

Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable

Programme de recherche Gessol (1^{er} Appel)
Fonctions Environnementales des Sols et Gestion du Patrimoine Sol

**Etude des fonctions environnementales des zones tampon en
vue de la gestion et de la maîtrise des impacts d'origine
agricole : application aux micro-polluants organiques.**

Rapport final - Mars 2003

UMR Environnement et Grandes Cultures, INRA-INA-PG, Centre de Grignon

Unité Qualité des Eaux et Prévention des Pollutions, CEMAGREF, Groupement de
Lyon

Service Techniques de Production, ARVALIS, Institut du Végétal, Estrées-Mons

Responsables scientifiques:

P. Benoit (Coord.), C. Souiller, B. Réal

Collaborations :

E. Barriuso, L.M. Bresson, N. Carluer, M.P. Charnay, Y. Coquet, A. Dutertre, V. Etievant, C. Margoum,
J.P. Gillet, V. Gouy, J.J. Gril, C. Labat, B. Laillet, F. Liaudet, I. Madrigal, M. Moquet, J. Toccanier, V.
Pot, P. Vachier



ARVALIS
Institut du végétal



Date de notification : 12/10/1999
Numéro de subvention : 99114
Contrat INRA : A01118

Sommaire

Introduction

A. Contexte et objectifs de l'étude	1
B. Plan de recherche	5

Partie 1 Présentation des sites étudiés

1.1. Présentation générale	8
1.2. Dispositifs enherbés ITCF	10
1.3. Espaces boisés	12
1.4. Acquis sur les dispositifs enherbés ITCF	12
1.5. Description des sols	13

Partie 2 Fonctionnement hydrodynamique et rétention des produits phytosanitaires étudiés à l'aide de la simulation de ruissellement

2.1. Objectifs	20
2.2. Simulation de ruissellement	21
2.2.1. Dispositif	21
2.2.2. Conditions expérimentales	22
2.2.3. Analyses	24
2.2.4. Bilans et calculs des flux	25
2.3. Résultats et Discussion	27
2.3.1. Mesures de débits et infiltration	27
2.3.2. Comportement des ions Cl^-	27
2.3.3. Comportement des produits phytosanitaires	30
2.4. Conclusion	36

Partie 3 Rétention des produits phytosanitaires dans les sols des dispositifs tampons et rôle des matières organiques

3.1. Objectifs	40
3.2. Rétention des pesticides par les sols	41
3.2.1. Matériels et Méthodes	41
3.2.2. Résultats et Discussion	43
A. Cinétiques d'adsorption	43

<i>B. Capacités d'adsorption</i>	44
<i>C. Désorption de l'isoproturon et diflufénicanil</i>	47
<i>D. Rétention et mobilité dans des colonnes de sol</i>	49
3.2.3. Conclusion	51
3.3. Caractérisation des matières organiques des sols enherbés et boisés - La Jaillière	53
3.3.1. Matériels et Méthodes	53
3.3.2. Résultats et Discussion	57
<i>A. Distribution granulométrique</i>	57
<i>B. Teneurs en C et N</i>	58
<i>C. Distribution du C</i>	59
<i>D. Degré de mouillabilité</i>	60
<i>E. Caractérisation RMN 13C</i>	61
3.4. Rétention des pesticides sur les matières organiques	63
3.4.1. Matériels et Méthodes	63
3.4.2. Résultats et Discussion	64
<i>A. Cinétiques d'adsorption</i>	64
<i>B. Capacité d'adsorption</i>	64
<i>C. Désorption</i>	66
3.5. Conclusion	69

Partie 4 Dégradation de l'isoproturon dans les sols des dispositifs tampons

4.1. Objectifs	72
4.2. Matériels et Méthodes	72
4.3. Résultats et Discussion	75
<i>A. Activité microbienne</i>	75
<i>B. Minéralisation de l'isoproturon</i>	78
<i>C. Identification des métabolites extractibles</i>	80
<i>D. Disponibilité des résidus d'isoproturon</i>	82
<i>E. Formation de résidus non extractibles</i>	84
4.4. Conclusion	86

Conclusion	89
-------------------	-----------

Bibliographie	93
----------------------	-----------

Valorisation	97
---------------------	-----------

INTRODUCTION

A - Objectifs et contexte de l'étude

Dans la lutte contre la pollution diffuse des eaux de surface par des produits phytosanitaires, les mesures à l'échelle de la parcelle visant à retarder le déclenchement du ruissellement (Baker *et al.*, 1995 ; Lennartz *et al.*, 1997 ; Lecomte *et al.*, 1997; Louchart *et al.*, 2001) peuvent être complétées par des aménagements au niveau du versant limitant les écoulements de surface et opérant comme zones de rupture des transferts (Gril *et al.*, 1997). Ce sont jusqu'à présent les dispositifs enherbés qui ont été les plus étudiés en France (Patty *et al.*, 1995 ; Bourgouin et Konlein, 1996 ; Réal *et al.*, 1997). Depuis une vingtaine d'années on connaît leur capacité à réduire la charge des eaux de ruissellement en matières en suspension et en nutriments (Young *et al.*, 1980 ; Dillaha *et al.*, 1986 ; Magette *et al.*, 1989 ; Parsons *et al.*, 1991). Plus récemment, il a été montré qu'elles pouvaient contribuer aussi à limiter les transferts de produits phytosanitaires vers les eaux de surface (Baker *et al.*, 1995 ; Webster et Shaw, 1996 ; Patty, 1997 ; Patty *et al.*, 1997 ; Schmitt *et al.*, 1999 ; Mersie *et al.*, 1999a).

Depuis longtemps des zones " naturelles " jouent ce rôle tampon comme les haies, les ripisylves, les prairies, les bois ou les mares (Haycock *et al.*, 1997). Il s'agit très souvent de zones jouant un rôle en filtrant ou en ralentissant les eaux de ruissellement et les substances entraînées hors des parcelles. Ce sont parfois des zones de transition entre des milieux différents qui présentent elles-mêmes des caractéristiques spécifiques notamment la présence d'une végétation particulière, la faculté fréquente d'augmenter les vitesses d'infiltration de l'eau et l'accumulation de matières organiques. Malgré leur très faible surface habituelle, les zones tampons peuvent jouer un rôle déterminant dans le contrôle des pollutions et dans la protection des sols et des eaux. Depuis quelques années on a pris conscience de leur importance et leur sauvegarde et leur implantation est partie intégrante de projets d'aménagement, en particulier ceux qui visent la préservation des ressources en eau (Gril *et al.*, 1997).

Les premiers essais d'implantation de dispositifs enherbés appliqués aux pesticides ont été mis en place pour évaluer leur efficacité et optimiser leur implantation et leur dimensionnement en fonction des conditions locales de milieu et d'occupation du sol. Le travail le plus important a été réalisé sur le dispositif expérimental de la Jaillièrre dans le cadre d'une thèse (Patty, 1997) issue de la collaboration entre le CEMAGREF, l'ITCF, Rhône Poulenc Agro, et la DERF. Puis, d'autres dispositifs ont été mis en place dans différentes conditions agro-pédo-climatiques dans le cadre des mesures agri-environnementales ou pour d'autres objectifs : Grand-Ouest, Picardie, Alsace (par l'ITCF), Sud-Est en vigne (par la chambre d'Agriculture du Vaucluse) et Sud-Ouest (par le SRPV Midi-Pyrénées). Comme autres exemples, on peut citer l'implantation des zones enherbées en bordure du réseau hydrographique du Miny - Centre-Est Bretagne (Association Yvel-Hyvet), les chenaux

enherbés anti-érosifs du Pays de Caux (AREAS), l'implantation de bandes enherbées sur des affluents de l'Avre pour la protection des captages des sources de la Vigne -Eure et Loir (SAGEP), la mise en place des dispositifs enherbés dans le bassin versant expérimental d'Auradé (Grande Paroisse) et dans différentes zones du Haut-Rhin (Conseil Général, Agence de l'Eau, Chambre d'Agriculture). Au niveau du CORPEN a été créé un groupe de travail " dispositifs enherbés " (Gril *et al.*, 1997). On peut trouver un résumé de l'utilisation de ces dispositifs avec les principaux résultats obtenus dans Gril *et al.* (1997).

Ces dispositifs expérimentaux ont permis d'établir des bilans d'efficacité des bandes enherbées. Dans différentes conditions pédoclimatiques, elles limitent efficacement le transfert de pesticides assurant un écrêtement des pics de concentration des différents pesticides dans les eaux de ruissellement. Plus de 70% des résidus de produits phytosanitaires transférés par ruissellement sont retenus par différents bandes enherbées (Patty, 1997). Cette efficacité est commune aux pesticides solubles, transportés dans la phase liquide du ruissellement et aux pesticides peu solubles principalement associés aux particules érodées. A l'échelle d'un petit bassin versant, l'enherbement de quelques zones sensibles au ruissellement et à l'érosion mais ne représentant pas plus de 3 % de la superficie totale du bassin peut réduire de façon significative les exportations à l'exutoire (Lecomte, 1999).

Fonctionnement des sols et efficacité des dispositifs enherbés

D'un point de vue pédologique, ces dispositifs enherbés présentent l'intérêt d'être des mini-sites expérimentaux permettant d'étudier les modifications des propriétés des sols dues à l'implantation d'une couverture herbacée pérenne. Cette dernière induit la restauration progressive du stock de matière organique des horizons superficiels avec le développement de proportions importantes de matières organiques d'origine racinaire et de débris végétaux en cours de décomposition (Whitehead *et al.*, 1979 ; Davenport et Thomas, 1988 ; Jastrow, 1996), avec une augmentation concomitante de l'activité biologique (Merckx *et al.*, 1985 ; Lynch et Whips, 1990). Une conséquence directe est l'augmentation de la cohésion entre les particules minérales des sols et donc l'apparition d'une structure caractérisée par la présence d'agrégats stables (Jastrow *et al.*, 1998). Par ailleurs, l'implantation d'une prairie s'accompagne généralement d'une augmentation de l'activité de la macrofaune, liée à l'absence de travail du sol et à l'apport de substrats organiques facilement assimilables. L'ensemble de ces modifications peut-être à l'origine des changements des caractéristiques de circulation de l'eau au niveau de la zone enherbée avec en général une augmentation de la perméabilité hydraulique des couches de surface par rapport à une parcelle cultivée.

Ces modifications des propriétés du sol sont à l'origine du mode d'action des dispositifs enherbés vis-à-vis des sédiments érodés et des substances dans la solution du ruissellement. Le

premier effet des dispositifs enherbés est le ralentissement des écoulements des eaux de ruissellement provoqué en partie par l'augmentation de la rugosité hydraulique due au couvert herbacé et aux débris végétaux qui en sont issus. Ceci provoque la sédimentation des particules solides contenues dans le ruissellement sur lesquelles sont adsorbés des produits phytosanitaires. A cet effet de filtration est associée une augmentation de l'infiltration en liaison avec les modifications de la structure des horizons de surface, de telle sorte qu'une partie plus ou moins importante du ruissellement s'infiltré au niveau du dispositif enherbé. Cette infiltration peut entraîner dans le profil les substances contenues dans la solution de ruissellement.

Le comportement hydrodynamique de ces dispositifs est donc un déterminant fondamental de leur fonctionnement. Ce comportement devrait être dépendant du type de sol et de végétation, du temps d'implantation et du mode de gestion du dispositif, mais peu de renseignements sont actuellement disponibles. Des travaux récents du CEMAGREF en collaboration avec l'ITCF ont commencé à préciser le comportement hydraulique des bandes enherbées par la mise au point d'expérimentations de simulation de ruissellement en plein champ et au laboratoire à l'aide de traceurs (bleu de méthylène et certains produits phytosanitaires) (Gril *et al.*, 1994, 1997). Ces expériences permettent d'évaluer les paramètres hydrauliques qui caractérisent l'écoulement sur une surface en herbe (vitesse moyenne d'infiltration, coefficient de rugosité et vitesse moyenne d'écoulement). Ces paramètres sont la base de l'interprétation et de la modélisation du fonctionnement d'un dispositif enherbé quelle que soit sa vocation : lutte contre l'érosion, contrôle des pertes de fertilisants ou de pesticides. Des jeux de ce type de paramètres pour la caractérisation du comportement de différents milieux (types de sol et de végétation, pentes, conditions d'humidité) font défaut. Des résultats préliminaires ont montré que les résidus végétaux couvrant la surface et la matière organique de la pellicule superficielle du sol semblent conditionner le comportement hydraulique des bandes enherbées lors des épisodes de ruissellement. L'ancienneté de la mise en place et le mode d'entretien des dispositifs enherbés sont aussi des paramètres déterminants de leur fonctionnement. Ces essais préliminaires ont pu montrer que la technique de traçage au bleu de méthylène (couplée ou non à l'analyse de pesticides) peut être un outil de diagnostic pour mettre en évidence des circulations hypodermiques et donc des risques de conditions favorables aux transferts directs de polluants sous les dispositifs enherbés. Une justification du présent projet est de développer des tests de diagnostic du fonctionnement et d'évolution de ces dispositifs, en vue en particulier de faire une évaluation comparative de différentes associations végétation-sol-pente, pour aboutir à la caractérisation fonctionnelle de leur comportement hydraulique et à la définition de débits limites d'efficacité.

Cette efficacité vis-à-vis du contrôle des impacts des polluants doit être pondérée par le comportement vis-à-vis du polluant considéré. Par ailleurs, les paramètres caractérisant ce comportement pourront être utilisés comme indicateurs décrivant des fonctions environnementales associées au pouvoir épurateur des dispositifs considérés. Cette fonction environnementale

d'épuration correspond à deux ensembles de phénomènes impliqués dans le stockage et dans la dissipation des polluants.

Les propriétés de stockage sont principalement liées à l'augmentation de la teneur en matière organique des horizons superficiels. Ceci est particulièrement important pour les pesticides, dont la rétention par les sols est directement liée à leur teneur en matière organique. Cependant, peu de renseignements sont disponibles sur les propriétés d'adsorption des sols de ce type de dispositifs (Lickfeldt et Branham, 1995 ; Benoit *et al.*, 1999). Le pouvoir épurateur de ces dispositifs est associé à l'activité biologique intense reliée à l'implantation du couvert herbacé et au développement d'une dense rhizosphère. Cette activité biologique est (ou peut être) responsable de l'augmentation des phénomènes de dégradation biologique des pesticides arrivant aux dispositifs et contribuant à leur dissipation (Hurto et Turgeon, 1979 ; Hurto *et al.*, 1979 ; Entry *et al.*, 1993 ; Benoit *et al.*, 1999). Des bilans entrée/sorties au niveau des dispositifs enherbés mettent en évidence leur efficacité, donc une interception des substances par les dispositifs (Patty, 1997 ; Réal, 1998). En revanche, il y a peu de renseignements sur le devenir de produits interceptés, devenir qui est directement lié au fonctionnement physico-chimique et biologique des dispositifs. L'efficacité d'interception et l'augmentation de l'infiltration au niveau des dispositifs posent la question des risques de contamination des eaux de nappes par les eaux d'infiltration et les risques éventuels de relargage des produits retenus. Sur ces points, il n'y a pas de résultats disponibles. Les résultats de Patty (1997) suggèrent une absence d'accumulation des pesticides au niveau d'un horizon superficiel d'une bande enherbée après 3 ans, ce qui irait dans le sens d'une épuration efficace avec augmentation des phénomènes de dissipation. Mais les mécanismes impliqués ne sont pas élucidés : s'agit-il d'une perte des pesticides par infiltration, d'une augmentation de la dégradation biologique au niveau des horizons superficiels, ou d'une rétention non réversible avec formation de résidus stabilisés et non extractibles ?

Des éléments de réponse à ces interrogations justifient le présent projet. Des expériences préliminaires (Benoit *et al.*, 1999) ont pu mettre en évidence le rôle majeur joué par la matière organique des bandes enherbées et plus particulièrement par les résidus végétaux et la matière organique peu humifiée dans l'adsorption de pesticides. Cette adsorption semble être réversible au moins lors de tests de laboratoire. Malgré cette réversibilité, une diminution rapide de l'extractibilité des résidus de pesticides avec le temps de résidence dans le sol est observée. L'apparition rapide de proportions importantes de résidus non extractibles (ou " résidus liés ") et non mobiles suggère une faible mobilité des résidus dans le profil et leur localisation ou accumulation dans les horizons les plus superficiels du dispositif enherbé. Au vu de ces premiers travaux, la dissipation rapide du pesticide étudié au niveau de la bande semble due à plusieurs mécanismes : une forte adsorption sur le sol, en particulier sur les constituants organiques (Benoit *et al.*, 1996), une augmentation du potentiel de minéralisation du pesticide en comparaison de celui du sol cultivé, et une augmentation très importante de la formation de " résidus liés " ce qui dans le cas étudié semble être la voie de dissipation prépondérante (Benoit *et al.*, 1999). Ce point pose à

son tour des questions sur le devenir de ces résidus non extractibles associés préférentiellement aux matières organiques peu humifiées : sont-ils irréversiblement liés, ou peuvent-ils être libérés lors de la décomposition des matières organiques auxquelles ils sont associés ?

Les dispositifs enherbés peuvent jouer un rôle majeur dans le contrôle des impacts des pollutions d'origine agricole. La considération de ces dispositifs dans la gestion des pollutions nécessite l'acquisition d'informations sur les mécanismes de dissipation et de stockage des polluants et sur le fonctionnement hydraulique, l'eau étant le vecteur de transport des polluants. L'ensemble des résultats disponibles (peu nombreux et partiels) conduit à penser que les facteurs déterminants du fonctionnement physique, chimique et biologique de ces dispositifs vis-à-vis des polluants et de la circulation de l'eau sont liés à l'augmentation et au changement de nature de la matière organique du sol en liaison avec le développement de la couverture herbacée. Ceci intervient directement sur la rétention des polluants, ou indirectement en modifiant les propriétés de transfert via la structure et la porosité, et également la dynamique des biotransformations via des changements de l'activité microbienne dans les horizons influencés par les racines.

Concernant les autres types de zones tampons, des modes de fonctionnement analogues sont prévisibles, mais nous ne disposons pour l'heure d'aucune donnée chiffrée à leur sujet. Il sera donc intéressant de mener avec elles les mêmes types d'investigation que pour les dispositifs en herbe. En particulier, il conviendra de rechercher les spécificités du sol forestier qui, à la différence d'un sol enherbé, abrite une matière organique abondante et spécifique mais souvent relativement peu de matériel vivant herbacé.

L'objectif général de ce projet est de préciser le fonctionnement de différentes zones tampons (dispositifs enherbés en milieux sains et en milieu hydromorphe, espaces boisés linéaires ou non) d'un point de vue physique, chimique et biologique. Cela permettra d'apporter des éléments pour construire une typologie de fonctionnement de ce type de dispositifs et élaborer des indicateurs de potentialité d'épuration pour leur utilisation dans la gestion et la maîtrise des impacts des polluants d'origine agricole.

B. Plan de recherche

L'hypothèse centrale de ce programme est de considérer qu'un facteur déterminant et explicatif du fonctionnement est la matière organique des couches de surface des dispositifs tampon. Selon cette hypothèse, cette matière organique va déterminer les conditions de circulation des eaux, les propriétés de " filtre " des couches de surface, les caractéristiques de la rétention des polluants, ainsi que de leur dissipation (dégradation et/ou stabilisation). La démarche proposée pour tester ces hypothèses est basée sur le couplage d'expérimentations de terrain et de laboratoire.

Quatre actions de recherche ont été menées couvrant les quatre objectifs spécifiques annoncés :

- La caractérisation pertinente du fonctionnement hydraulique de ce type de dispositifs à l'aide de paramètres hydrodynamiques accessibles expérimentalement (Partie 2).
- L'évaluation des phénomènes de rétention de polluants et de leur réversibilité au niveau des profils des dispositifs enherbés (Parties 2 et 3).
- L'évaluation du rôle de la matière organique d'origine herbacée ou ligneuse sur le comportement hydraulique des couches de surface et sur la dynamique globale des polluants (Partie 3).
- La caractérisation de l'activité biologique des dispositifs, activité globale et spécifique intéressant la dégradation des polluants (Partie 4).

