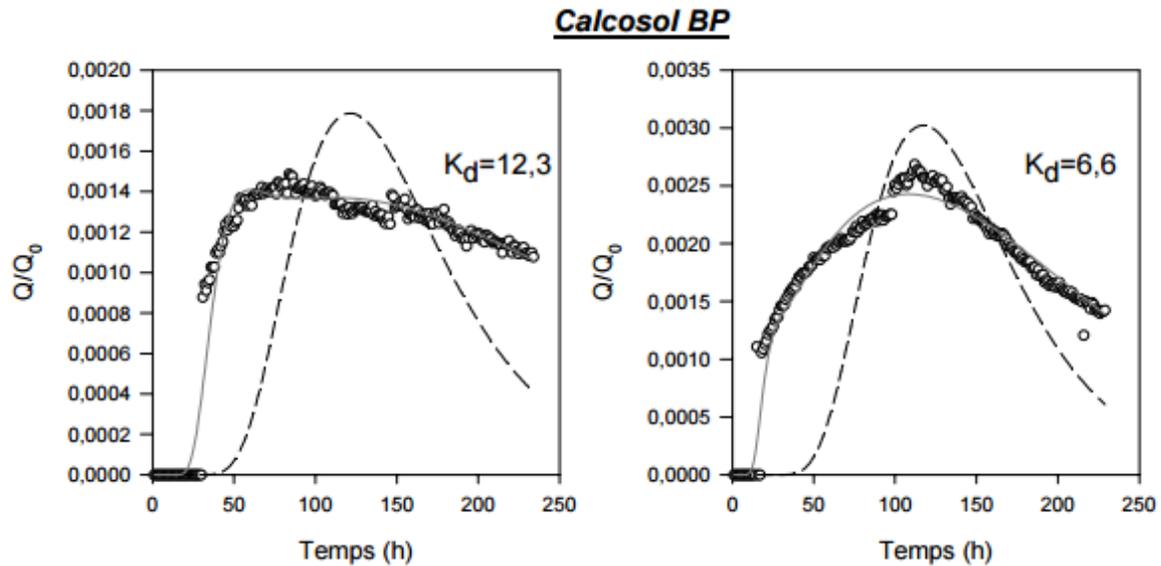


Figure V.1 : Modélisation des courbes d'élution du diuron et de l'oryzalin en colonnes de sol structurés avec et sans apport de compost à l'aide du modèle à l'équilibre et du modèle de non équilibre physique Les valeurs de K_d proviennent du modèle de non équilibre physique

V.2 Influence de divers amendements organiques sur le transfert du diuron en sols viticoles

Deux sols viticoles ont été prélevés sur 0-20 cm de profondeur, un rendosol limoneux en haut de pente à Vosne-Romanée, et un sol acide à Odenas. Divers amendements organiques (**Tableau V.1**) ont été choisis parmi 11 amendements récoltés en fonction de leur nature, de leur mode de fabrication (artisanal ou industriel) et de leur degré de maturité, ainsi que des résidus de phytobacs²⁴ et un acide humique. Les premiers résultats semblent montrer que l'élution du diuron sur des colonnes remplies de billes de verre peut être accélérée dans le cas de certains composts (A et DF), et non modifiée dans d'autres cas (B, CF, CM, DM, résidus de phytobacs) (**Figure V.2 ; Tableau V.2**).

La teneur en COD plus élevée du compost A semble être le facteur expliquant l'élution plus importante dans ce cas ; Toutefois, la maturité du compost semble également jouer un rôle dans certains cas ; c'est le cas du compost D pour lequel l'élution du diuron est accélérée à l'état frais en comparaison du stade mature, contrairement au compost C pour lequel il n'y a pas de différence significative entre l'état frais et mature (Tableau V.2).