Une seconde attente du projet est d'évaluer comment les modes de fonctionnement de ces dispositifs vont dépendre du type de dispositif : enherbé ou boisé, mais aussi de leur âge et de leur mode de gestion et enfin des conditions pédoclimatiques. C'est pourquoi plusieurs sites expérimentaux représentant des milieux pédoclimatiques différents ont été retenus (Partie 1). Par ailleurs, sur ces sites, l'ITCF dispose déjà de données globales sur l'efficacité de dispositifs enherbés. En outre, certains de ces sites abritent des secteurs boisés dont les caractéristiques se prêtent tout à fait à l'extension de ces travaux à ce type de milieux.

Présentation des sites et des dispositifs

ITCF

A. Dutertre, J.P. Gillet (ITCF la Jaillière), M. Moquet (ITCF Bignan) , B. Réal (Coord., ITCF Mons)

Présentation des sols

INRA

P. Benoit, L.M. Bresson, C. Labat, I. Madrigal, V. Pot , (INRA Environnement et Grandes Cultures, Grignon)

1.1. Présentation générale

Trois sites expérimentaux situés dans l'ouest - la Jaillière (44), Bignan (56) et en Picardie - Vaux (02) ont été retenus pour ce projet (*Figure 1.1*).

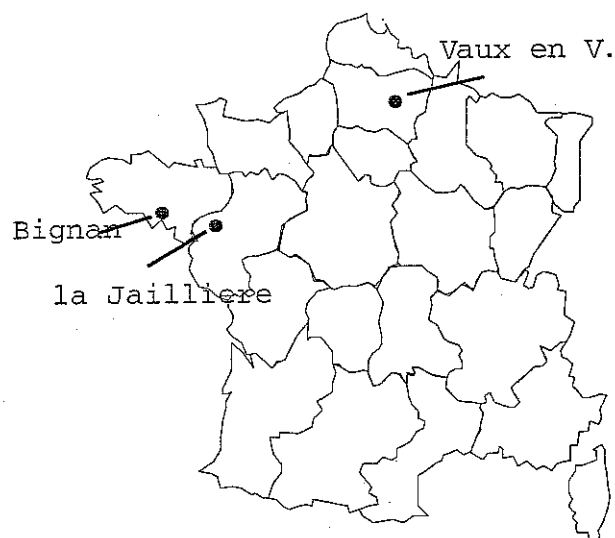


Figure 1.1. Situation géographique des sites étudiés

Ces sites font partie d'un réseau de dispositifs enherbés expérimentaux mis en place par l'ITCF afin d'évaluer leur efficacité dans la limitation de l'entraînement de produits phytosanitaires par le ruissellement. Historiquement, le dispositif le plus ancien est situé à la Jaillière où l'implantation des bandes enherbées date de 1992. Il a été le plus étudié (Patty, 1997). Le site de Bignan a été instrumenté en 1993 et celui de Vaux en Vermandois en 1996. Le contexte agricole des sites de l'Ouest (Bignan, La Jaillière) est celui de la polyculture et de l'élevage avec des cultures à dominante fourragère : prairies permanentes et temporaires, céréale (blé essentiellement), maïs fourrage. Le site de Vaux est représentatif d'une région de grandes cultures dominées par les céréales, la betterave et la pomme de terre.

Le *Tableau 1.1* résume les principales caractéristiques agro-pédo-climatiques des trois sites. A la Jaillière, la pluviométrie annuelle est de 650 mm plutôt répartie sur l'hiver et le printemps. A Bignan, elle est de 920 mm et la plus grande partie des précipitations survient de novembre à février avec un printemps également pluvieux. A Vaux, la pluviométrie est de 713 mm également répartie sur l'hiver et le printemps.

Les sols présents se distinguent par des différences importantes de teneurs en matière organique et de pH. Ce point est détaillé dans la partie I.5. Enfin, les rotations sont différentes : blé-maïs à La Jaillière et Bignan, blé-pois-betteraves à Vaux et en conséquence les produits phytosanitaires suivis dans le ruissellement aussi (*Tableau 1.1*).

Tableau 1.1. Caractéristiques des sites ITCF (d'après Réal et al., 1997)

	Bignan (56)	La Jaillière (44)	Vaux en Vermandois (02)
Climat			
Pluviométrie annuelle moyenne (mm)	920	635	713
Température médiane journalière (°C)*			
Hiver/Été	7.7/14.9	7.5/16.0	5.4/14.3
Pente moyenne (%)	10	7	5
Cultures en 1998-99	Rotation blé-maïs	Rotation blé-maïs	Rotation blé-pois-betterave
	(DFF+IPU) ¹ sur blé Janvier-Février	(DFF+IPU) sur blé Janvier-Février	(DFF+IPU) sur blé Janvier-Février
Traitements phytosanitaires			
Périodes de traitement	Atrazine+alachlor ² sur maïs Avril	Atrazine sur maïs Avril	Aclonifen ³ sur pois Mars
			Metamitron ⁴ sur betterave Mars-Avril
Sols (horizons Ap sous culture)	Sol brun	Sol brun hydromorphe	Sol brun calcaire
Teneur en C.O.(%)	2.64	1.45	0.62
pH	6.6	6.4	8.2
Texture	Limono-argileux	Argilo-limoneux	Limoneux
Bandes enherbées (ray-gras anglais)			
Date d'implantation	1993	1992	1996
Longueur des bandes (m)	6,12,18	6,12,18	6,12,18
Entretien	Broyage	Broyage	Broyage

- Analyse fréquentielle sur les 20 à 40 dernières années @
- Formulations commerciales : ¹ Quartz GT ; ² Mikado ; ³ Challenge 600 ; ⁴ Goltix

1.2. Dispositifs enherbés

1.2.1. Conception

Sur les 3 sites, l'installation des dispositifs expérimentaux a été réalisée selon un mode de conception unique brièvement rappelé ci-dessous. Les dispositifs sont constitués de parcelles cultivées de 250 m² (5 x 50 m), hydrauliquement isolées (*Figure 1.2*), en aval desquelles se trouve une bande enherbée de 18m de longueur. Cette bande est constituée de ray-gras anglais. Les parcelles expérimentales se distinguent par la position du système de collecte du ruissellement (tôle galvanisée) situé respectivement à 0, 6, 12 et 18 m. Le ruissellement est récupéré dans des cuves de stockage, via des barrages en tôle galvanisée et les tuyaux en PVC. Les bandes enherbées de 6,12 et 18 m de longueur représentent 12, 24 et 36 % de la surface des parcelles cultivées en amont.

A Bignan, une parcelle enherbée plantée en ray-gras anglais en 1992 correspondant à une parcelle cultivée mise en jachère (jachère P.A.C) a été retenue. Cette parcelle jouxte l'essai suivi par l'ITCF (*Figure 1.3*). Elle diffère des bandes enherbées des dispositifs expérimentaux par son mode d'entretien (voir ci-après).

1.2.2. Suivis expérimentaux ITCF

Pour la Jaillièrre et Bignan, le suivi de l'efficacité des différentes largeurs de bandes a fait l'objet de plusieurs campagnes : 1993-94, 94-95 et 95-96. Pendant cette période, les volumes de ruissellement collectés en aval des différentes parcelles élémentaires ont été mesurés. Les teneurs en matières en suspensions, les concentrations en nitrates, phosphore soluble et différents produits phytosanitaires ont été mesurées. Concernant ces essais, un compte-rendu exhaustif des résultats a été rédigé en 1998 (Réal, 1998). Les principales conclusions en sont brièvement rappelées au paragraphe suivant. Le dispositif expérimental de Vaux a été suivi pendant deux campagnes 1996-97 et 1997-98. Très peu d'épisodes de ruissellement ont été enregistrés au cours de ces deux campagnes.

Actuellement, les dispositifs sont utilisés pour suivre l'effet du travail du sol sur l'érosion et les pertes en produits phytosanitaires par ruissellement. Les bandes enherbées demeurent en place, mais leurs effets ne sont pas étudiés en tant que tels.

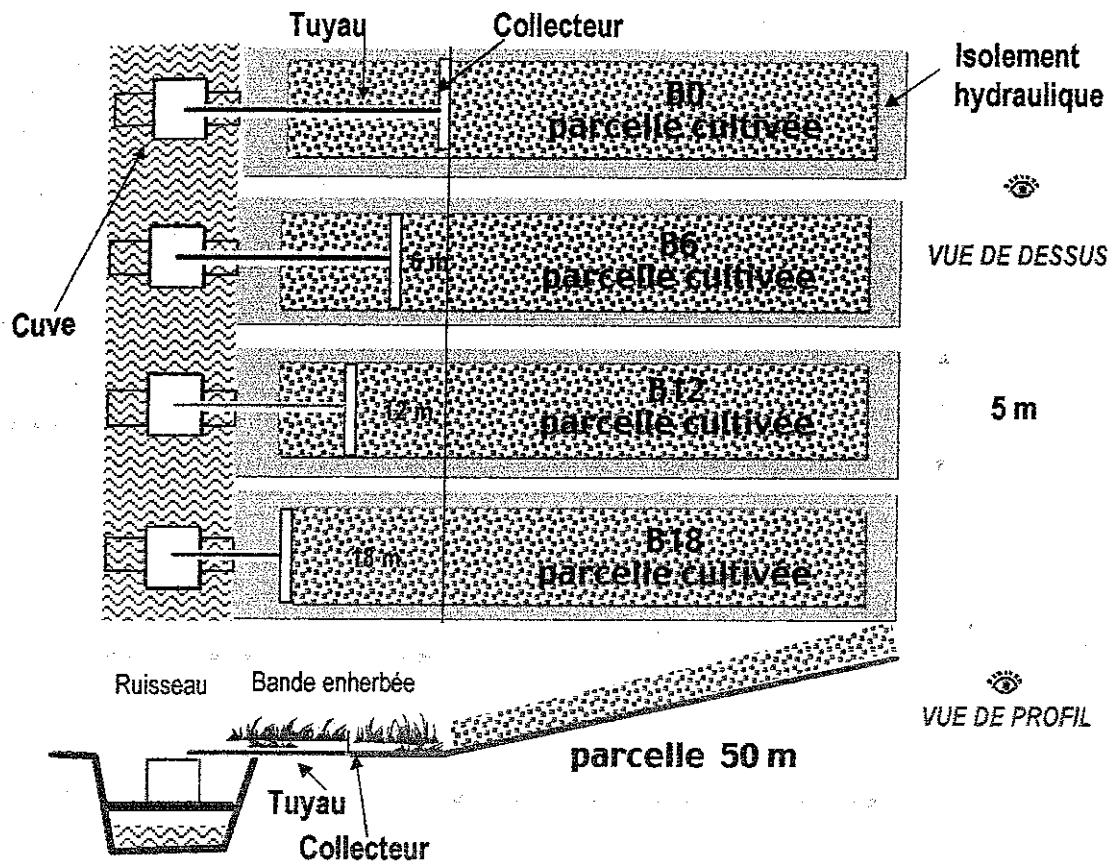


Figure 1.2. Dispositifs enherbés fixes ITCF

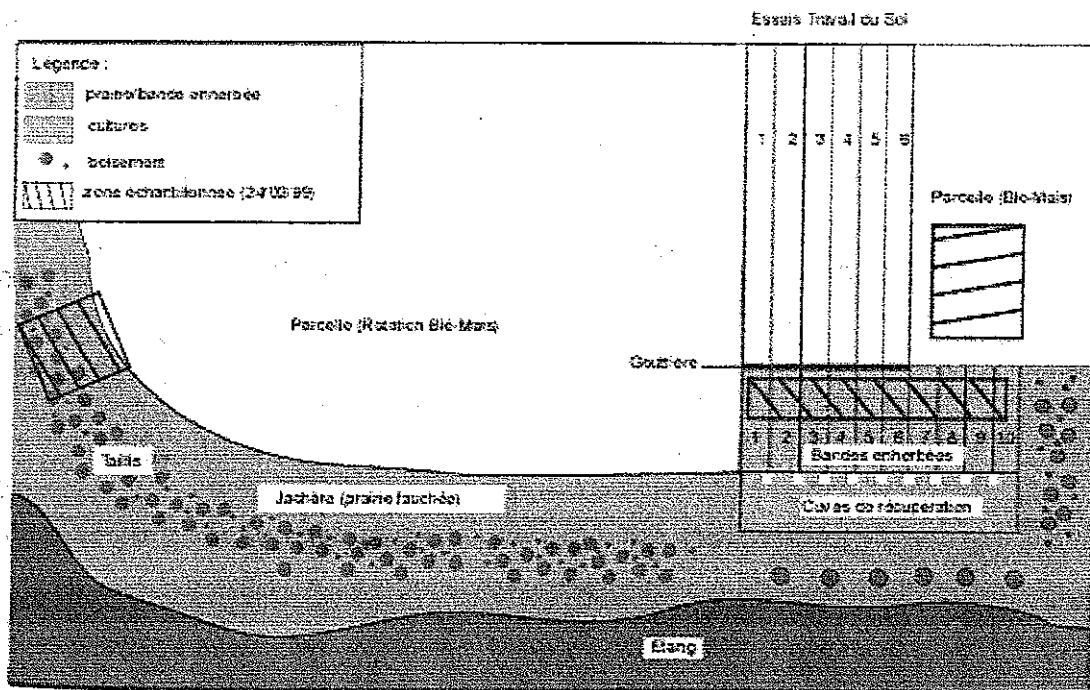


Figure 1.3. Schéma général du site ITCF de Bignan

1.2.3. Entretien

Pendant la durée des expérimentations, les bandes enherbées ont subi un mode d'entretien similaire avec tonte fréquente et régulière de l'herbe. Depuis, elles subissent un broyage à raison de 2 fois par an, les résidus broyés étant laissés sur place.

Sur la parcelle en jachère (Bignan), la fauche et le broyage 2 fois par an a été la conduite unique depuis l'implantation de la prairie. Cette conduite laisse sur place des résidus végétaux en quantité plus abondante et beaucoup plus grossiers que sur les bandes enherbées pendant la période 1993-1996. Des observations effectuées à cette période indiquent que les passages fréquents de la tondeuse à gazon laissent sur place des résidus végétaux très vite décomposés qui ne s'accumulent pas en surface (Gril *et al.*, 1996).

1.3. Espaces boisés

A Bignan, une haie constituée d'un taillis de chêne d'une vingtaine d'année a été retenue comme zone boisée.

A la Jaillièrre, un taillis sous futaie (âge approximatif 80 ans) constitue la zone boisée retenue pour cette étude.

1.4. Principaux résultats acquis sur les dispositifs enherbés

Sont rappelés ci-dessous les principaux résultats obtenus aux cours des campagnes de suivis du ruissellement entre 1993 et 1996. Ces résultats sont tirés de Réal, 1998.

Transfert de produits phytosanitaires

Les quantités de produits transférées par ruissellement hors des parcelles cultivées sont très faibles. Elles varient de 0.001 à 1.2% pour l'isoproturon, de 0 à 1.8% pour le DFF, de 0.01 à 0.06% pour l'atrazine, de 0.001 à 0.02% pour la bentazone, de 0.0003 à 0.0008% pour le lindane. Elles ont été de 0.003 % pour l'acétonifène et de 0.03% pour la pendiméthaline.

Efficacité des bandes enherbées sur les volumes ruisselés et les matières en suspension

La moyenne des efficacités mesurées avec les bandes de 6m a été de 71% sur les volumes collectés. Celles des bandes de 12 et 18 m ont été respectivement de 85 et 80%.

Les bandes enherbées filtrent le ruissellement et retiennent les matières en suspension : 89% des matières en suspension ont été retenues avec 6m de bande, 84% avec 12 m et 99% avec 18 m.

Efficacité des bandes enherbées sur les concentrations et les flux de produits phytosanitaires

Les bandes enherbées réduisent les concentrations en produits phytosanitaires dans les ruissellements qu'elles reçoivent. Cette réduction atteint une moyenne inter-annuelle de 71% pour 6 m, 84% pour 12 m et 91% pour 18 m de bandes enherbées.

En termes de flux, les bandes de 12 m ont enregistré une efficacité de près de 90% et celles de 18m, une efficacité supérieure à 96%. Celles de 6 m ont retenu plus de 80% des quantités de produits reçus, à l'exception de quelques épisodes.

1.5. Description et caractéristiques des sols

1.5.1. Profils de prélèvements

Sous cultures, deux horizons correspondant à l'horizon labouré (0-30 cm) et à l'horizon sous-jacent (35-60 cm) ont été distingués. Sous surfaces enherbées, 4 niveaux ont été distingués sur la base de critères morphologiques comme la couleur liée à la teneur en matière organique, la densité et la profondeur d'enracinement : (0-2 cm) litière correspondant à un mat racinaire prélevé avec le sol attaché aux racines. On note dans cette litière une forte densité de résidus épigés (collets, tiges et feuilles de ray-gras et autres espèces) ; (2-13 cm) niveau très bien structuré présentant une très forte densité de racines ; (13-30 cm) niveau présentant encore de nombreuses petites racines mais en densité moins importante que dans le niveau supérieur ; (30-60 cm) niveau plus clair avec relativement peu de racines.

Les échantillons de sols sont prélevés à l'aide d'une pelle-bêche pour les litières (0-2 cm), à la tarière pour les niveaux sous-jacents puis sont conservés dans une glacière jusqu'au retour au laboratoire; ils sont alors placés en chambre froide à 4 °C jusqu'à utilisation.

1.5.2. Caractéristiques générales

Les caractéristiques analytiques des sols ont été obtenues par le laboratoire d'Analyse des Sols de l'INRA Arras. Les sols ont des textures assez proches (*Tableaux 1.2, 3 et 4*) respectivement pour les sols de La Jaillière, Bignan et Vaux.

À la Jaillière, le sol est un Brunisol, développé sur les formations d'altération de schistes, un peu plus argileux que le Brunisol de Bignan. Il est peu profond et hydromorphe, il est également sensible à la battance et au tassement (Patty, 1997). Enfin, il est caractérisé par la présence de cailloux issus de l'altérite de schiste. Le sol de Vaux est un Calcisol de loess où la dominante limoneuse est la plus marquée. A Bignan et à Vaux, les sols sont plus profonds et caractérisés par

une plus faible pierrosité. Le sol de Vaux est carbonaté au niveau de son horizon 30-60 cm sous bande enherbée (9% de CaCO₃), alors que l'ensemble du profil sous culture ne contient que très peu de carbonates (*Tableau 1.3*). Le pH du sol est situé autour de 8.2. Les sols de Bignan et de la Jaillière ont un pH situé autour de 6.4 et 6.6 respectivement.

Une différence importante entre les sols concerne la teneur en carbone organique (C.O.). Pour les horizons labourés (parcelles cultivées), cette teneur est 3 fois plus importante pour le sol de Bignan par rapport au sol de la Jaillière qui contient lui-même deux fois plus de C.O. que le sol de Vaux. Sur chacun des sites, l'implantation d'une couverture herbacée permanente (bandes enherbées, jachère) se traduit par un fort gradient de C.O. depuis la profondeur vers la surface (*Figure 1.4*). Cet effet est notable pour les 3 situations ; les différences de teneurs en C.O. entre horizons à une profondeur donnée reflétant les différences existant initialement entre les 3 sites. Au-dessous de 30 cm sous bandes enherbées, les teneurs en C.O. sont comparables à celles des sols cultivés (horizon 30-60 cm), indiquant de plus faibles entrées de C.O. issu du ray-gras.

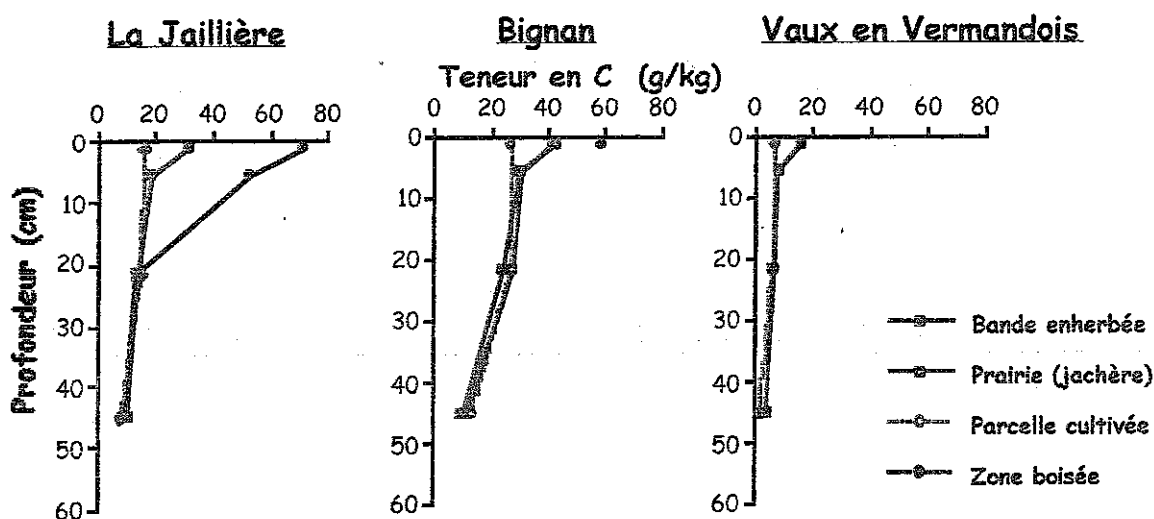


Figure 1.4. Profils des teneurs en C.O.

Il est particulièrement intéressant de noter que l'augmentation des teneurs en C, très marquée dans les dix premiers centimètres sous surface enherbée, est observée pour différents ages d'implantation du ray-gras : 3 ans et demi à Vaux, 6 ans à Bignan et 7 à la Jaillière.

Pour les sites sous boisements, la comparaison des litières forestières montre que la zone boisée échantillonnée à La Jaillière correspond à un humus plus organique et moins évolué (C/N=20) qu'à Bignan (C/N=11,1). Sur un site donné, les horizons superficiels sous végétation ligneuse sont plus riches en C que les horizons superficiels des sols enherbés (*Tableaux 1.2 et 1.4*).

Tableau 1.2. Caractéristiques des sols. Site de La Jaillière (44).

Niveau (cm)	pH eau	Argiles	Limons fins	Limons grossiers	Sables fins	Sables grossiers	C	N	C/N
		g kg ⁻¹							
<u>Parcelle Cultivée</u>									
PC 0-30	6.4	209	204	151	104	332	14.3	1.45	9.87
PC 30-60	6.7	236	233	158	142	231	8.0	0.94	8.51
<u>Bande Enherbée</u>									
BE 0-2	6.1	250	239	195	132	184	37.8	3.29	11.50
BE 2-13	6.3	233	233	180	117	246	18.8	1.79	10.53
BE 13-30	6.6	228	224	172	123	253	13.9	1.49	9.33
BE 30-60	6.5	255	203	145	104	293	10.9	1.30	8.38
<u>Zone Boisée</u>									
ZB 0-2	5.3	242	313	203	86	156	101.9	5.09	20.02
ZB 2-10	5.0	218	307	219	95	161	38.5	2.33	16.52

Tableau 1.3. Caractéristiques des sols. Site de Vaux en Vermandois (02).

Niveau (cm)	pH eau	Argiles	Limons fins	Limons grossiers	Sables fins	Sables grossiers	C	N	C/N
		g kg ⁻¹							
<u>Parcelle Cultivée</u>									
PC 0-30	8.2	224	213	531	26	6	6.2	0.80	7.75
PC 30-60	8.1	191	224	567	17	1	1.7	0.28	6.07
<u>Bande Enherbée</u>									
BE 0-2	7.9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	16	1.32	12.12
BE 2-13	8.3	214	228	512	34	12	8	0.90	8.89
BE 13-30	8.3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6.6	0.85	7.76
BE 30-60	8.5	202	278	477	35	8	4.2	0.45	9.33

15

Tableau 1.4. Caractéristiques des sols. Site de Bignan (56).

Niveau (cm)	pH eau	Argiles	Limons fins	Limons grossiers	Sables fins	Sables grossiers	C	N	C/N
		g kg ⁻¹							
<u>Parcelle Cultivée</u>									
PC 0-30	6.6	207	235	245	182	131	26.4	2.98	8.86
PC 30-60	6.5	177	241	251	193	138	12.9	1.41	9.15
<u>Bande Enherbée</u>									
BE 0-2	6.8	247	247	234	173	99	42.1	4.00	10.53
BE 2-13	6.9	204	214	222	183	177	29.4	3.15	9.33
BE 13-30	6.9	203	223	234	183	157	23.9	2.57	9.30
BE 30-60	6.7	146	204	218	180	252	9.9	1.20	8.25
<u>Jachère</u>									
JA 0-2	6.4	209	252	283	157	99	41.1	3.91	10.51
JA 2-13	6.5	184	240	274	165	137	30.2	3.08	9.81
JA 13-30	6.5	193	249	291	146	121	27.3	2.72	10.04
JA 30-60	6.3	135	255	309	171	130	10.6	1.15	9.22
<u>Zone Boisée</u>									
ZB 0-5	5.9	233	248	253	169	97	58.5	5.25	11.14

En relation avec la forte composante organique des premiers centimètres du sol enherbé et sous forêt, les valeurs de masse volumique mesurées à la Jaillière sont faibles à 0-2 cm pour la bande enherbée (0,8 kg/dm³) et pour la zone boisée (0,68 kg/dm³). Dans la parcelle cultivée du même site, les valeurs de masse volumique mesurées ont des valeurs moyennes de 1,2-1,3 kg/dm³ pour l'horizon labouré (*Tableau 1.5*).

<i>La Jaillière</i>	Masse volumique (kg/dm ³)
<u><i>Parcelle cultivée (Mais/blé, Labour)</i></u>	
0-2.5 cm	1.3 ± 0.1
5-7.5 cm	1.2 ± 0.1
<u><i>Bande enherbée</i></u>	
0-2.5 cm	0.8 ± 0.1
5-7.5 cm	1.4 ± 0.2
<u><i>Zone boisée</i></u>	
0-2.5 cm	0.7 ± 0.1
5-7.5 cm	1.1 ± 0.1

Tableau 1.5. Masses volumiques des horizons superficiels à la Jaillière.

Les valeurs de masse volumique en dessous de 5 cm de profondeur montrent cependant des valeurs similaires voir plus fortes sous la bande enherbée. Une porosité nettement plus réduite existe donc sous la surface.

La diminution de masse volumique dans les premiers centimètres du sol enherbé est expliquée par une plus grande porosité, en particulier sa composante macropores d'origine biologique (racines, activité de la macrofaune en particulier les vers de terres). Ceci est mis en évidence par des observations sur des blocs imprégnés et des lames minces de sols effectuées par LM Bresson comparant la structure du sol enherbé et cultivé dans les premiers 5 centimètres (*Figure 1.5*). Ces modifications structurales intervenues suite à l'implantation de la couverture de ray-gras sont à mettre en relation à l'apport de matières organiques facilement assimilables stimulant l'activité biologique des horizons superficiels (Haynes *et al.*, 1993 ; Jastrow *et al.*, 1998).

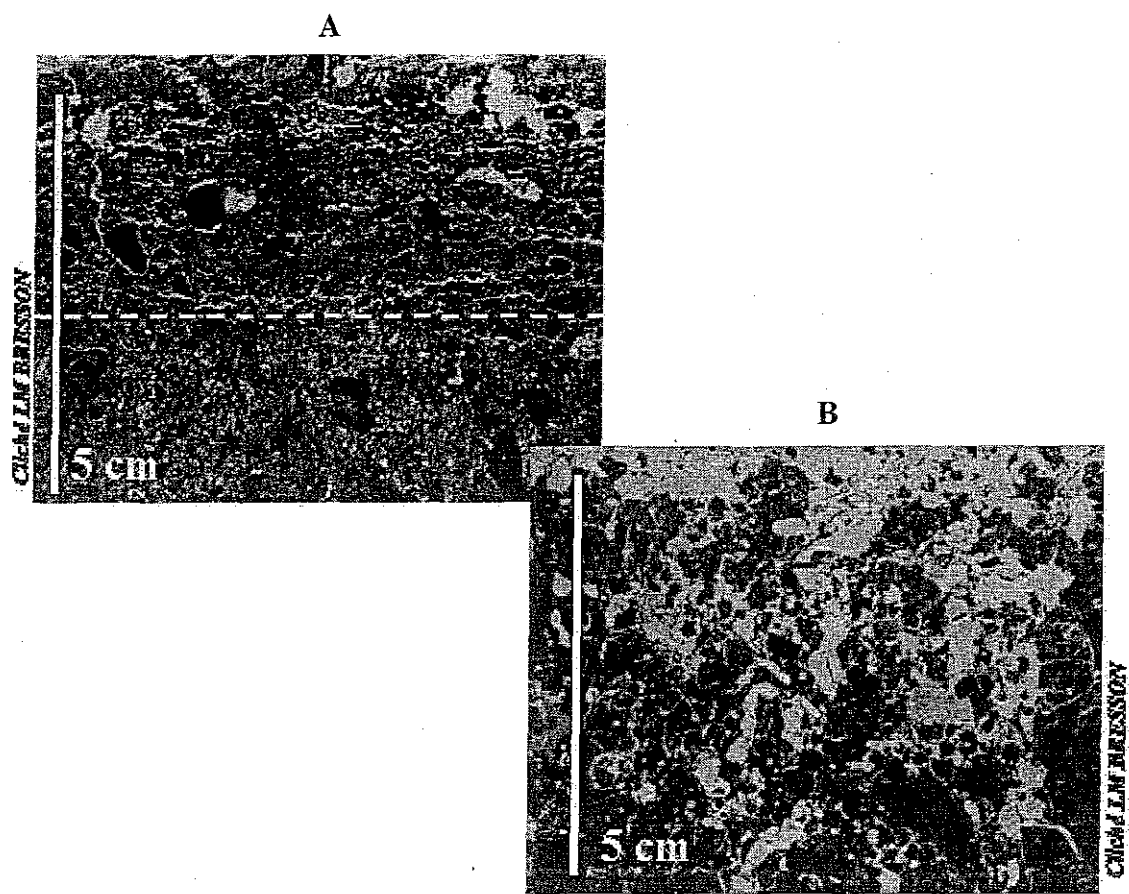


Figure 1.5. Structure et organisation des 5 premiers centimètres du sol à la Jaillière. A. Sol Cultivé - Structure continue fissurale. B. Sol enherbé - Structure agrégée lâche.

**Fonctionnement hydrodynamique et rétention de produits
phytosanitaires étudiés à l'aide de simulation de ruissellement**

Cas de l'isoproturon, de l'atrazine et du DFF - Site de la Jaillière

CEMAGREF

UNITE DE RECHERCHE QUALITE DES EAUX ET PREVENTION DES POLLUTIONS

C. Souiller (Coord.), C. Garon-Boucher, J.J. Gril, B. Laillet, J. Toccanier, F. Liaudet

Appui Technique à l'ITCF :

A. Dutertre, J.P. Gillet, B. Réal

2.1. Objectifs

Les résultats acquis jusqu'à présent sur les dispositifs enherbés ont démontré leur efficacité dans la réduction des exportations de produits phytosanitaires vis-à-vis du ruissellement et de l'érosion. Celle-ci semble commune aux pesticides solubles, transportés dans la phase liquide du ruissellement et aux pesticides peu solubles plus associés aux particules érodées.

Dans le même temps, ces études ont permis d'identifier les principaux mécanismes mis en jeu : filtration, infiltration, sédimentation, adsorption, accumulation, dégradation. Cependant le suivi en conditions naturelles sur des dispositifs fixes comme ceux implantés sur les différents sites ITCF présentent certaines limites :

- ils ne permettent pas de maîtriser un grand nombre de paramètres : intensité de la pluie donc du ruissellement, durée des événements pluvieux, concentrations en produits phytosanitaires des eaux de ruissellement,
- ils ne donnent pas de résultats " fins " sur l'évolution au cours du temps, ni des débits des eaux de ruissellement, ni de leur teneur en produits phytosanitaires,
- ils n'autorisent aucune évaluation quantitative des différents facteurs qui interviennent dans la dissipation de ces produits.

Pour proposer des règles précises en matière d'installation, de dimensionnement et d'entretien des dispositifs enherbés, il est indispensable de disposer de données chiffrées sur le rôle respectif joué par chacun des paramètres qui rentrent en ligne de compte. Il est donc nécessaire de mettre en œuvre un protocole expérimental qui permette de faire varier un maximum de facteurs indépendamment les uns des autres et ainsi d'évaluer le rôle respectif de chacun. En particulier, si nous savons que les processus d'*infiltration* et de *rétenion* des produits phytosanitaires jouent un rôle majeur à l'échelle d'une bande enherbée (Patty, 1997, Réal et al., 1998), nous ne connaissons pas précisément la part exacte des produits phytosanitaires qui se sont infiltrés et ceux qui ont été retenus à la surface.

L'objectif que nous nous sommes fixé est donc d'évaluer le rôle respectif de ces deux processus. Pour cela, nous souhaitons mesurer précisément le flux entrant et le flux sortant d'une bande enherbée et suivre la concentration en produits phytosanitaires dans chacun d'eux au cours du temps en évitant toute influence extérieure, notamment la dilution par l'eau de pluie. La simulation de ruissellement est un outil expérimental léger et mobile qui répond en grande partie à cette attente et peut se révéler un complément intéressant des dispositifs fixes. Son intérêt est qu'il permet de réaliser des campagnes expérimentales à différents moments de l'année, notamment de comparer le fonctionnement des dispositifs enherbés en période estivale et hivernale. Entre été et hiver, l'état d'humidité des sols est généralement différent. Dans certains contextes pédo-climatiques, l'infiltration n'est pas toujours possible (notamment quand les événements de ruissellement sont dus à une remontée de la nappe) ou pas toujours souhaitable (proximité d'une

nappe peu profonde, peu protégée). Par ailleurs, le développement de la végétation et des mats racinaires évoluant en fonction de la saison, ce facteur pouvant aussi jouer sur les propriétés d'écoulement comme sur celles de rétention au niveau de cette zone particulièrement importante puisque en contact avec le ruissellement.

2.2. La simulation de ruissellement

La méthode générale repose sur la simulation de ruissellement en utilisant successivement une solution de produits phytosanitaires associée à un « marqueur » conservatif, le chlorure de potassium, puis une solution de bleu de méthylène. Cette méthode a été mise au point par le Cemagref et expérimentée en collaboration avec l'ITCF pour la première fois en 1994 (Gril et al, 1994).

2.2.1 Dispositif expérimental

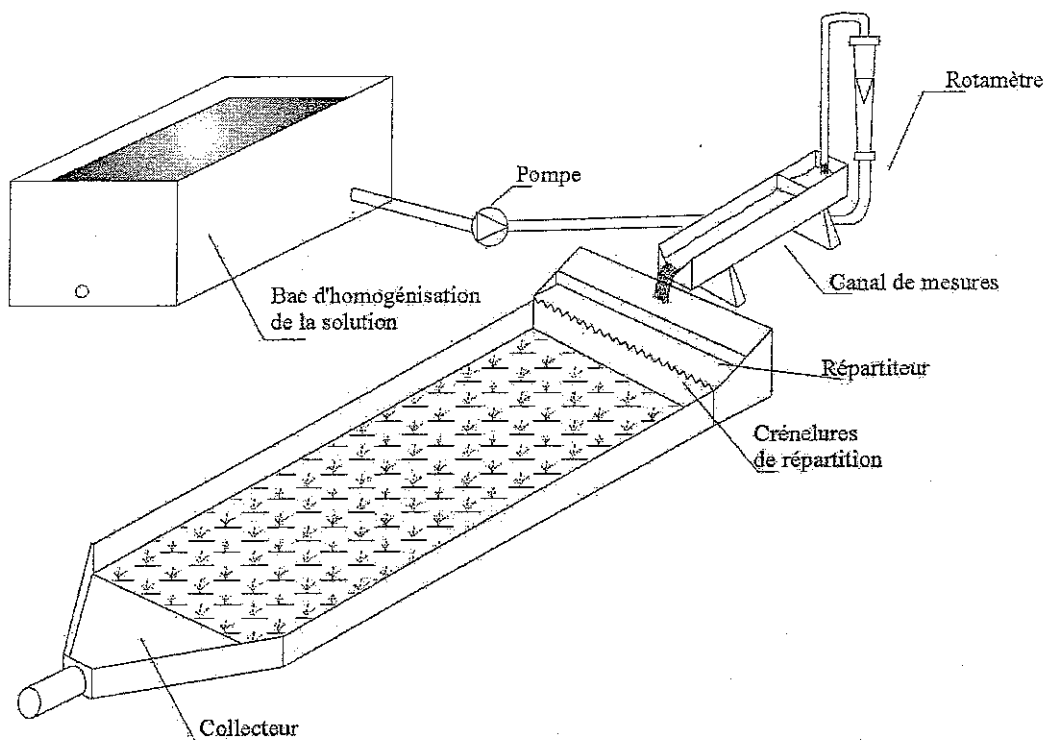


Figure 2.1. Description du simulateur de ruissellement

Le simulateur de ruissellement (Figure 2.1) est composé :

- d'un canal de mesure du débit amont comportant deux cloisons de tranquillisation,
- d'un répartiteur comportant 25 crénelures de répartition du ruissellement,

- de bordures latérales métalliques espacées d'un mètre et pouvant encadrer une longueur maximale de trois mètres,
- d'un collecteur,
- d'un canal de mesure du débit aval.

Ce dispositif est installé sur une surface en herbe dans le sens de la pente en prenant soin que l'ensemble de ses composantes ne comporte aucune possibilité de fuite pour le ruissellement généré. Le canal amont ainsi que le répartiteur sont installés au niveau à bulle pour garantir leur parfaite horizontalité.

2.2.2 Conditions expérimentales

Le principe de la simulation est le même dans tous les cas : la solution (mélange produits phytosanitaires - chlorure de potassium ou solution de bleu de méthylène) est prélevée dans un bac de 600 l au moyen d'une pompe. Nous utilisons pour ceci deux pompes à caractéristiques identiques, l'une utilisée pour l'eau claire et la solution de produits phytosanitaires, l'autre uniquement pour le bleu de méthylène. Le répartiteur génère un ruissellement régulier qui traverse la bande enherbée entre les deux bordures métalliques. En aval, un collecteur récupère l'écoulement de surface vers un tuyau d'évacuation.

Une fois le dispositif de ruissellement installé, la simulation démarre avec de l'eau claire à débit amont constant, jusqu'à l'obtention de la stabilité du débit aval. Pendant ce temps deux solutions sont préparées dans deux cuves de 600 litres. La première contient un mélange d'eau potable, de trois produits phytosanitaires : atrazine, isoproturon et diflufénicanil et de chlorure de potassium, la seconde contient un mélange eau potable - bleu de méthylène. Les valeurs de K_{oc} et de solubilité dans l'eau des 3 molécules sont rappelées dans le Tableau 2.1.

Produits	K_{oc} (l/kg)	Solubilité dans l'eau à 20° C (mg/l)
Diflufénicanil (DFF)	1990	< 0,05
Atrazine (ATR)	100	33
Isoproturon (IPU)	120	65
Diuron (DIU)	480	36,4

Tableau 2.1. Produits phytosanitaires utilisés pour les simulations de ruissellement.