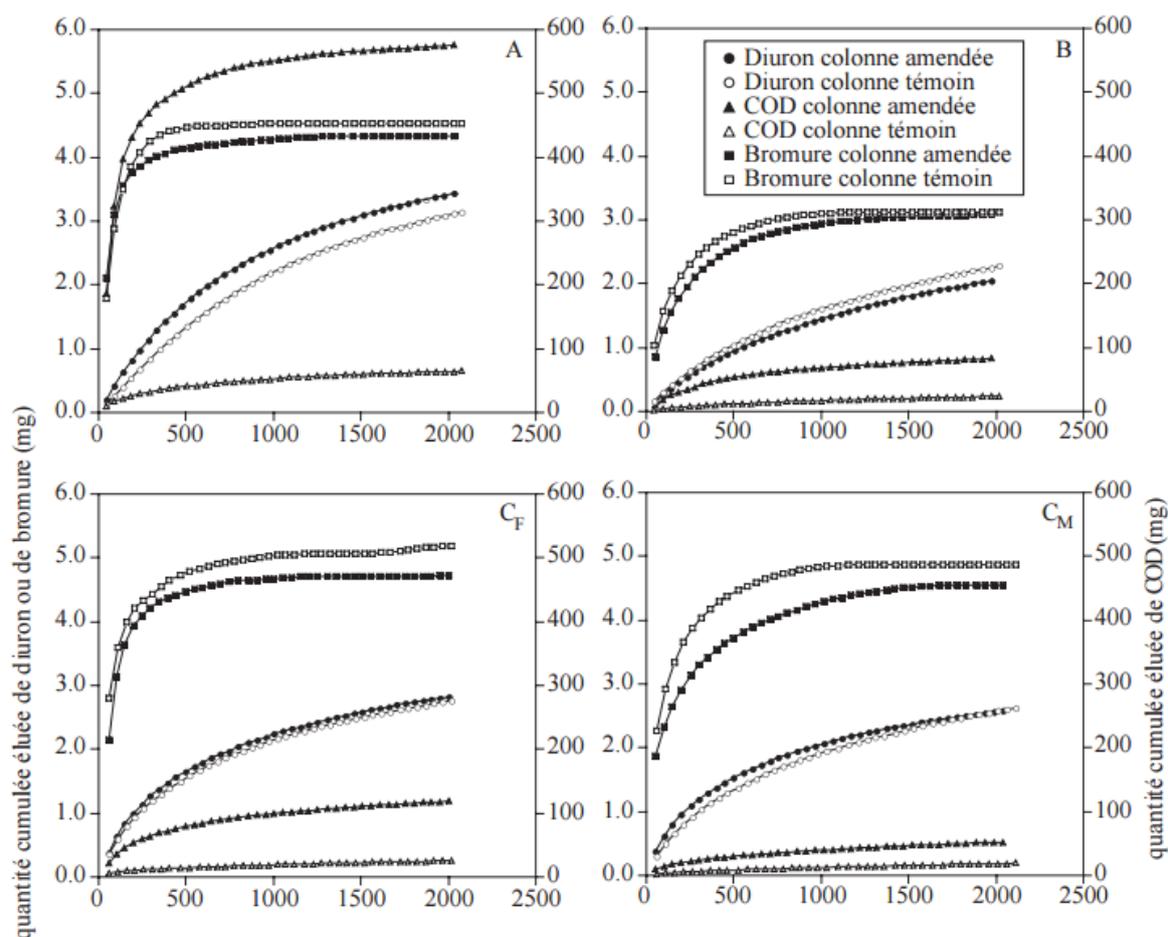
Nous essayons actuellement de trouver des explications à ces résultats : teneur et nature de la MOD, complexation diuron-MOD à l'aide de la dialyse.

Tableau V.1 caractéristiques physico-chimiques des amendements en question

	A	B	C_F	C_M	D_F	D_M
composition	tourteaux végétaux	fumier, écorce, lisier, gène distillée	fumier, sarment, lisier, gène distillée		fumier, bourre de laine, tourteaux végétaux	
pH	6,2	8,8	6,9	7,7	6,4	5,7
¹C_{org} (% MS)	45,4	30,1	46,6	31,5	38,3	43,8
²MO (% MS)	84,8	52,8	89,3	55,9	67,2	77,0
C/N	17	15	44	28	12	18
COD (g.kg ⁻¹) (extrait 1:40)	69,7	7,2	17,1	4,9	34,9	32,8
Conductivité (mS.cm ⁻¹) (extrait 1:5)	607	260	105	75	826	650

¹C_{org} : teneur de carbone organique (en % de la matière sèche)