Dès que l'équilibre hydraulique est atteint, la simulation se poursuit avec la solution de produits phytosanitaires pendant une durée variable (de une à une heure trente) puis avec la solution de bleu de méthylène pendant la même durée. Le débit amont est régulé par une vanne à

l'aval de chaque pompe, et mesuré à l'aide du canal prévu à cet effet et d'un compteur d'eau. La régularité de ce débit est par ailleurs contrôlé par des mesures régulières au seau, le volume recueilli étant mesuré à l'aide d'une éprouvette graduée. A la sortie du dispositif, le débit est également mesuré par volumétrie.

Pendant la durée de l'expérience avec les produits phytosanitaires, des échantillons sont prélevés à l'amont (dans le canal de mesure de débit) et à l'aval dans des flacons en PET (polyéthylène téréphtalate) à pas de temps réguliers. Ils sont ensuite stockés au congélateur en vue de leur analyse au laboratoire des micropolluants du Cemagref.

L'adjonction concomitante de chlorure de potassium dans les solutions de produits phytosanitaires permet de mesurer l'effet de la dilution dans l'abattement des concentrations en produits phytosanitaires, observé à l'aval du dispositif de simulation. Cette méthode s'appuie sur deux hypothèses globalement vérifiées : la non fixation du KCl sur la bande enherbée et sa migration selon la même cinétique que l'eau.

Différentes séries d'expériences ont été réalisées en période estivale et hivernale, à chaque fois en utilisant une solution de produits phytosanitaires puis de bleu de méthylène. Le Tableau 2.2. précise les ordres de grandeur des principaux paramètres testés lors de ces expériences :

Expérience	Date	St. Hyd.	Qe (m ³ /h)	Durée manip.	Concentr. Pr. Phyto.	Concentr. KCl
Exp A	Juillet 99	o	0.35	1 H 30	DFF : 20 µg/l ATR. : 100 µg/l	
Exp B	Juillet 99	o	0.6	1 H	DFF : 20 µg/l ATR. : 100 µg/l IPU : 100 µg/l	100 mg/l
Exp C	Février 00	o	0.35	2H30	DFF : 20 µg/l ATR. : 100 µg/l IPU : 100 µg/l	
Exp D	Février 00	n	0.6	2H30	DIU : 100 µg/l	

Qe : débit objectif imposé à l'entrée du système - Atr. : atrazine - IPU : isoproturon - DFF : diflufenicanil. St. Hyd. : o : avec phase préalable de stabilisation hydraulique, n : sans phase préalable de stabilisation hydraulique

Tableau 2.2 : Ordres de grandeur des principaux paramètres des expériences de simulation de ruissellement

L'utilisation du bleu de méthylène est un complément intéressant à la simulation avec une solution de produits phytosanitaires. En effet, ce produit est connu pour s'adsorber très facilement sur la matière organique morte. L'hypothèse que nous formulons à son sujet est qu'il peut se comporter comme un produit phytosanitaire à fort pouvoir adsorbant, c'est ce que nous souhaitons

vérifier. A défaut de mettre en évidence une relation claire et chiffrable entre le comportement du bleu de méthylène et de certains produits phytosanitaires, ce traceur coloré peut nous apporter des informations très précieuses sur d'éventuels circuits préférentiels de l'eau sur la bande enherbée voire dans la proche subsurface. Après chaque manipulation, il est possible en effet de procéder à une forme de " dissection " de la bande enherbée pour repérer les colorations bleues, indicateurs des " chemins " empruntés par l'eau de ruissellement ou d'écoulement hypodermique (Gril *et al.*, 1994).

2.2.3. Analyses

Chlorures

La présence des ions chlorure dans les échantillons recueillis à l'aval du dispositif de simulation de ruissellement est repérée par deux techniques :

- sur le terrain grâce au suivi de la conductivité,
- au laboratoire par la recherche des ions chlorures par potentiométrie.

La *figure 2.2* illustre l'excellente corrélation entre les valeurs de la conductivité mesurée sur le terrain et la teneur en ions chlorures des échantillons analysés au laboratoire du Cemagref.

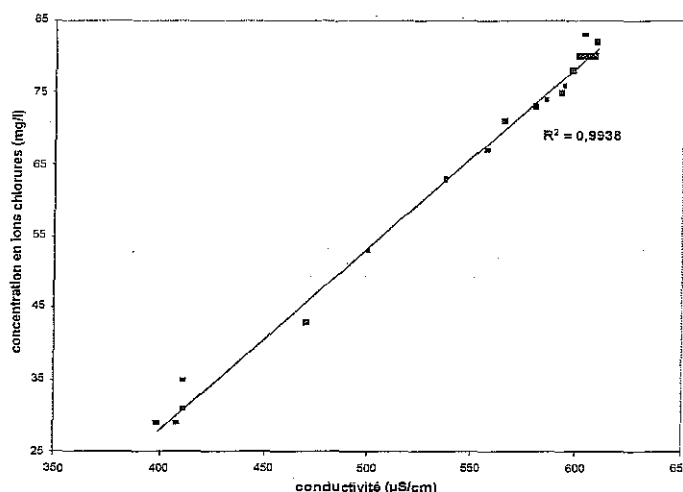


Figure 2.2 : Relation entre la valeur de conductivité mesurée sur le terrain et la teneur en ions chlorures analysés au laboratoire (expériences A et B)

Produits phytosanitaires

La méthode développée pour les analyses des échantillons d'eau et de sol s'organise en trois étapes (Garon-Boucher, 1998) :

- extraction des résidus de produits phytosanitaires de la matrice concernée,
- purification de l'extrait,
- analyse instrumentale : Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) ou Chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP).

Le diflufenicanil est un composé fluoré, facilement détectable par CPG. L'isoproturon et le diuron sont dosés par CLHP. L'atrazine peut être analysée par les deux techniques, mais la CLHP est celle qui est pratiquée (Garon-Boucher, 1998).

2.2.4. Bilans et calculs des flux de produits phytosanitaires

Nous définissons comme suit les termes intervenant dans le bilan entrée-sortie lors des simulations de ruissellement :

- Q_e le débit d'entrée dans le système (débit "amont") fixé constant
- $Q_s(t)$ le débit en sortie de système (débit "aval")
- C_e la concentration (fixe) en un certain soluté (chlorure ou produit phytosanitaire) à l'entrée du système
- $C_s(t)$ la concentration en un certain soluté (chlorure ou produit phytosanitaire) à la sortie du système

On considère en outre les instants suivants :

- t_0 l'instant où on commence à verser la solution de produits phytosanitaires à l'amont
- t_1 l'instant où on commence à voir apparaître un débit à l'aval du dispositif
- t_2 l'instant où on arrête l'écoulement de la solution à l'amont
- t_3 l'instant où le débit à l'aval devient nul

Pour toutes nos expériences, nous avons fait l'approximation $t_2 = t_3$ car lors de nos expériences, l'écoulement aval cesse 2 ou 3 minutes après l'arrêt de l'injection en amont. De plus, en cas de stabilisation hydraulique préalable, on a évidemment $t_0 = t_1$. Nous avons mené les calculs avec la même durée de simulation pour les quatre expériences (pour en faciliter la comparaison), à savoir : $t_0 = 0$ min; $t_1 = 12$ min (pour l'expérience D uniquement) et $t_2 = 90$ min

Sur un intervalle de temps dt , on peut écrire la relation suivante :

$$Q_e \cdot C_e \cdot dt = Q_s(t) \cdot C_s(t) \cdot dt + (C_e - C_s(t)) \cdot Q_s(t) \cdot dt + C_e \cdot (Q_e - Q_s(t)) \cdot dt$$

Cette relation est en fait un "bilan instantané" pour un soluté donné lors de sa traversée du dispositif. Pour les trois expériences avec stabilisation hydraulique, nous écrivons $Q_s(t) = Q_s$. Nous faisons également l'approximation d'appliquer cette relation à l'expérience sans stabilisation hydraulique, en raison de sa durée importante. En intégrant la relation précédente sur l'ensemble de la durée de la simulation, on a donc :

$$\int_{t_0}^{t_2} Q_e \cdot C_e dt = \int_{t_0}^{t_2} Q_s \cdot C_s(t) dt + \int_{t_0}^{t_2} (C_e - C_s(t)) \cdot Q_s \cdot dt + \int_{t_0}^{t_2} C_e \cdot (Q_e - Q_s) \cdot dt$$

Analysons un par un, les termes de cette relation :

$$\int_{t_0}^{t_3} Q_e \cdot C_e dt = \int_{t_0}^{t_2} Q_e \cdot C_e \cdot dt = Q_e \cdot C_e \cdot (t_2 - t_0)$$

Représente la quantité de produits phytosanitaires pénétrant dans la bande à l'amont, au cours de la simulation.

$$\int_{t_0}^{t_3} Q_s \cdot C_s(t) dt = Q_s \int_{t_0}^{t_2} C_s(t) dt$$

Ce terme représente la quantité de soluté qui a quitté le dispositif par le ruissellement et est récupéré à l'aval à la sortie du collecteur. Il correspond à la quantité de produits non dissipée par la bande enherbée. De là nous déduisons que les deux termes restants de la relation générale représentent la quantité de soluté disparaissant du ruissellement lors du passage à travers la bande enherbée. On arrive aux expressions suivantes :

$$A = \int_{t_0}^{t_2} (C_e - C_s(t)) \cdot Q_s \cdot dt = Q_s \int_{t_1}^{t_2} (C_e - C_s(t)) \cdot dt$$

$$B = \int_{t_0}^{t_2} C_e \cdot (Q_e - Q_s) \cdot dt = C_e \cdot (Q_e - Q_s) \cdot (t_2 - t_0)$$

Le terme A correspond à la quantité de soluté disparaissant du ruissellement du fait de sa rétention à la surface du dispositif enherbé (du moins lorsque le régime permanent est établi). Le terme B correspond à la quantité quittant le flux superficiel et qui s'infiltre à travers le sol enherbé. Ce terme du bilan est attribué à plusieurs processus sans qu'il soit possible d'en apprécier la part relative. En effet, une part de cette quantité est probablement retenue par le sol, une autre étant transférée vers les couches profondes de sol via l'infiltration, une autre encore pouvant être mobilisée via des écoulements hypodermiques latéraux.

2.3. Résultats et discussion

2.3.1. Mesures de débits et infiltration au travers du dispositif enherbé

Globalement, durant toutes les expériences, nous parvenons à maintenir un débit amont assez constant proche du débit recherché. Les débits " aval " mesurés par volumétrie se révèlent ainsi assez stables au cours du temps et très proches des valeurs moyennes indiquées dans le Tableau 2.3.

Date	Débit amont moyen		Débit aval moyen		Débit d'infiltr. moyen	
	en m ³ /h	éq. mm/h	en m ³ /h	éq. mm/h	en m ³ /h	éq. mm/h
Juillet 1999	A : 0.38	127	0.027	9	0.35	117
	B : 0.55	183	0.18	60	0.37	123
Décembre 2000	C : 0.36	120	0.11	37	0.25	83
	D : 0.55	183	0.25	83	0.30	100

éq. mm/h : équivalent en mm/h (pour une bande de 3 m²)

Tableau 2.3 : Débits moyens mesurés lors des expériences de simulation de ruissellement

On peut ainsi conclure que la bande enherbée a infiltré une très grande part du ruissellement : à hauteur de 0.37 m³/h pour la première expérience et 0.35 m³/h pour la seconde

En hiver, la capacité d'infiltration des dispositifs enherbés est donc un peu moindre qu'en été (malgré les épisodes pluvieux qui précèdent nos expériences de février 2000). Néanmoins, les débits infiltrés, ramenés à la surface étudiée (3 m²) aboutissent à des capacités d'infiltration de l'ordre de 100 mm/h ce qui est considérable.

Ces résultats confortent les conclusions de Patty en 1997 qui avait mis en évidence le rôle fondamental de l'infiltration dans la dissipation des produits phytosanitaires à travers un dispositif enherbé.

2.3.2. Comportement des ions chlorures

Les figures 2.3, 2.4, 2.5 et 2.6 permettent de suivre l'évolution des concentrations en ions chlorure dans les échantillons recueillis à l'aval du dispositif en fonction du temps, au cours des quatre expériences réalisées. On observe que les rapports des concentrations " aval " sur les concentrations " amont " au même instant tendent assez rapidement vers 1. Sachant qu'un processus de rétention se serait traduit par un abattement des concentrations, ces courbes confirment donc bien que les ions chlorure ne sont pas retenus en surface du dispositif enherbé.

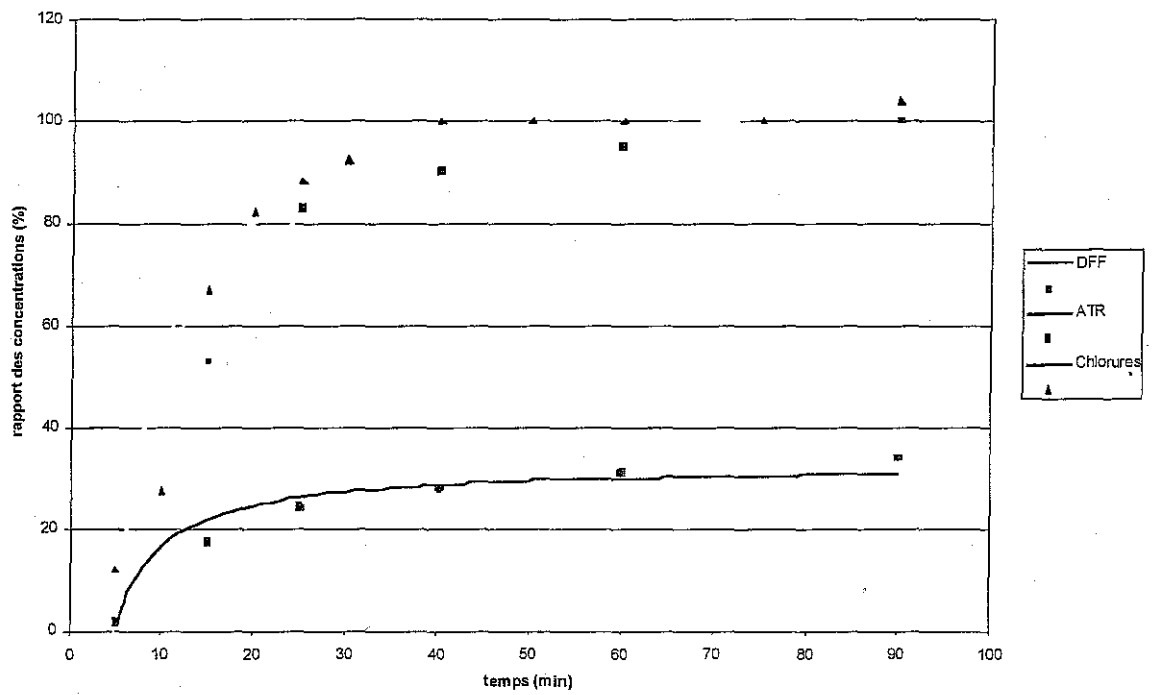


Figure 2.3 : Evolution du rapport des concentrations aval/amont des différentes molécules au cours de l'expérience A

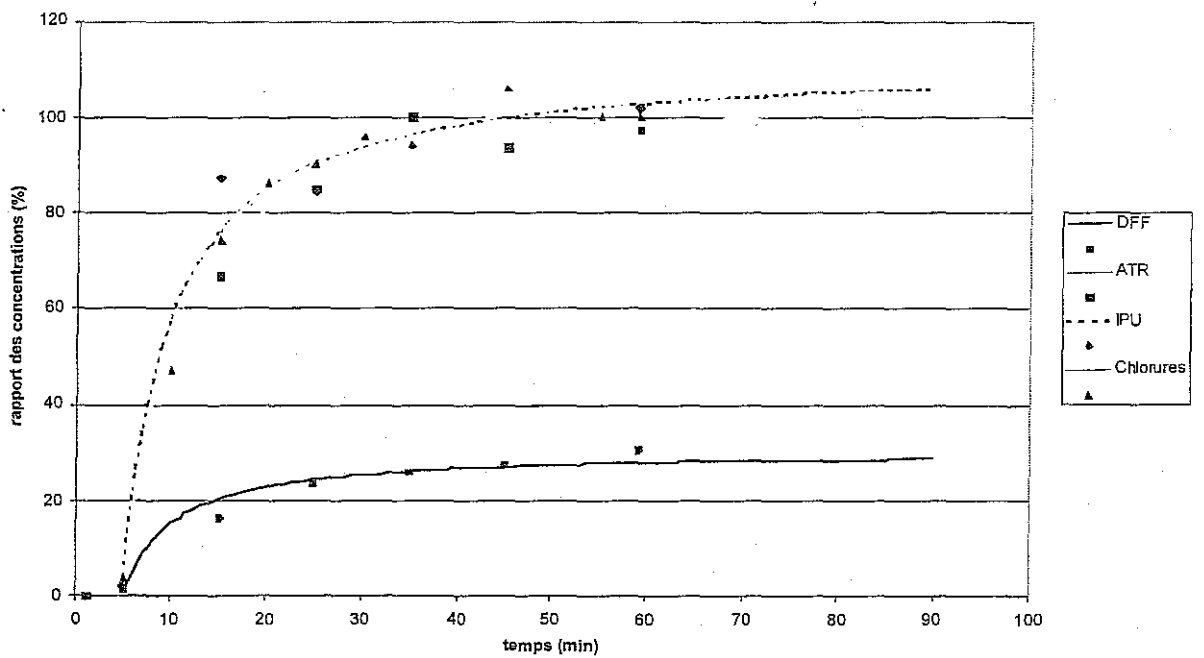


Figure 2.4 : Evolution du rapport des concentrations aval/amont des différentes molécules au cours de l'expérience B

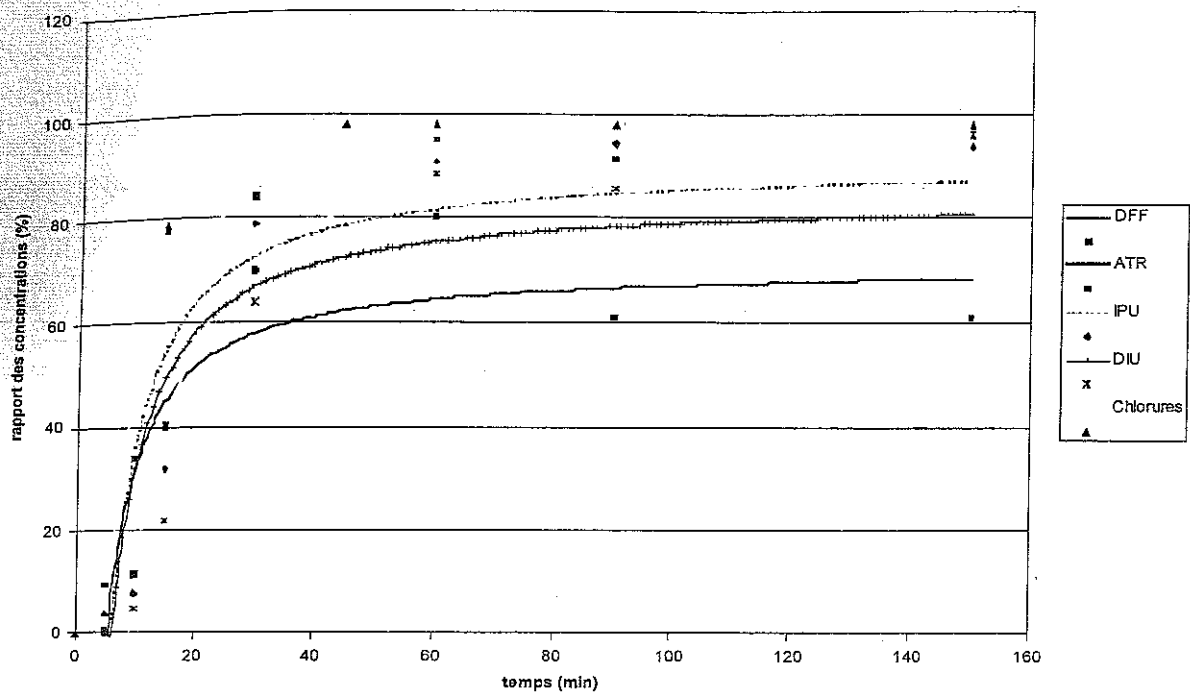


Figure 2.5 : Evolution du rapport des concentrations aval/amont des différentes molécules au cours de l'expérience C

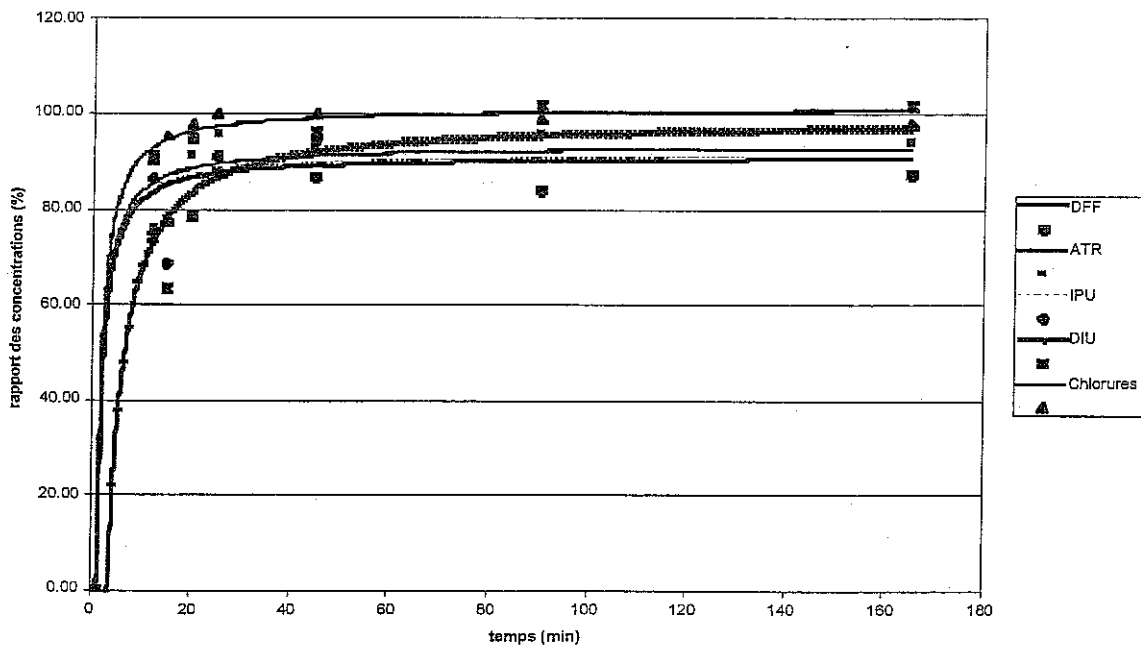


Figure 2.6 : Evolution du rapport des concentrations aval/amont des différentes molécules au cours de l'expérience D

2.3.3. Comportement des produits phytosanitaires

2.3.3.1. Evolution des concentrations dans l'eau de ruissellement

A partir des résultats d'analyse, nous calculons, à chaque pas de temps, le rapport, exprimé en pourcentage, de la concentration " aval " sur la concentration " amont " et ceci pour les quatre produits phytosanitaires utilisés. Les *figures 2.3, 2.4, 2.5 et 2.6* retracent l'évolution de ces rapports en fonction du temps. Les courbes tracées semblent toutes tendre vers une asymptote.

Pour les expériences A et B, deux types de comportement différents semblent être mis en évidence : pour l'atrazine et l'isoproturon, la concentration " aval " tend vers la concentration de la solution injectée à l'amont, rejoignant ainsi le comportement des ions chlorures. A l'inverse, la concentration en diflufénicanil, après traversée de la bande enherbée, se stabilise autour d'une valeur trois fois moins élevée que la concentration de la solution d'entrée. Ainsi, si les deux premiers produits semblent faiblement retenus par le dispositif enherbé, en revanche, le troisième semble être adsorbé d'une façon remarquable et durable, tout du moins pendant le temps de nos expériences.

Cette observation semble devoir être rattachée aux propriétés physico-chimiques des produits testés et en particulier au facteur K_{oc} . Ce dernier, particulièrement élevé pour le diflufénicanil, expliquerait pourquoi cette molécule fait l'objet d'une adsorption beaucoup plus élevée que les deux autres molécules à K_{oc} relativement faibles et à solubilités plutôt élevées.

Ce résultat est intéressant car il va à l'encontre des hypothèses formulées jusqu'alors (Patty, 1997) qui tablaient sur une capacité d'adsorption des dispositifs enherbés élevée quelles que soient les molécules. Nos résultats sont-ils alors incohérents avec ceux de Patty ? Pas nécessairement. Cet auteur a comparé le devenir de produits phytosanitaires entre une parcelle entièrement cultivée (témoin) et une parcelle à l'aval de laquelle se situait une zone enherbée (parcelle protégée). Suite à un événement pluvieux, il a été observé que la parcelle protégée commençait à ruisseler nettement plus tard que la parcelle témoin. Parallèlement, il a mis en évidence une dissipation de produits phytosanitaires à la sortie de cette même parcelle protégée qu'il a attribuée à de l'adsorption. Nous pensons que les " premières " eaux de ruissellement étaient très concentrées en produits phytosanitaires et que cette concentration a diminué rapidement au cours du temps. Par conséquent la dissipation observée ne provenait pas majoritairement de l'adsorption de surface. En réalité, pendant que les eaux les plus concentrées en produits phytosanitaires ruisselaient à la sortie du témoin, elles s'infiltraient dans la zone tampon de la parcelle protégée, d'où la dissipation observée.

Le raisonnement que nous avons fait pour interpréter nos résultats d'analyse pourrait sembler négliger les différences de comportement des molécules en matière de diffusion à travers le dispositif enherbé expérimental. En effet, si le diflufénicanil est effectivement retenu à la surface du dispositif, les courbes retraçant l'évolution de sa concentration au cours du temps auraient dû mettre en évidence un effet chromatographique. Or, l'examen de nos graphiques rend difficile l'observation d'un tel phénomène. Nous pensons qu'il n'est pas visible car une partie du flux traversant le dispositif enherbé ne subit pas cet effet à cause d'un contact insuffisamment intime avec la surface riche en matière organique. Ce processus est donc négligeable a fortiori si nous raisonnons sur la globalité d'une expérience durant une heure et plus avec une solution amont dont la concentration reste la même au cours du temps.

Revenons sur les graphiques concernant les expériences A et B. Il est intéressant d'observer que le diflufénicanil est retenu à hauteur d'environ 70 % dans les deux cas alors même que le débit amont fixé pour l'expérience B est de 70 % supérieur à celui de l'expérience A. La bande enherbée se comporte donc comme ayant un pouvoir d'abattement (fixe) de la concentration en pesticide.

Les graphiques concernant les expériences C et D confirment que les produits phytosanitaires les plus solubles ne sont pas retenus à la surface du dispositif enherbé. En revanche, ils nous surprennent concernant la rétention du diflufénicanil. En effet, ce produit semble avoir été retenu à hauteur de 25 % lors de l'expérience C et d'à peine 10 % lors de l'expérience D.

Il est vrai qu'à mêmes débits amonts, les lames d'eau traversant le système sont plus conséquentes en hiver qu'en été, la capacité d'infiltration de la bande à cette période étant moins élevée. Néanmoins, en juillet 99, l'augmentation de cette même lame d'eau entre l'expérience B et l'expérience A (en augmentant le débit amont) ne modifie pas le taux de rétention du diflufénicanil. En hiver, non seulement l'expérience C (dont les paramètres sont les plus proches de ceux de l'expérience B) révèle un effondrement de la capacité de rétention de la bande mais l'augmentation du débit amont au cours de l'expérience D fait à nouveau chuter ce pouvoir.

Lors des expériences C et D, nous avons en outre testé le comportement du diuron. L'expérience C semble mettre en évidence une légère rétention du diuron cependant moindre que celle du diflufénicanil. Nous confirmons ici le lien étroit entre la rétention de surface et le facteur K_{oc} .

Utilisation du Bleu de Méthylène

Les courbes d'évolution de la concentration en Bleu de Méthylène montrent qu'il ne se comporte pas qualitativement de la même façon que les produits phytosanitaires. En effet, le rapport des concentrations " aval " sur les concentrations " amont " ramené aux concentrations en chlorures semble augmenter légèrement au cours du temps (*figure 2.7*). En d'autres termes, la capacité de rétention du bleu de méthylène sur la bande herbeuse ne se maintient pas constante au

cours du temps contrairement à ce qui a été observé pour les trois produits phytosanitaires testés (du moins sur la durée maximale de une heure trente minutes de nos expériences). Aussi, nous voyons là les limites de l'utilisation du bleu de méthylène pour tenter d'extrapoler son comportement à celui des produits phytosanitaires. En effet, pour pouvoir doser par colorimétrie le bleu de méthylène résiduel à la sortie de notre dispositif expérimental, nous avons dû utiliser des concentrations très élevées dans la solution injectée à l'amont, 1000 à 8000 fois plus élevée que celle des produits phytosanitaires. L'injection d'une solution de bleu de méthylène à une telle concentration semble ainsi engendrer un phénomène de saturation au sein de la bande. Or, ce phénomène n'a pas été observé dans le cas des produits phytosanitaires. Le bleu de méthylène garde donc son intérêt dans le repérage des voies de circulation de l'eau, mais il ne faut pas attendre davantage de ce marqueur.

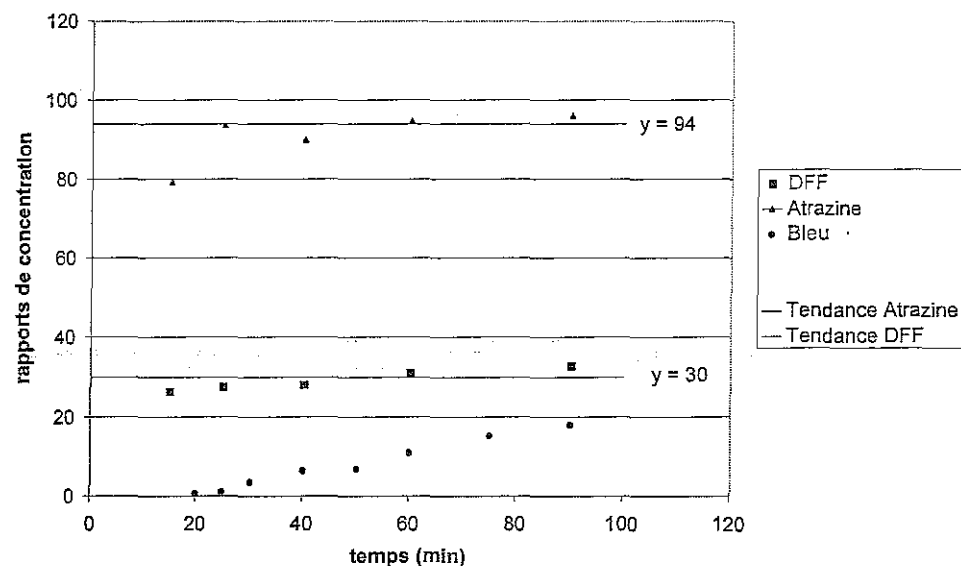


Figure 2.7 : Evolution du rapport des concentrations aval/amont du Bleu de Méthylène/chlorure par comparaison rapport à celles des es différentes molécules au cours de l'expérience A

2.3.3.2. Evolution des quantités de produits phytosanitaires retenus

Les figures 2.8, 2.9, 2.10 et 2.11 ont été élaborées pour proposer une répartition de la quantité totale de produit phytosanitaire entrée dans le système.

testés
 i, nous
 er son
 étrie le
 ser des
 ée que
 e telle
 Or, ce
 hylène
 ut pas

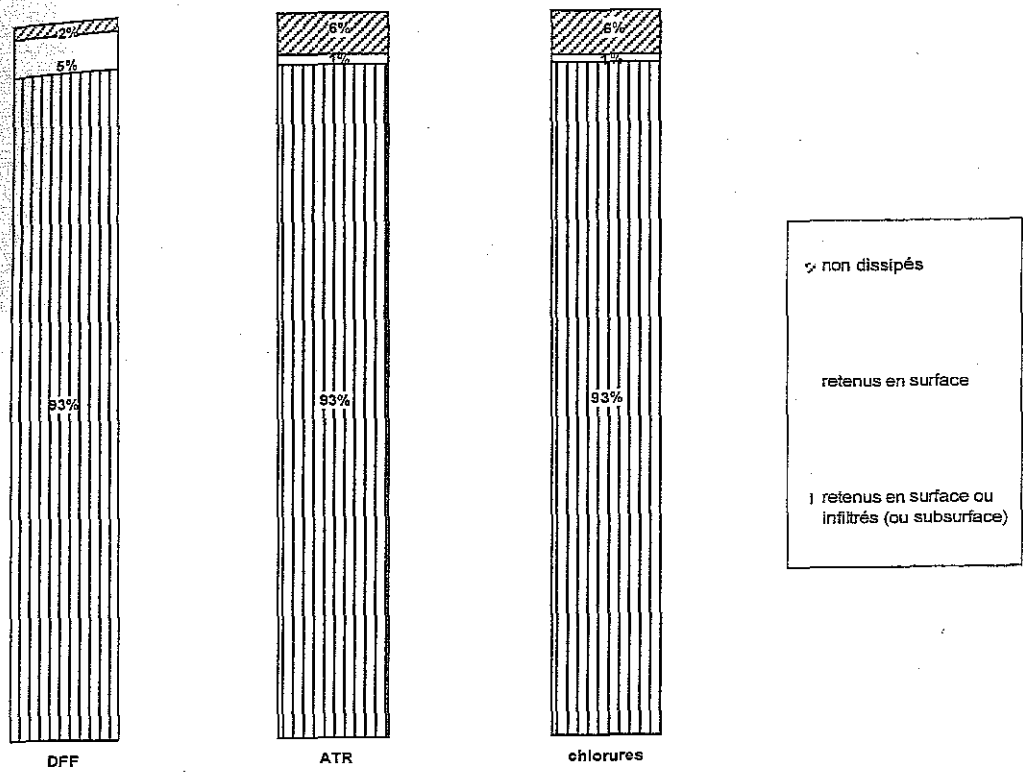


Figure 2.8 : Répartition de la quantité totale de produits phytosanitaires entrée dans le système pour l'expérience A.

e

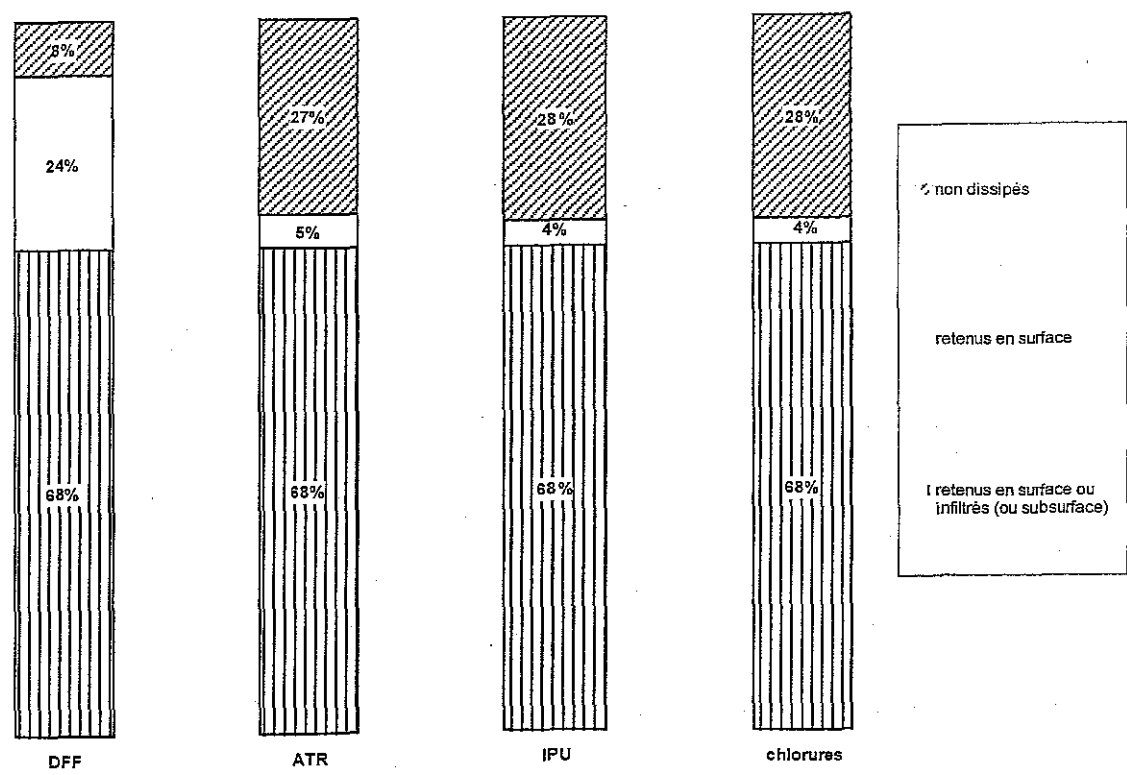


Figure 2.9 : Répartition de la quantité totale de produits phytosanitaires entrée dans le système pour l'expérience B.

de la

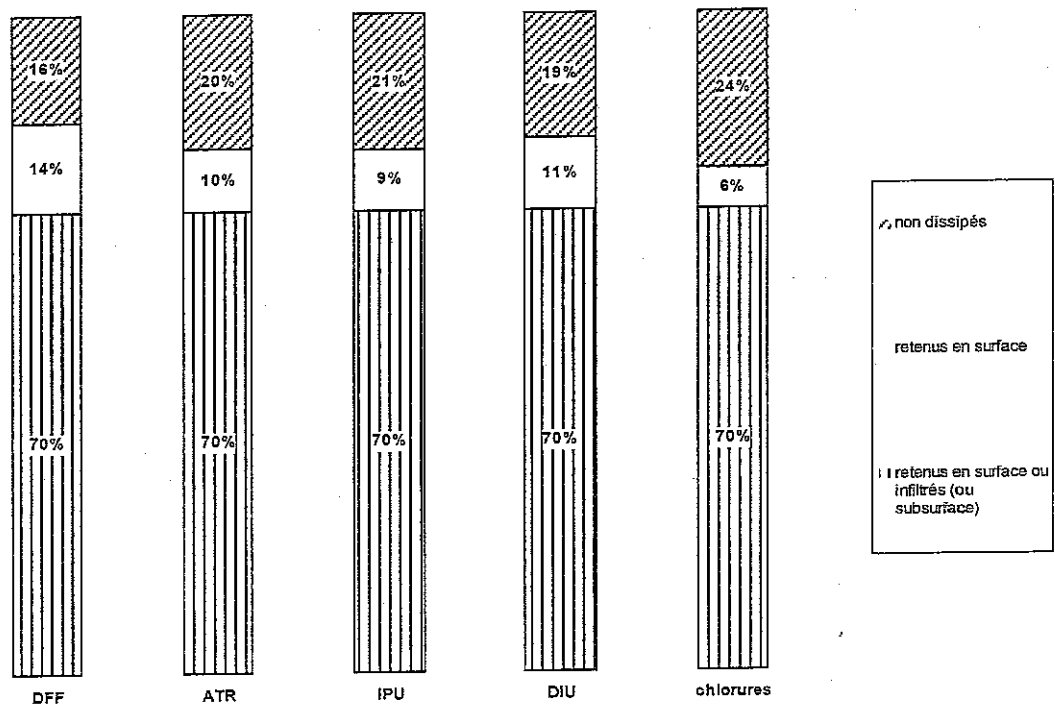


Figure 2.10 : Répartition de la quantité totale de produits phytosanitaires entrée dans le système pour l'expérience C.