²MO : concentration en matière organique



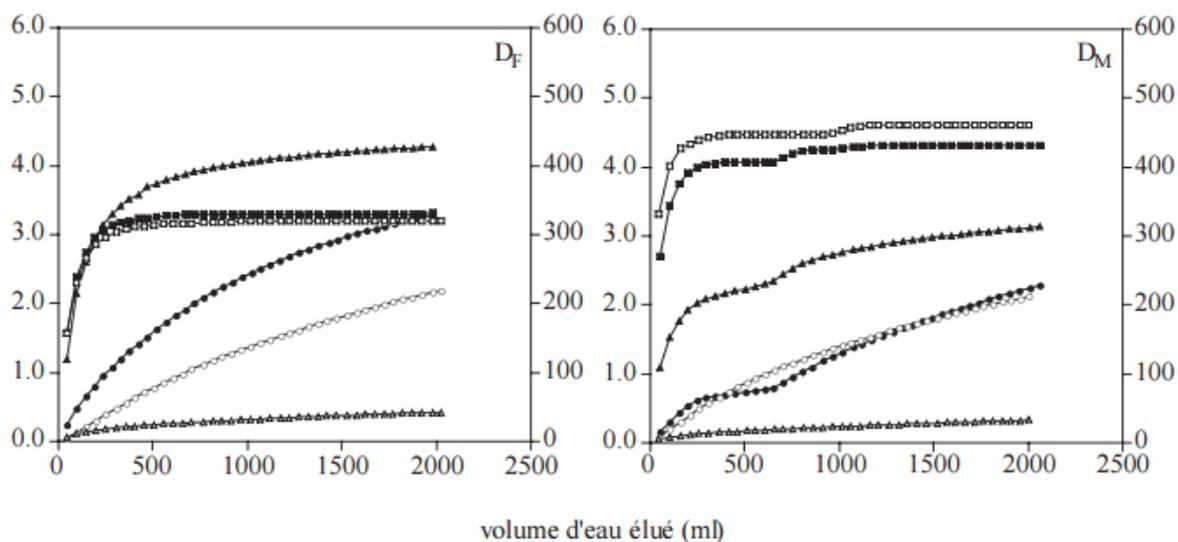


Figure V.2 : Quantités cumulées éluées de bromure (□, ■), de diuron (○, ●) et de COD (Δ, ▲), dans les percolats des colonnes témoins (figurés blancs) ou amendées par les divers composts (figurés noirs)

Tableau V.2 quantités cumulées éluées bromure, de COD et de diuron dans les percolats des colonnes témoins ou amendées par divers composts

Amendement	bromure (%)		COD (g/kg)		diuron (%)	
	Amendée	Témoin	Amendée	Témoin	Amendée	Témoin
A	92,9 ± 5,7	93,8 ± 5,1	56,0 ± 3,4	5,1 ± 1,3 *	72,6 ± 3,6	56,6 ± 11,1 *
B	88,8 ± 3,5	92,2 ± 1,6	8,0 ± 0,5	2,3 ± 0,1 *	45,6 ± 4,3	50,0 ± 4,4
C_F	91,6 ± 3,0	95,3 ± 7,5	11,5 ± 0,9	2,2 ± 0,5 *	54,3 ± 1,7	49,9 ± 2,3
C_M	91,0 ± 0,9	90,1 ± 6,8	5,0 ± 0,2	1,8 ± 0,1 **	55,7 ± 6,9	52,7 ± 5,1
D_F	97,9 ± 4,3	92,6 ± 3,0	41,1 ± 1,7	4,2 ± 0,5 *	64,9 ± 2,8	50,7 ± 7,9 *
D_M	90,9 ± 4,3	93,1 ± 1,1	32,7 ± 1,5	3,5 ± 1,2 *	46,0 ± 4,9	45,9 ± 6,0

Conclusion et Perspectives :

Cette étude du transfert d'herbicides en colonnes de sol structuré, amendé ou non par des matières organiques exogènes, devrait nous permettre d'apporter une réponse à la question concernant l'influence de ces matières organiques sur les quantités lessivées de pesticides. Nous essaierons d'expliquer les résultats obtenus : réduction éventuelle ou au contraire transport facilité des pesticides, par les différents paramètres influençants : adsorption et dégradation des molécules herbicides, dynamique de l'eau, structure et porosité du sol (éventuellement transport préférentiel), nature des matières organiques épandues et lessivées.

Les travaux sur la complexation Cu-pesticide ont permis de confirmer l'hypothèse envisagée à partir des résultats du lessivage du diuron en lysimètres, à savoir la non-formation de ces complexes avec le diuron, ou de ses métabolites pour les deux sols étudiés. Il n'y a donc pas d'interaction directe du cuivre avec le diuron qui modifierait le comportement de ce dernier dans le sol. Au contraire, des pesticides tels que le glyphosate et l'aminotriazole montrent des possibilités de complexation avec le cuivre. Le glyphosate est lessivé sous forme libre et sous forme de complexes Cu-glyphosate dans les deux types de sols. En sol acide, le cuivre augmente le lessivage du glyphosate, tandis qu'en sol basique, le cuivre le diminue. Ces deux herbicides étant largement appliqués en sols viticoles, il serait donc intéressant de poursuivre ce travail par des études de transfert du glyphosate et de l'aminotriazole en colonnes de sol structuré en conditions de laboratoire et/ou en conditions extérieures. La quantification des pourcentages de molécules lessivées sous forme liée et sous forme libre permettrait d'évaluer la part de la complexation dans le lessivage de certains pesticides.

Références

Bibliographie :

- [1] **J.C., Garcia-Rio, L., 2008.** The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agr. Ecosyst. Environ.*, 123, 247-260
- [2] **Arya, L. M. et Paris, J. F., 1981.** A physicoempirical model to predict the soil moisture characteristic from particle-size distribution and bulk density data. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 45, 1023-1030.
- [3] **Assouline, S., Tessier, D. et Bruand, A., 1998.** A conceptual model of the soil water retention curve. *Water Resour. Res.*, 34, 223-231.
- [4] **Aubert, G., Boulaine, J., 1980.** La pédologie. Paris, Presses universitaires de France.
- [5] **Aubertot, J.N., Barbier, J.M., Carpentier, A., Gril, J.J., Guichard, L., Lucas, P., Savary, S., Savini, I., Voltz, M., 2005.** Pesticides, agriculture et environnement. Réduire l'utilisation des pesticides et limiter leurs impacts environnementaux. Rapport d'Expertise scientifique collective, INRA et Cemagref, France.
- [7] **Bailey, G. W. et White, J. L., 1964.** Review of adsorption and desorption of organic pesticides by soil colloids, with implication concerning pesticide bioactivity. *J. Agric. Food Chem.*, 12, 324-332
- [8] **Bailey, G. W., White, J. L., Rothberg, T., 1968.** Adsorption of organic herbicides by montmorillonite: role of pH and chemical character of adsorbate. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 32, 222-234
- [9] **Bailey, G. W. et White J. L., 1970.** Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soil. *Residue Rev.*, 32, 29-92.
- [10] **Baize, D., Girard, M. C., Boulaine, J., Cheverry, C., Ruellan, A., 1992.** Référentiel pédologique. Ed. INRA, Paris.[11]
- [11] **Bakhsh, A., Ma, L., Ahuja, L.R., Hatfield, J. L., Kanwar, R. S., 2004.** Using RZWQM to predict herbicide leaching losses in subsurface drainage water. *Amer. Soc. Agric. Eng.*, 47, 1415-1426.
- [12] **Barriuso, E., Baer, U., Calvet, R., 1992.** Dissolved organic matter and adsorption-desorption of dimetquat, atrazine and carbetamide by soils. *J. Environ. Qual.*, 21, 359-367.
- [13] **Barriuso E., Calvet R., 1992.** Soil Type and Herbicide Adsorption. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 46, 117-128.
- [14] **Barriuso E., Laird D. A., Koskinen W., Dowdy R. H., 1994.** Atrazine desorption from smectites. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 58, 1632-1638.
- [15] **Barriuso E, Calvet R, Schiavon M, Soulas G. 1996.** Les pesticides et les polluants organiques des sols : transformation et dissipation. *Et. Gest. Sols*, 3, 279-296.[16]
- [16] **Barriuso, E., Soulas G., Schiavon M., 2000.** Rétention et dégradation des pesticides dans les sols. *Hydrogéologie*, 1, 49-56.
- [17] **Barriuso, E., Bnoit, P., Dubus, I., 2008.** Formation of Pesticide Nonextractable (Bound) Residues in Soil: Magnitude, Controlling Factors and Reversibility. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 1845-1854.
- [18] **Bear J. et Bachmat Y., 1991.** Introduction to modeling of transport phenomena in porous media. Kluwer academic publishers group.
- [19] **Beckert, M., Dessaux, Y., Charlier, C., Darmency, H., Richard, C., Savini, I., Tibi, A. (éditeurs), 2011.** Les variétés végétales tolérantes aux herbicides. Effets agronomiques,

environnementaux, socio-économiques. Expertise scientifique collective, rapport, CNRSINRA, France.

[20] **Beigel, C. et Di Pietro, L., 1999.** Transport of triticonazole in homogeneous soil columns: influence of non equilibrium sorption. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1999, 1077-1086.