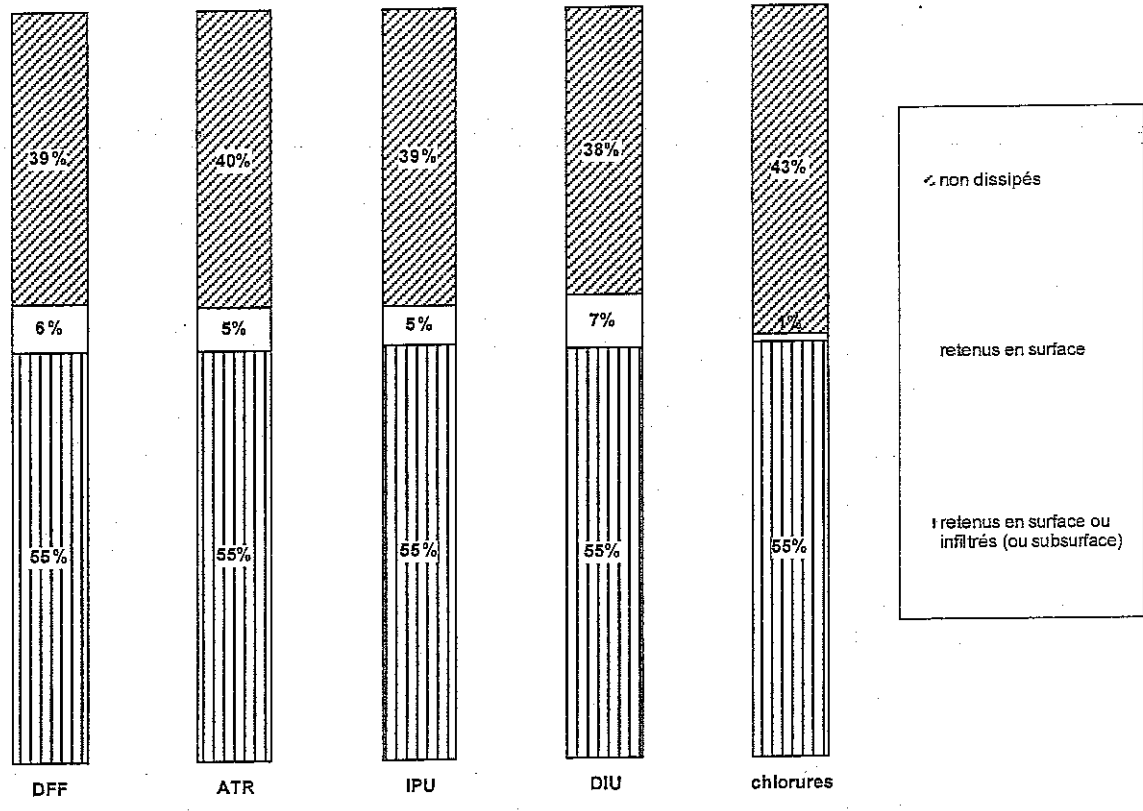


Figure 2.11 : Répartition de la quantité totale de produits phytosanitaires entrée dans le système pour l'expérience D

L'examen de ces diagrammes peut nous faire croire à première vue qu'une certaine part (certes faible) de chlorures serait retenue. En fait, il n'en est rien. L'origine de ce biais se trouve dans le calcul du bilan : nous n'avons en effet pas tenu compte de la quantité de chlorures restant dans la bande enherbée à la fin de la simulation, qui n'est ni adsorbée, ni infiltrée, mais contenue dans l'eau restant à ce niveau du sol. Cette quantité correspond à la masse de chlorures qui n'est pas "arrivée" au bout du dispositif quand le débit amont a été arrêté. Un rapide calcul de celle-ci et son intégration au bilan total nous montrent que la quantité de chlorures retenus est quasiment nulle, confirmant ainsi l'hypothèse prise au départ.

La difficulté d'interpréter ces histogrammes réside dans l'impossibilité de connaître le devenir exact du terme appelé "apparemment infiltré". Néanmoins, examinons de près les résultats concernant le diflufénicanil.

Comme nous l'avons déjà souligné, en été, en augmentant le débit dans l'expérience B nous n'avons pas modifié le taux de rétention en terme de concentration et avons ainsi augmenté d'autant la quantité totale de produit retenu en surface en passant de 7 % dans l'expérience A à 24 % dans la B. En hiver, l'augmentation de débit a été associée à une moindre rétention du diflufénicanil en terme de concentration mais aussi légèrement en terme de quantité totale.

Schématiquement, en été la bande s'est comportée comme ayant une capacité à abattre la concentration en produits alors qu'en hiver, elle aurait eu le pouvoir de retenir une quantité donnée de produits.

Nous savons que la matière organique joue un rôle important dans la rétention des produits phytosanitaires. Aussi nous pouvons formuler quelques hypothèses pour expliquer ce constat : En hiver, la pluie et les eaux de ruissellement pourraient entraîner une partie de la matière organique de surface, diminuant ainsi la surface potentielle d'adsorption. Ces mêmes eaux pourraient également favoriser la formation de circuits préférentiels alors qu'en été, l'enchevêtrement des racines, jeunes feuilles mortes et microorganismes en pleine activité favoriseraient l'intimité du contact entre le flux ruisselant et les sites potentiels d'adsorption. Par ailleurs, il est possible aussi que la matière organique en hiver subisse une évolution qui lui confère une moindre capacité d'échanges avec les produits phytosanitaires.

2.3.3.2. Recherche des produits phytosanitaires dans le sol

Le *tableau 2.3* rassemble les résultats d'analyse de sol que nous avons effectué uniquement suite à l'expérience C de Février 2000. Des traces de produit phytosanitaire sont retrouvées dans les 20 premiers centimètres de sol mais pas dans les prélèvements dans les horizons sous-jacents.

Profondeur (cm)	Diflufenicanil	Diuron	Isoproturon	Atrazine
0-20	8	9	6	6
20-30	<2	<2	<2	2
30-40	<2	<2	<2	<2

Tableau 2.3 : Résultats des analyses de sol (en $\mu\text{g}/\text{kg}$ de sol sec)

L'analyse des échantillons de sol n'en révèle aucune trace au-delà de 20 cm. Ce résultat est rassurant. Néanmoins, cela ne signifie pas que des produits ne se sont pas infiltrés en profondeur via des macropores échappant ainsi partiellement au pouvoir épurateur du sol.

2.4. Conclusion

Grâce à une bonne maîtrise des paramètres expérimentaux, les expériences de simulation de ruissellement ont permis d'évaluer précisément le rôle respectif joué par l'*infiltration* et la *rétenion* sur le substrat de la bande herbeuse.

Les résultats obtenus en conditions estivales et hivernales montrent le rôle prépondérant de l'*infiltration* dans la dissipation des produits phytosanitaires au sein de dispositifs enherbés. Les débits utilisés au cours des expérimentations correspondent à des débits élevés par rapport aux conditions naturelles (Patty, 1997). De même, la stabilisation des régimes d'écoulement recherché pour les simulations de ruissellement est rarement observé in situ où les épisodes de ruissellement correspondent à des régimes plus transitoires. Les conditions des simulations représentent donc des conditions limites qui maximisent les flux ruisselés. En conditions naturelles, la part infiltrée est donc à fortiori plus importante. Malgré cela, on constate par exemple pour l'expérience A, que le débit utilisé de $0.35 \text{ m}^3/\text{h}$ s'est presque complètement infiltré.

Au sujet de la *rétenion* des produits phytosanitaires à la surface du dispositif enherbé, les résultats obtenus sont particulièrement intéressants puisqu'ils vont à l'encontre de la plupart des hypothèses formulées jusqu'alors qui tablaient sur une rétenion à peu près équivalente entre les produits. Or, nous pouvons conclure qu'il n'en est rien. La capacité de fixation des molécules à la surface de la bande herbeuse est très variable en fonction des propriétés physico-chimiques des molécules. Les produits à faible K_{oc} comme l'atrazine ou l'isoproturon ne sont quasiment pas retenus à la surface du dispositif alors que ceux qui ont un fort pouvoir d'adsorption comme le diflufénicanil voient leur concentrations réduites de 70 % y compris pour des débits de ruissellement de l'ordre de $0.6 \text{ m}^3/\text{h}$.

L'ensemble de ces résultats permet donc de conclure que dans des secteurs où le sol est relativement filtrant et où la capacité d'infiltration demeure élevée, y compris en périodes hivernales, les dispositifs enherbés auraient un intérêt important quant à l'élimination des produits phytosanitaires transportés par ruissellement. Cependant, des questions restent posées sur le devenir exact du flux polluant qui s'infiltré et concernent majoritairement des produits faiblement retenus à la surface du sol. Différentes situations pédologiques et hydrologiques à risques peuvent donc se présenter pour des sols à capacité d'infiltration rapide via des écoulements préférentiels. Des résultats récents obtenus à l'INRA de Colmar (Delphin et Chapot, 2001) montrent lors d'un suivi de l'infiltration sous bande enherbée l'existence de transferts préférentiels d'atrazine et de déséthylatrazine en conditions naturelles. Selon les années climatiques, ces auteurs montrent que la migration de ces molécules peut atteindre les 60 premiers centimètres du sol enherbé et que l'atténuation des concentrations recueillies à 60 cm par rapport aux concentrations des eaux de ruissellement varie de 60 à 95%.

Dans des contextes pédologiques où l'infiltration n'est pas possible (ou pas souhaitable s'il y a un risque de contamination d'une nappe superficielle ou d'un écoulement hypodermique important), l'intérêt des dispositifs enherbés devient beaucoup plus discutable. Si les produits utilisés majoritairement dans les secteurs considérés (et dont on risque de trouver des résidus dans les eaux de ruissellement) ont des caractéristiques physico-chimiques qui se rapprochent de celles du diflufénicanil, nous pouvons alors compter sur le pouvoir de fixation de ces produits et préconiser l'installation de dispositifs enherbés. A contrario, si les molécules utilisées le plus fréquemment sont plutôt solubles, tout laisse penser que les bandes enherbées n'auront qu'un intérêt très limité.

Ces considérations amènent ainsi un certain nombre de questions :

- Que devient l'eau qui s'est infiltrée au travers de la bande herbeuse, continue-t-elle un chemin vertical optimisant ainsi ses chances d'être épurée durant la traversée des différents horizons pédologiques, ou bien emprunte-t-elle une voie hypodermique qui favoriserait un écoulement rapide ?

- Quelle est la cinétique d'adsorption et de désorption des produits à la surface du dispositif ? Qu'adviennent-ils ? Quels sont les composants du dispositif qui sont responsables de la fixation ? D'autres types de zones-tampon pourraient-ils jouer le même rôle ?

- Qu'en est-il du comportement des molécules à K_{oc} « intermédiaire » entre celui du diflufénicanil et celui de l'isoproturon ou de l'atrazine ?

- Dans quelles limites peut-on transposer et extrapoler les résultats obtenus à d'autres situations ?

La suite logique est donc de poursuivre des études in situ visant en priorité à mettre en évidence des écoulements horizontaux de subsurface ou des phénomènes d'infiltration rapide via la macroporosité qui pourraient entraîner la contamination d'une nappe peu protégée. Un suivi des

solutions infiltrées au cours d'expériences de simulation est prévu dans la continuité de ce programme. Ces nouvelles expériences de terrain doivent s'étendre à d'autres situations pédoclimatiques : dispositifs enherbés dans des zones plus humides ou espaces forestiers, puisque dans ce présent programme seul un site a été étudié en simulation de ruissellement.

Parallèlement, des travaux plus fins de laboratoires portant sur les mécanismes de rétention et de dégradation, sur le transport et la dissipation en colonnes de sol doivent apporter des éléments complémentaires sur les risques de contamination par transfert vertical, les risques d'accumulation ou de relargage des résidus retenus dans les sols enherbés. C'est ce qui est présenté dans la partie suivante.

de ce
uations
puisque

étention
ter des
risques
présenté

Rétention des produits phytosanitaires dans les sols des dispositifs tampon

**Cas de l'isoproturon et du DFF - Sites de la Jaillère, Bignan et Vaux en Vermandois -
Zone enherbées et boisées**

**INRA/INA-PG
UNITE ENVIRONNEMENT ET GRANDES CULTURES**

**E. Barriuso, P. Benoit (Coord.) , Y. Coquet, V. Etievant,
C. Labat, I. Madrigal, V.Pot, P. Vachier**

3.1. Objectifs

Cette partie concerne la caractérisation des différents processus impliqués dans la dissipation des pesticides interceptés et en particulier la part due à la rétention et la part due à la dégradation. Une autre question concerne l'évolution des produits piégés et les possibilités d'accumulation et/ou de libération différée. L'ensemble des résultats disponibles (peu nombreux et partiels) indique que l'augmentation et le changement de la nature de la matière organique du sol en liaison avec le développement de la couverture herbacée est un facteur déterminant de cette évolution. Ceci intervient directement sur la rétention des polluants, ou indirectement sur leur dégradation par augmentation de l'activité microbiologique de la rhizosphère. La dynamique de la matière organique sous couvert herbacé influence aussi les propriétés physiques des couches de surface : en favorisant la formation d'agrégats stables et en augmentant la macroporosité.

Dans un premier temps, nous avons abordé la caractérisation des propriétés de rétention de l'isoproturon et du diflufénicanil dans les sols des dispositifs enherbés et boisés présents sur les trois sites de la Jaillière, Bignan et Vaux en les étudiant comparativement à celles des sols sous cultures (3.2.). Cette étude a débuté par la mise en oeuvre d'expérimentations classiques de laboratoire sur des échantillons de sols prélevés à différentes profondeurs, visant :

- à obtenir des paramètres caractéristiques des capacités et des cinétiques de rétention
- à caractériser la réversibilité à court terme de la rétention à travers l'étude de la désorption.

Ceci a été complété par l'étude de la rétention et de la mobilité de l'isoproturon dans des petites colonnes de sol dont la structure a été conservée (3.2.). Le choix des conditions de circulation des solutions infiltrées s'est appuyé sur les conditions d'infiltration observées in situ lors des simulations de ruissellement : faibles potentiels, conditions proches de la saturation. L'objectif de ce travail sur colonne était de mettre en évidence les effets de la structure du sol sur l'accessibilité des sites d'adsorption et d'accéder à des paramètres de la rétention des produits dans des conditions comparables à celles du terrain.

Une seconde étape a privilégié l'étude du rôle des matières organiques (nature et décomposition) présentes dans les horizons superficiels sur la rétention (3.3.). Ceci a impliqué un effort de caractérisation de ces matières organiques en liaison notamment avec leur localisation et leur distribution dans le profil (relation avec la structure, rôles respectifs du C d'origine racinaire et des débris végétaux présents dans la litière). Des techniques de fractionnement granulométrique ont été utilisées pour séparer les matières organiques particulaires (>50 μ m) du reste du sol. Une caractérisation de ces matières organiques du point de vue de leur composition chimique a été

réalisée : analyse élémentaire, et spectroscopie RMN du ^{13}C à l'état solide. Une caractérisation de leur degré de mouillabilité par la méthode de mesure d'angle de contact a été tentée afin d'obtenir des indicateurs de leur caractère plus ou moins hydrophobe. Enfin les propriétés de rétention de chaque fraction ont été caractérisées pour l'isoproturon, l'isopropylaniline et le diflufénicanil (3.4). L'isopropylaniline a été étudiée en tant que métabolite potentiel de l'isoproturon (Mudd *et al.*, 1983). Sa formation au cours de la dégradation de l'herbicide est évoquée dans la littérature dans les processus de stabilisation des résidus sous des formes non extractibles (Scheunert et Reuter, 2000).

3.2. Rétention des pesticides par les sols de dispositifs tampons

3.2.1. Matériels et méthodes

Cinétiques d'adsorption

Des solutions de ^{14}C -isoproturon, de ^{14}C -isopropylaniline et de ^{14}C -diflufénicanil sont préparées dans du chlorure de calcium (0.01M) aux concentrations de 0.24, de 0,45 et de 0,03 mg l^{-1} et avec des activités de 38, 2398 et 55 Bq ml^{-1} respectivement pour l'isoproturon, l'isopropylaniline et le diflufénicanil. Les échantillons de sol utilisés sont préalablement séchés à température ambiante pendant une semaine. L'humidité résiduelle est mesurée sur des aliquotes après séchage à l'étuve (105°C) pendant 24h. L'adsorption des herbicides est mesurée sur l'équivalent de 5 g de sol sec qui sont agités dans 10 ml de solution d'herbicide pendant 24 h à 20°C . Après centrifugation, le surnageant est récupéré et sa radioactivité est dosée par scintillation liquide (Kontron Betamatic V). Les quantités adsorbées (x/m , mg kg^{-1}) sont calculées par différence entre la concentration de la solution initiale et la concentration du surnageant (C_e , mg l^{-1}).

Selon ce procédé, des cinétiques d'adsorption sont obtenues en mesurant les concentrations en solution après différents temps de contact : 1, 3, 6, 24, 48 et 72 heures. Trois répétitions de chaque échantillon sont utilisées pour chaque cinétique.

Estimation de coefficients d'adsorption K_d

Le pseudo-équilibre qui traduit l'adsorption rapide des molécules sur le sol est décrit par un coefficient d'adsorption ponctuel K_d calculé à 24 h:

$$K_d = \frac{C_{\text{adsorbé}}}{C_{\text{solution}}} \text{ l kg}^{-1}$$

Pour l'isoproturon, les K_d estimés de cette façon sont comparés aux valeurs obtenues avec les isothermes d'adsorption. Pour l'isopropylaniline, seuls les sols de la Jaillière ont été considérés.

Isothermes d'adsorption et désorption

Pour l'isoproturon, ces données sont complétées par des isothermes d'adsorption et désorption sur l'ensemble des sols et des horizons. Les isothermes d'adsorption de l'isoproturon sont obtenues avec 4 concentrations variant entre 0,24 et 5,05 mg l⁻¹. Elles sont décrites classiquement par l'équation de Freundlich: $x/m = K_f C^n$, où K_f et n sont des coefficients empiriques liés respectivement à la capacité et à l'intensité de l'adsorption. Les isothermes de désorption sont obtenues à partir des mêmes échantillons en utilisant les concentrations à l'équilibre les plus élevées après adsorption.

Pour le diflufénicanil, une seule valeur de concentration 30 µg l⁻¹ est utilisée pour réaliser l'adsorption. L'adsorption et la désorption du diflufénicanil ont été uniquement étudiées sur les sols et les horizons de la Jaillière. Le surageant est remplacé par le même volume de solution de CaCl₂ et les suspensions sont agitées à nouveau pendant 24 h. Après nouvelle centrifugation, les concentrations d'isoproturon et de diflufénicanil sont déterminées comme précédemment ce qui permet de calculer les quantités d'herbicide désorbé. Cette procédure est reproduite 5 fois.

Rétention et mobilité de l'isoproturon dans des colonnes de sols

Des prélèvements ont été effectués dans des cylindres en plexiglas, d'un diamètre de 5,1 cm et d'une longueur de 14,5 cm chacun. Ils ont été réalisés de manière à conserver la structure du sol. Ils ont ensuite été stockés en chambre froide.

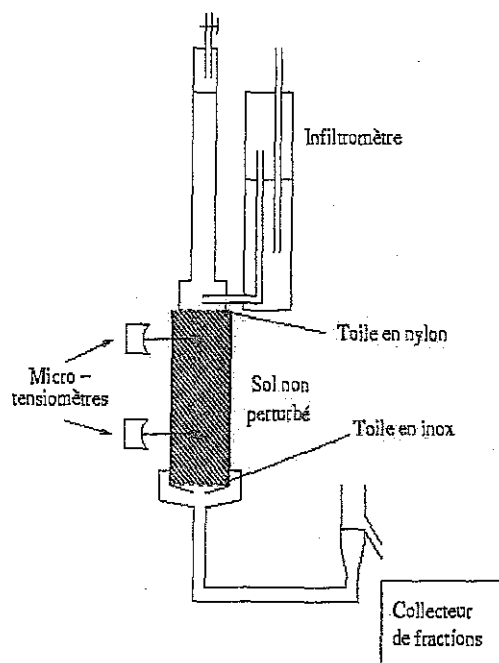


Figure 3.1. Dispositif expérimental pour l'infiltration sous succion sur petites colonnes de sol (5 diamètre x 15 cm hauteur).

Ces colonnes de sol sont utilisées dans des expérimentations d'infiltration en conditions de non-saturation. Le dispositif expérimental est constitué d'un infiltromètre permettant d'imposer une succion à la surface des colonnes et d'un exutoire imposant une succion à la base des colonnes (*figure 3.1*). Suivant le potentiel d'infiltration appliqué, différentes éluions de solution contenant du bromure (traceur de l'eau) et de l'isoproturon sont effectuées. Des micro-tensiomètres sont installés pour mesurer la pression de l'eau à l'intérieur de la colonne de sol. L'ensemble a été installé dans une chambre thermostatée à 15°C. Le maintien d'une température constante au cours des expérimentations d'infiltrations permet de limiter des perturbations du débit dues à la dilatation de l'air dans le sol.

En parallèle des infiltrations de Bleu Brillant ont servi à visualiser les voies d'infiltration sous les différentes succions imposées. L'utilisation d'un tel traceur nous a paru intéressante car contrairement à d'autre traceur coloré utilisé antérieurement comme le Bleu de Méthylène utilisé notamment in situ sur les dispositifs enherbés (Gril *et al.*, 1994 ; *Partie 2*), le Bleu Brillant FCF détient des propriétés de rétention très voisines de l'isoproturon (*Tableau 3.1*).

	K_{oc} (L/kg)	Ref.
<u>Bleu Brillant FCF</u>	44-216	Flury et Fluehler, 1995
<u>Isoproturon</u>	90-160	Tomlin, 1994 ; Madrigal <i>et al.</i> , 2002

Tableau 3.1. Coefficients de rétention du Beu FCF et de l'isoproturon.

3.2.2 Résultats et Discussion

A. Cinétiques d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption sur les différents horizons de sol montrent des allures distinctes pour les différentes molécules (*figure 3.2*). Les cinétiques d'adsorption du diflufénicanil présentent une phase d'équilibre atteint très rapidement dès les premières heures de contact. Pour l'isoproturon, l'adsorption est d'abord rapide, puis elle augmente d'une façon progressive et lente sans qu'un véritable équilibre soit atteint. La diffusion de l'isoproturon facilitée par sa plus grande solubilité dans l'eau est probablement à l'origine de l'absence d'équilibre observé (Jamet *et al.*, 1985; Gaillardon et Durr, 1995). Pour l'isopropylaniline, l'adsorption semble également rapide. Les différences de comportement dans les cinétiques d'adsorption des deux herbicides sont liées à leurs propriétés physico-chimiques contrastées. Nous avons néanmoins considéré un pseudo équilibre après 24 h de contact qui caractérise la phase d'adsorption rapide et qui peut être simplement décrit par le coefficient de partage K_d à 24 h.

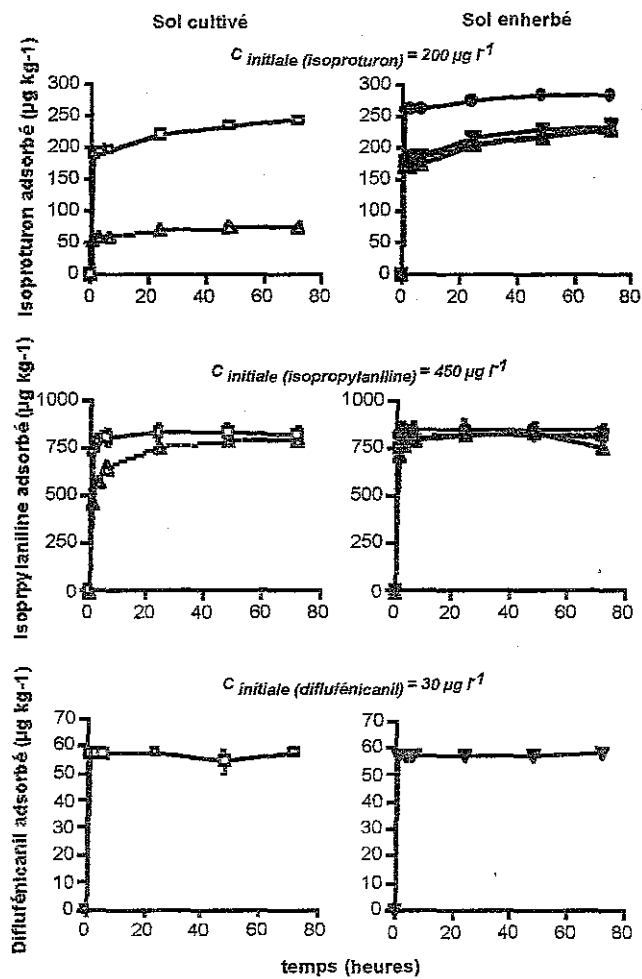


Figure 3.2. Cinétiques d'adsorption de l'isoproturon, de l'isopropylaniline et du diflufenicanil sur le sol cultivé (\square 0-30 cm ; \triangle 30-60 cm) et enherbé (\odot 0-2 cm; \blacksquare 2-13 cm; \blacktriangledown 13-30 cm; \blacktriangle 30-60 cm) de la Jaillière.

B. Capacités d'adsorption des différents sols et horizons

D'une façon générale, l'adsorption du diflufenicanil est beaucoup plus forte que celle de l'isoproturon avec des K_d 25 à 50 fois plus élevés selon les horizons et les sols (figure 3.3). Conforme aux données existantes concernant ces deux herbicides (Tomlin, 2000 ; Walker *et al.*, 1998), ce résultat reflète les différences importantes de leur caractère hydrophobe. Cette différence d'ordre de grandeur dans la rétention des deux herbicides est aussi en accord avec les observations in situ sur la rétention de ces deux molécules par le dispositif enherbé de la Jaillière (partie I). Par ailleurs, on observe une similitude entre les profils de K_d du diflufenicanil et de l'isoproturon. Pour les trois sites, la rétention des herbicides dans les horizons superficiels des sols enherbés est plus élevée que dans l'horizon travaillé des sols cultivés.

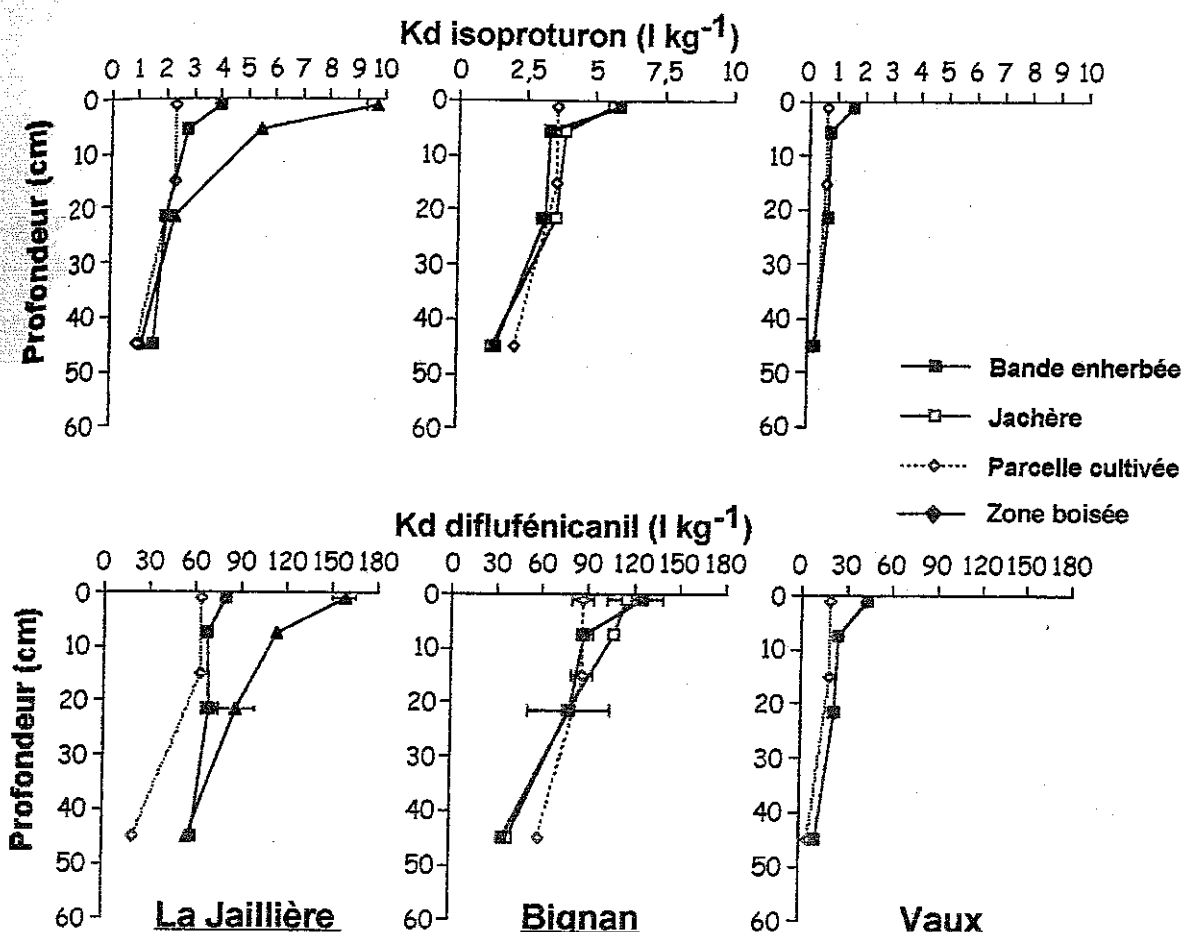


Figure 3.3. Profils des coefficients de rétention de l'isoproturon et du diflufenicanil

Pour les sols enherbés, la rétention est maximale dans les premiers 2 cm et décroît avec la profondeur corrélativement avec une baisse de la teneur en C dans le profil (figure 1.4). La diminution de la capacité d'adsorption est aussi observée dans le profil sous cultures mais de façon moins marquée (figure 3.3). Pour les horizons inférieurs (30-60 cm) les coefficients K_d sont généralement du même ordre de grandeur sous culture, sous enherbement et sous forêt. La comparaison entre sites pour des échantillons prélevés à une même profondeur, montre des capacités d'adsorption plus élevées à Bignan qu'à la Jaillière pour les parcelles cultivées comme pour les dispositifs enherbés. Pour Vaux, les capacités d'adsorption sont plus faibles qu'à la Jaillière (figure 3.3). A Bignan, les profils de K_d sous les deux types d'enherbement suggèrent un comportement très similaire sous la jachère prairie et la bande enherbée. Sous la jachère, on peut toutefois noter des K_d légèrement plus élevés dans l'horizon à forte densité racinaire (2-13 cm) qui pourrait être lié à une teneur en C un peu plus élevée (Partie 1).

L'abondance relative de la M.O. explique également les différences observées entre les 3 sites. Une forte corrélation est observée entre les différentes valeurs de K_d et la teneur en carbone organique des différents sols et horizons (figure 3.4).

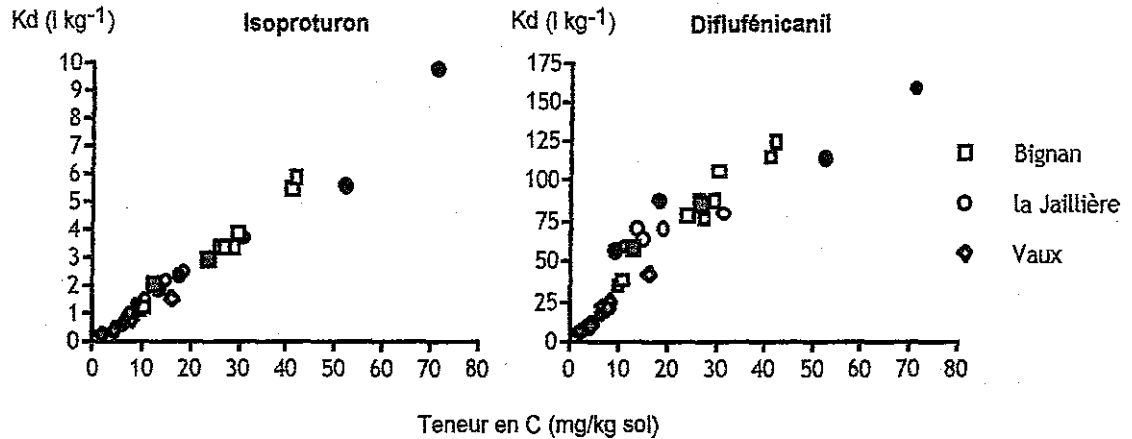


Figure 3.4. Relations K_d - teneurs en C des différents sols et horizons pour le diflufenicanil et l'isoproturon. Noir : boisé ; gris : cultivé ; blanc : enherbé.

Les valeurs de K_d observées pour l'isopropylaniline indiquent que ce produit de dégradation de l'isoproturon est retenu dans des proportions bien supérieures à la molécule parent. Pour l'isopropylaniline, la relation entre K_d et teneurs en C est beaucoup moins évidente (figure 3.5). Ceci est particulièrement marqué pour le profil boisé où le K_d ne diminue pas avec la profondeur. Cette différence dans l'influence de la matière organique suggère pour l'isopropylaniline des mécanismes d'interactions différents de l'isoproturon mais aussi du diflufenicanil

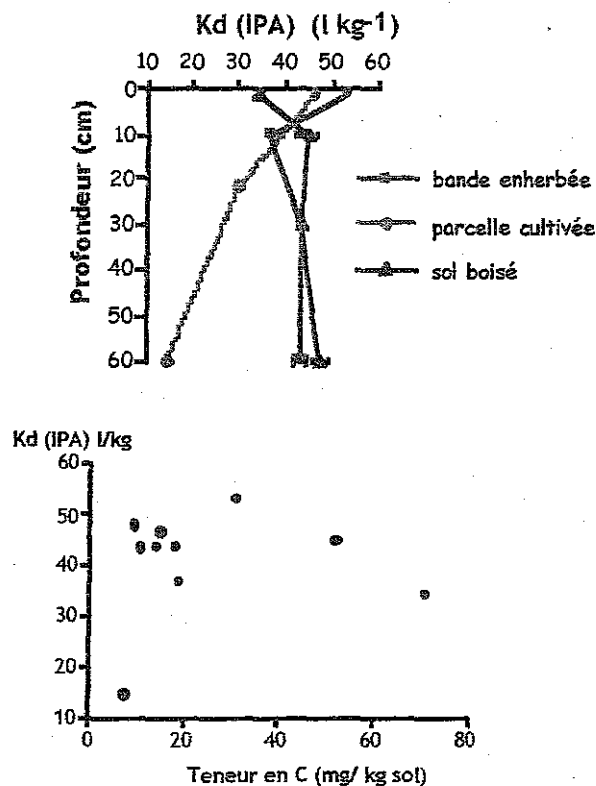


Figure 3.5. Relations K_d - teneurs en C et profondeur pour l'isopropylaniline sur les sols de la Jaillière.

C. Désorption de l'isoproturon et du diflufénicanil

Les isothermes de désorption de l'isoproturon permettent d'évaluer le degré de réversibilité de la rétention et la mobilité potentielle de l'isoproturon immédiatement après son adsorption sur les différents échantillons. Un phénomène important d'hystérésis est observé dans tous les cas entre les isothermes d'adsorption et de désorption (Figure 3.6).

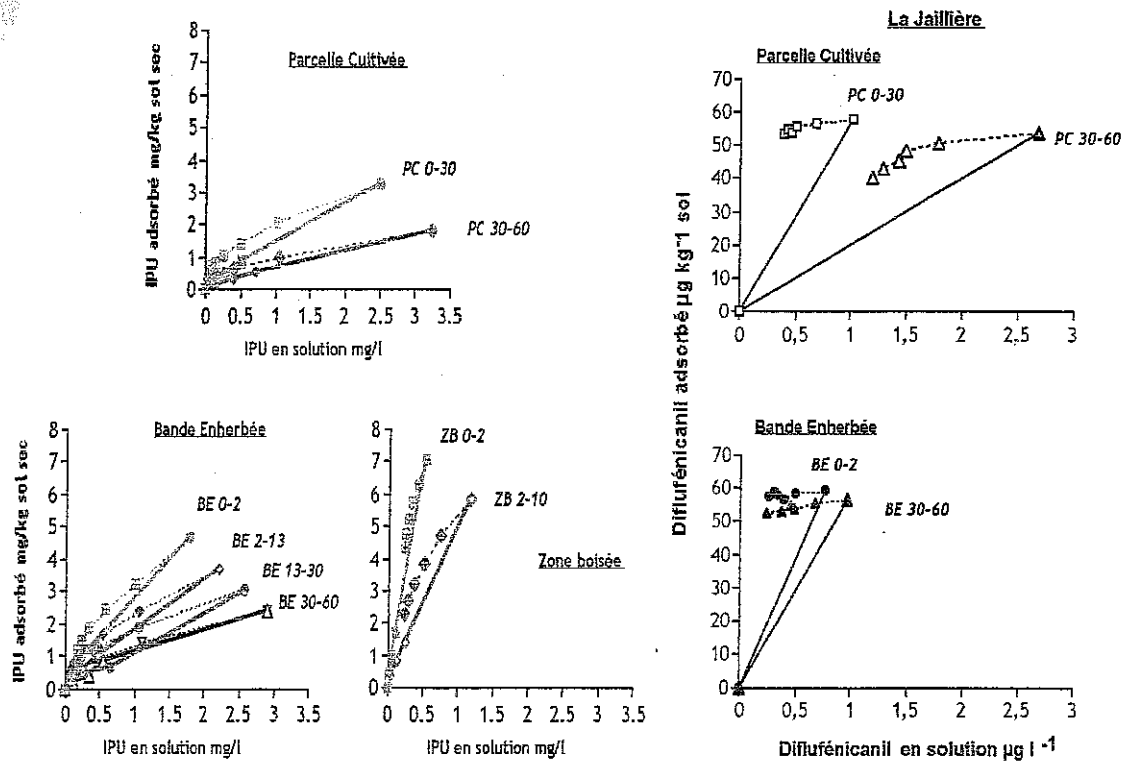


Figure 3.6. Isothermes d'adsorption et de désorption de l'isoproturon et du diflufénicanil pour différents horizons de la Jaillière.

Caractérisation de la réversibilité de la rétention - Site de la Jaillière

Pour comparer les résultats de la désorption à partir de différents échantillons de sol, une première approche consiste à comparer le caractère plus ou moins réversible de la rétention en estimant les quantités d'isoproturon irréversiblement adsorbé. A cette fin, une équation de Freundlich modifiée a été utilisée :

$$Q_{ats} = Q_{ads(0)} - K_{fd} (C_{(0)} - C_e)^{n_{fd}}$$

où Q_{ads} correspond à la quantité d'isoproturon qui reste adsorbée après désorption, exprimé en mg kg⁻¹, $Q_{ads(0)}$ est la quantité d'isoproturon adsorbé avant la première désorption, $C_{(0)}$ est la concentration du pesticide en solution à l'équilibre à temps zéro, C_e correspond à la est la concentration du pesticide en solution à l'équilibre après désorption, K_{fd} et n_{fd} les coefficients de désorption de Freundlich. En utilisant cette relation, on obtient un meilleur ajustement des

isothermes de désorption et une estimation de la quantité non désorbable après un nombre infini de désorptions. Lorsque C_e tend vers zéro, Q_{ads} correspond à la quantité non désorbable ou irréversiblement adsorbée (Q_{irr}). Les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau 3.2**.