[21] **Beigel, C., Barriuso, E., 2000.** Influence of formulation on triticonazole solubilisation and sorption in a soil-water system. *Pest. Manag. Science*, 56, 271-276.

[22] **Benoit, P., Barriuso, E., Houot, S., Calvet R., 1996.** Influence of the nature of soil organic matter on the sorption-desorption of 4-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol and the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D). *Eur. J. Soil Sci.*, 47, 567-578.

[23] **Beulke, S., Brown C. D., Fryer C. J., van Beinum W., 2004.** Influence of kinetic sorption and diffusion on pesticide movement through aggregated soils. *Chemosphere*. 57, 481-490.

[24] **Bird, R. B., Stewart, W. E., Lightfoot, E. N., 1960.** *Transport Phenomena*. John Wiley and Sons. NY.

[25] **Boivin, A., Cherrier, R. et Schiavon, M., 2005.** A comparison of five pesticides adsorption and desorption processes in thirteen contrasting field soils. *Chemosphere*, 61, 668-676.

[26] **Bowman, B.T., 1991.** Mobility and dissipation studies of metribuzin, atrazine and their metabolites in plainfield sand using field lysimeters. *Environ. Toxicol. Chem.*, 10, 573-579.

[27] **Brooks, R. H. et Corey, A. T., 1964.** Hydraulic properties of porous media, *Hydrology Paper 3*, Colorado State Univ., Fort Collins, CO.

[28] **Burgard, D. J., Dowdy, R. H., Koskinen, W. C., Cheng, H. H., 1994.** Movement of metribuzin in loamy soil under irrigated potato production. *Weed Science*, 42, 446-452.

[29] **Calderbank, A., 1989.** The occurrence and significance of bound pesticide residues in soil. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 108, 71-103.

[30] **Calvet, R., Tercé, M., Arvieu, J. C., 1980.** Mise au point bibliographique - Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants - IV. Conséquences des phénomènes d'adsorption. *Annales Agronomiques*, 31, 385-411.

[31] **Calvet, R., 1989.** Adsorption of organic chemicals in soils. *Environ. Health Perspec.*, 83, 145-177.

[32] **Calvet, R. et Charnay, M.-P., 2002.** Le devenir dans le sol des substances phytopharmaceutiques. Pesticide et protection phytosanitaire dans une agriculture en mouvement. Ed ACTA, Paris, 805-833.

[33] **Calvet, R., 2003.** Le sol, propriétés et fonctions. Tome 1 : Constitution et structure, phénomènes aux interfaces, Editions France Agricole, Dunod, Paris, France.

- [34] **Calvet R., Barriusso E., Bedos C., Benoit P., Charnay M.-P., Coquet Y., 2005.** Les pesticides dans le sol : conséquences agronomiques et environnementales. Éditions France Agricole, Dunod, Paris, France. [36]
- [35] **Campbell, G. S., 1974.** A simple method for determining unsaturated conductivity moisture retention data. *Soil Sci.*, 117, 311-314.
- [36] **Campbell, G. S., 1972** Pesticides general characterisation *Soil Sci.*, 122, 300-314
- [37] **Carrera G, Fernandez P, Vilanova, T. M., Grimalt, J., 2001.** Persistent organic pollutants in snow from European high mountain areas. *Atm. Environ.*, 35, 245-254.
- [38] **Cerejeira, M. J., Viana, P., Batista, S., Pereira, T., Silva, E., Valerio, M. J., Silva, A. Ferreira, M., Silva-Fernandes, A. M., 2003.** Pesticides in Portuguese surface and groundwaters. *Water Res.*, 37, 1055-1063.
- [39] **Chauvetau, G., 1965.** Essai sur la loi de Darcy et les écoulements laminaires à perte de charges non linéaire. Thèse de docteur-ingénieur, Faculté des Sciences de l'Université de Toulouse, France.
- [40] **Cooke, C. M., Shaw G., Collins C. D., 2004.** Determination of solid-liquid partition coefficients (Kd) for the herbicides isoproturon and trifluralin in five UK agricultural soils. *Environ. Pollut.*, 132, 541-552.
- [41] **Coquet, Y., 2002.** Variation of pesticide sorption isotherm in soil at the catchment scale. *PestManag. Sci.*, 58, 69-78.
- [42] **Coquet, Y. et Barriusso E., 2002.** Spatial variability of pesticide adsorption within the topsoil of a small agricultural catchment. *Agronomie*, 22, 389-398.
- [43] **Curran, W.S., 1998.** Persistence of herbicides in soil, *Agronomy Facts* 36, Penn State College Agric. Sci. Univ. Park, Pennsylvanie, USA. .
- [44] **Dabaliz A., 2002.** Etude d'un réacteur (contacteur) gaz-liquide à jet vertical immergé en vue de son application dans le traitement des eaux usées. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lyon, France. .
- [45] **Dalla Costa, C., 2007.** Transferts d'un traceur en milieu poreux consolidé et en milieu poreux fissuré : expérimentations et modélisations. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier de Grenoble I, France.
- [46] **Desorbes, A., 2000.** La pollution des eaux souterraines en Picardie. Mémoire maîtrise. Faculté des sciences, Amiens, France.
- [47] **Devez, A., 2004.** Caractérisation des risques induits par les activités agricoles sur les écosystèmes aquatiques. Thèse doctorale de L'ENGREF, Montpellier, France. [48]
- Domenico, P. A. et Schwartz, F. W., 1990.** *Physical and Chemical Hydrogeology*. Second Edition, John Wiley and Sons, New York, USA.

- [49]**Doucette W. J., 2003.** Quantitative structure-activity relationship for predicting soil-sedimentsorption coefficients for organic chemicals. *Environ. Toxicol. Chem.*, 22, 1771-1788.
- [50]**Duchaufour, P., 2004.** Introduction à la science du sol : sol, végétation, environnement. Ed.Dunod, Liège, Belgique.
- [51]**Duwig, C., 2009.** Le transfert multi échelle des produits agroalimentaires dans les sols tropicaux d'origine volcanique. H. D. R., Université Joseph Fourier, Grenoble I, France..
- [52]**El Arfaoui Benaomar A., 2010.** Etude des processus d'adsorption et de désorption de produits phytosanitaires dans des sols calcaires. Thèse de Doctorat, Université de Reims, Champagne- Ardenne, France.
- [53]**Hesterberg, D., 1998.** Biogeochemical cycles and processes leading to changes in mobility ofchemicals in soils. *Agric. Ecosyst. Environ.*, 67, 121-133.
- [54]**Henriksen, T., Svensmark, B., Juhler, R. K., 2002.** Analysis of metribuzin andtransformation products in soil by pressurized liquid extraction and liquid chromatographictandemmass spectrometry. *J. chromat. A*, 957, 79-87.
- [55]**Henriksen, T., Svensmark, B., Juhler, R. K., 2004.** Degradation and sorption of metribuzinand primary metabolites in a sandy soil. *J. Environ. Qual.*, 33, 619-627.
- [56]**Huang, W., Peng, P., Yu, Z., Fu, J., 2003.** Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. *Appl. Geochem.*, 18, 955-972.
- [54]**Griffith, S. M. et Schnitzer, M., 1975.** Analytical characteristics of humic and fulvic acidsextracted from tropical volcanic soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 39, 861-867.
- [55]**Guimont, S., 2005.** Devenir des pesticides dans les sols en fonction de l'état d'humidité et dumode de circulation de l'eau dans le sol. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique deLorraine, France.
- [56]**Gustafson, D. I., 1989.** Groundwater Ubiquity Score: a simple method for assessing pesticideleachability. *Environ. Toxicol. Chem.*, 8, 339-357.
- [57]**Hang, S., Barriuso, E., Houot, S., 2003.** Behaviour of ¹⁴C atrazine in argentinean topsoilsunder different cropping managements. *J. Environ. Qual.*, 32, 2216-2222.
- [58]**Harper, S., 1988.** Sorption of metribuzin in surface and subsurface soils of the MississippiDelta Region. *Weed Sci.*, 36, 84-89.
- [59]**Coquet, Y. et Barriuso E., 2005.** Spatial variability of pesticide adsorption within the topsoilof a small agricultural catchment. *Agronomie*, 22 , 389-398
- [60]**Domenico, P. A. et Schwartz, F. W., 1990.** Physical and Chemical Hydrogeology. SecondEdition, John Wiley and Sons, New York, USA.

Bibliographie

[61] **Hutson, J. L., Wagenet, R. J., 1992.** LEACHM, Leaching Estimation And Chemistry Model, a process-based model of water and solute movement, transformations, plant uptake and chemical reactions in the unsaturated zone, version 3, Research Series 92-3. Department of Soil, Crop and Atmospheric Sciences, Cornell University, NY, USA.