	<i>Isoproturon</i>	<i>Diflufenicanil</i>
	Q_{irr} %	Q_{irr} %
<i>La Jaillière</i>		
<u>Parcelle cultivée</u>		
PC 0-30	21.6 ± 1.3	88.6 ± 10.7
PC 30-60	19.1 ± 2.6	52.3 ± 3.7
<u>Bande enherbée</u>		
BE 0-2	20.5 ± 3.5	95.1 ± 4.1
BE 2-13	18.1 ± 1.6	90.7 ± 9.3
BE 13-30	19.4 ± 4.9	92.7 ± 3.3
BE 30-60	16.6 ± 2.6	91.3 ± 3.8
<i>Bignan</i>		
<u>Parcelle cultivée</u>		
PC 0-30	23.2 ± 0.7	
PC 30-60	25.9 ± 3.9	
<u>Bande enherbée</u>		
BE 0-2	28.4 ± 1.4	
BE 2-13	25.7 ± 4.5	
BE 13-30	23.8 ± 12.3	
BE 30-60	33.8 ± 8.8	
<u>Jachère</u>		
JA 0-2	22.2 ± 2.1	
JA 2-13	19.3 ± 1.6	
JA 13-30	16.3 ± 3.1	
JA 30-60	22.5 ± 2.1	
<i>Vaux</i>		
<u>Parcelle cultivée</u>		
PC 0-30	38.5 ± 1.3	
PC 30-60	41.7 ± 8.3	
<u>Bande enherbée</u>		
BE 0-2	33.7 ± 5.5	
BE 2-13	22.1 ± 5.9	
BE 13-30	19.4 ± 1.4	
BE 30-60	33.6 ± 5.4	

Tableau 3.2. - Quantités d'isoproturon et de diflufenicanil non désorbable exprimée en pourcentage de la quantité initialement adsorbée (Q_{irr}).

Rapportées aux quantités initiales adsorbées, les valeurs de Q_{irr} oscillent entre 17 et 22% de l'isoproturon initialement retenu quelle que soit l'origine des échantillons. La comparaison des valeurs absolues en $mg\ kg^{-1}$ montre des quantités irréversiblement adsorbées nettement plus élevées sous forêt par rapport aux autres sols. Dans les horizons superficiels sous bande enherbée, ces quantités sont plus élevées par rapport à l'horizon 0-30 sous cultures. Cependant, la différence entre sols cultivés et sols sous bande enherbée est moins marquée en ce qui concerne les horizons profonds (30-60 cm).

Comparaison avec les sites de Bignan et Vaux en Vermandois

Les mêmes tendances sont observées sur ces deux sites bien que les valeurs de Q_{irr} représentent des proportions plus variables par rapport aux quantités initialement adsorbées. A Bignan, les proportions d'isoproturon non désorbable varient entre 16 et 34%. A Vaux, elles oscillent entre 19 et 42% de l'isoproturon initialement retenu (*Tableau 3.2*).

En valeurs absolues, on observe sur les 3 sites une diminution des quantités non désorbables avec la profondeur au niveau d'un profil donné : sous cultures comme sous dispositif enherbé. Après un nombre infini de désorptions, l'isoproturon reste adsorbé en quantités plus importantes dans les sols du site de Bignan à l'exception de la zone boisée. Les quantités mesurées à Vaux et à la Jaillièrre sont voisines.

Au regard de l'ensemble des valeurs, il apparaît que plus l'adsorption est forte, plus les quantités irréversiblement adsorbées sont importantes. De ce point de vue, l'isoproturon est plus fortement retenu par les horizons superficiels des sols enherbés et boisés. Pour les horizons plus profonds 30-60 cm, la rétention est moins importante et la disponibilité de l'isoproturon retenu plus élevée.

D. Rétention et mobilité dans des colonnes de sols

L'utilisation de petites colonnes de sol "non perturbé" (5 cm de diamètre) nécessite d'étudier un grand nombre de colonnes afin de prendre en considération la variabilité spatiale de l'espace poral. Les résultats présentés seront donc à confirmer par d'autres expérimentations à venir.

Différentes expérimentations préliminaires ont suivi les flux d'eau dans les colonnes et leur variations en fonction des conditions de potentiels imposées à la surface et à la base des colonnes. Pour la majorité des colonnes sols enherbés, l'obtention de flux stables au moyen de l'infiltromètre de laboratoire a été difficile. Dans les rares cas où des débits stables ont été observés, nous avons cherché à estimer une valeur moyenne de conductivité hydraulique pour les colonnes. Le cas le plus simple d'infiltration sous gradient unitaire (même dépression en haut et en bas de colonne a permis d'estimer par application de la loi de Darcy une valeur de conductivité $K(-5 \text{ cm})$ de 1,5 mm/h pour les colonnes de sols enherbés. Ces estimations sont du même ordre de grandeur que les données de conductivité obtenues sur le terrain au potentiel de -4,5 cm (Souiller *et al.*, 2002).

La comparaison des courbes d'élution du pesticide et du bromure (*figure 3.7.A*) permet d'évaluer l'interaction du pesticide avec le sol au cours du transport. Les courbes d'élution obtenues sont légèrement décalées l'une de l'autre : le pic de concentration du bromure survient à volume de pores égal à 1,02 tandis que celui de l'isoproturon présente un retard et survient à 1,22 de volume de pores. Les courbes de bilan de masse (*figure 3.7.B*) montrent que l'on récupère 50%

du bromure au volume de pores égal à 1 et à 5 pour l'isoproturon. Ces valeurs donnent un coefficient de retard de 5, ce qui correspond à un coefficient de distribution K_d de 1,29 (l/kg). Le coefficient de distribution est nettement inférieur à celui mesuré au cours d'expériences en batch (2,59 l/kg; Benoit *et al.*, 1999). Les conditions très différentes des expériences sur colonne : sol structuré, non-équilibre du transport est la principale explication de ce résultat. L'apparition du bromure dans les effluents dès les premiers points de la courbe d'élution, à un volume de pores de 0,2 - 0,25 indique un transfert rapide de l'eau via des voies de circulation préférentielle. Ce transport préférentiel concerne aussi l'isoproturon. Ces résultats peuvent être comparés avec ceux obtenus par Mersie *et al.*, (1999b) concernant l'atrazine, dont le K_{oc} est comparable à celui de l'isoproturon. Utilisant également des colonnes de sol, ces auteurs montrent que l'enherbement ne favorise pas forcément la rétention et peut accroître le transport préférentiel vertical.

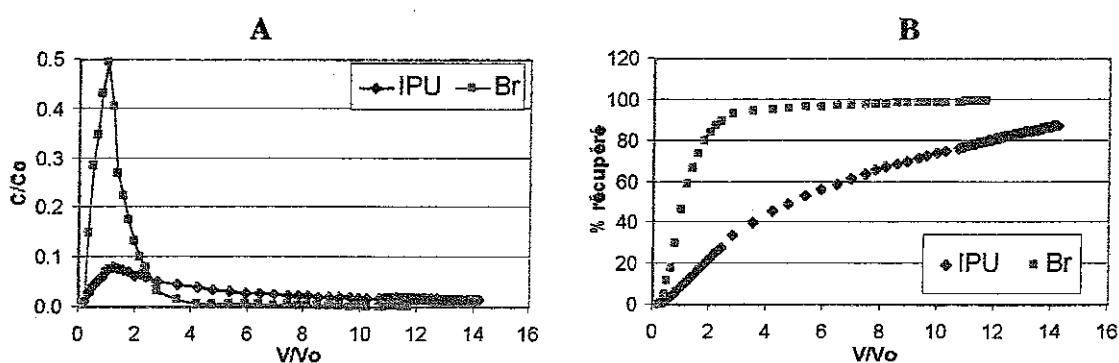


Figure 3.7. Courbes d'élution de bromure et d'isoproturon dans une colonne de sol enherbée à la Jaillière. Succion imposée de -5 cm.

Les tests d'infiltration au Bleu Brillant confirment l'existence des écoulements préférentiels utilisant la macroporosité en particulier dans des conditions d'écoulement au voisinage de la saturation (potentiel de -3 cm). La coloration bleue des racines est particulièrement visible. Ce résultat suggère une hétérogénéité de la rétention des pesticides infiltrés qui dépendra très fortement des conditions d'infiltration

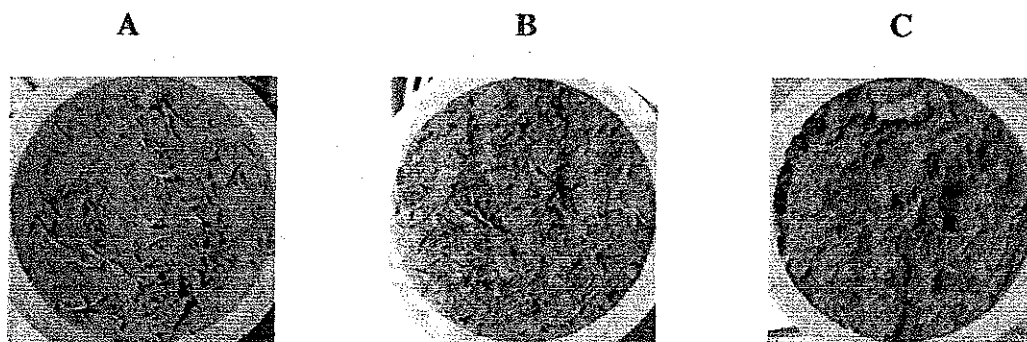


Figure 3.8. Traçage coloré au Bleu Brillant de l'infiltration sur colonne de sol enherbé (la Jaillière). Succion imposée -3 cm. Visualisation du traceur sur des sections transversales à 4 (A), 7 (B) et 10 cm (C) de profondeur.

3.2.4. Conclusion

Au sein des dispositifs enherbés, l'adsorption est particulièrement importante dans les horizons superficiels et décroît avec la profondeur. L'implantation d'une prairie permanente entraîne un apport significatif de matières organiques constitué : d'une part de résidus végétaux - débris aériens ou racinaires - peu décomposés et très accessibles pour la rétention des pesticides au niveau de la litière et d'autre part d'exsudats racinaires favorisant la formation d'agrégats dans les 20 premiers cm du sol. Ce gradient naturel de différents états de MOS induit des différences de comportement dans la rétention et sa réversibilité. Si l'augmentation de la teneur en C total est en grande partie responsable du comportement observé, la qualité de la matière organique présente joue également un rôle important. Ceci se traduit par des différences significatives des K_{oc} plus élevés en surface sous bande enherbée entre les Brunisols (la Jaillière et Bignan) et le Calcisol (Vaux). L'influence de la nature des MOS est également mise en évidence en comparant le sol enherbé et le sol boisé à la Jaillière.

Concernant la disponibilité des herbicides retenus, les résultats de désorption montrent que l'isoproturon retenu par les horizons au-dessous de 30 cm est plus disponible donc plus mobile par rapport à l'isoproturon retenu par les horizons superficiels, en particulier ceux des dispositifs enherbés. Les différences de quantités irréversiblement adsorbées et l'évolution des K_d au cours des incubations suggèrent un effet de la nature des matières organiques liée d'une part au type de sol, d'autre part à l'influence de l'enherbement dans les horizons 0-30 cm. Ceci est observé quel que soit l'âge d'implantation des dispositifs et pour les trois situations pédologiques étudiées. Enfin, le mode de conduite des surfaces enherbées tel que nous l'avons abordé ici sur un des sites, entretien minimum sur une jachère ou fauches plus fréquentes sur bandes expérimentales, ne semble pas influencer pas significativement les propriétés de rétention des herbicides.

La confrontation de ces résultats avec l'étude menée sur le terrain (partie 2) montre que les herbicides ont un potentiel de rétention accru dans les horizons de surface des sols enherbés traversés lors de l'infiltration. Ce potentiel est beaucoup plus fort pour le difufénicanil que pour l'isoproturon.

Néanmoins, l'étude de la mobilité de l'isoproturon en colonnes de sol non remanié nous amène à nuancer les conclusions sur l'efficacité de la rétention dans les horizons superficiels des sols enherbés. Dans des conditions proches de la saturation du sol, celles qui existent en conditions de ruissellement hivernal ou printanier sur un site comme la Jaillière, les résultats obtenus montrent l'existence de transfert rapide de l'isoproturon à travers les 15 premiers centimètres du sol. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par le Cemagref montrant de fortes capacités d'infiltration des sols enherbés dans différentes conditions de simulation de ruissellement. Ces transferts se font probablement via la macroporosité comme le montrent les essais de traçage au Bleu Brillant.

Enfin, les résultats sur colonnes non perturbées mettent également en évidence le rôle de l'accessibilité des sites de rétention par rapport aux voies d'écoulement de solutions infiltrées. Ceci

s'applique en particulier aux MOS présentes dans les premiers 15 cm du sol. C'est pourquoi une partie du travail à porter sur l'étude de leur localisation et leur distribution dans le profil (relation avec la structure, rôles respectifs du C d'origine racinaire et des débris végétaux présents dans la litière). Des techniques de fractionnement granulométrique ont été utilisées pour séparer les matières organiques particulaires ($>50\mu\text{m}$) du reste du sol. Ceci fait l'objet des chapitres suivants (*parties 3.2 et 3.3*).

3.3. Caractérisation des MOS des sols enherbés et boisés - Site de la Jaillière.

3.3.1. Matériels et méthodes

Fractionnement granulométrique des différentes matières organiques

Des observations de lames minces montrent l'abondance de ces matières organiques particulières (MOP) dans les premiers centimètres du sol enherbé. Elles correspondent majoritairement à des racines et de débris épigées (tiges, collets). L'organisation du mat racinaire est très marquée par des macroagrégats, notamment des turricules de vers de terre (*figure 3.9*).

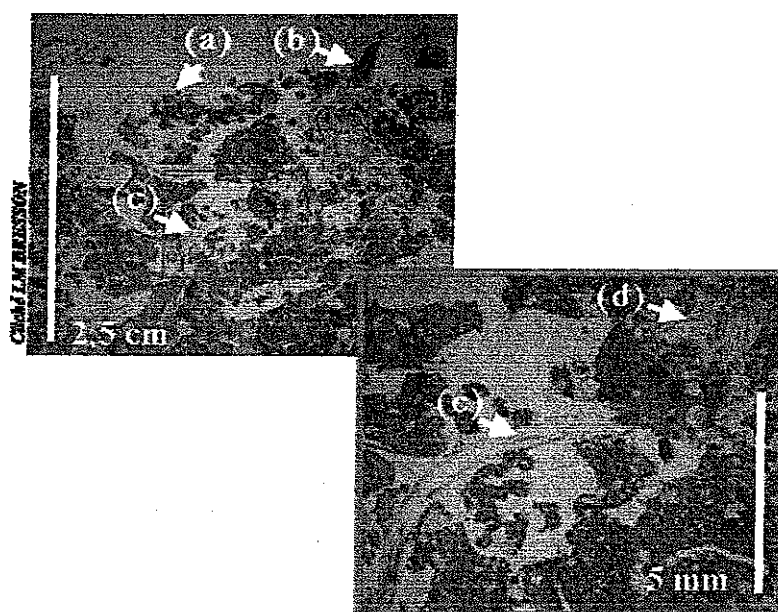


Figure 3.9. Structure et organisation des 2 premiers centimètres du sol enherbé. Visualisation des différentes composantes organiques : a. turricules de vers de Terre; b. tige ; c. racine ; d. boulettes fécales.

Le choix d'une méthode de séparation physique de ces différentes MOS s'est imposé afin de séparer les matières organiques fraîches ou peu humifiées contenues majoritairement dans les fractions $> 50 \mu\text{m}$ ($>200 \mu\text{m}_{(\text{org})}$ et $200-50 \mu\text{m}_{(\text{org})}$) des matières organiques humifiées localisées dans les fractions $< 50 \mu\text{m}$ (*figure 3.10*). Les résidus végétaux (résidus herbacés présents dans le mat racinaire de la bande enherbée et résidus présents dans la litière du sol boisé) correspondant à des tailles de particules $>2 \text{ mm}$ ont été également isolées.

Des essais préliminaires ont été réalisés pour optimiser une procédure permettant une dispersion optimale sans provoquer des modifications physiques sur les différentes fractions

recupérées. Nous avons comparé deux méthodes références : Balesdent *et al.*, 1991 et Andreux *et al.*, 1980, sur l'horizon 2-13 de la bande enherbé. Cet horizon présente un fort taux d'agrégation lié à l'enracinement et possède à priori une forte stabilité structurale. Différentes variantes ont été testées (*Tableau 3.3*) pour la dispersion du sol (billes en verre de 5 et 10 mm de diamètre), l'application des ultrasons (sonde ou bain) et le rapport solide-eau de la suspension initiale (1/2 ou 1/3).

Méthode	Rapport solide/eau	Dispersion mécanique	Ultrasons
Balesdent <i>et al.</i> , 1991	1/2 vs 1/3	Billes de verre Diamètre 5 mm	Sonde vs Bain
Andreux <i>et al.</i> , 1980	1/2 vs 1/3	Billes de verre Diamètre 10 mm	Sonde vs Bain

Tableau 3.3. Variantes testées pour le fractionnement physique du sol

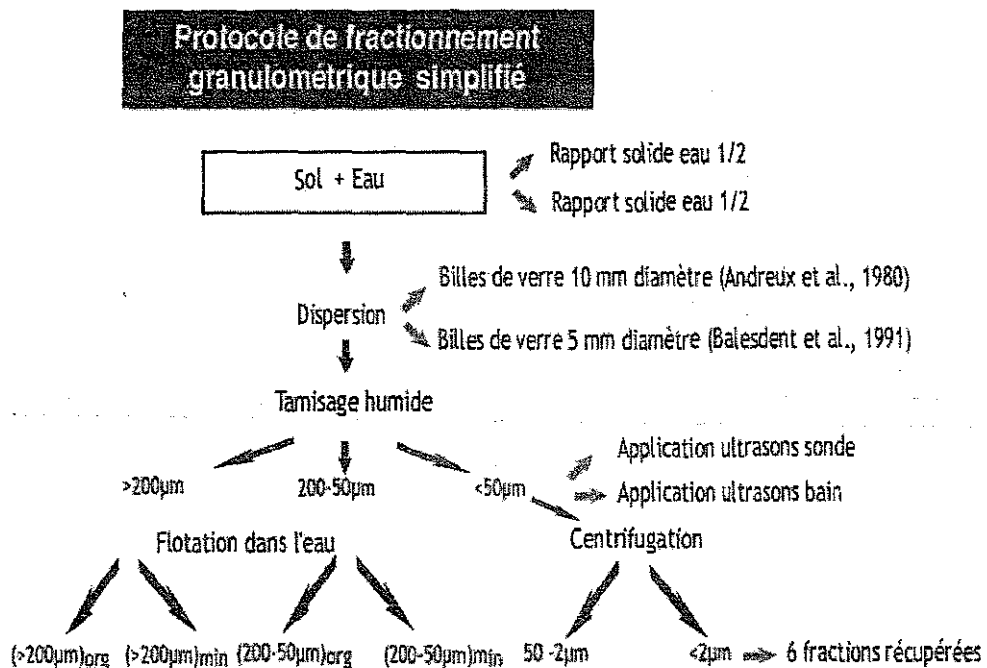


Figure 3.10. Protocole de fractionnement physique utilisé.

La masse de sol tamisé à 5 mm est mis en suspension dans de l'eau MilliQ en présence de billes de verre selon les différentes variantes. La suspension est agitée mécaniquement à température ambiante pendant 16 h. Ensuite, la suspension est tamisée à 200 puis à 50 µm. Les fractions organiques (>200 µm_{org} et 200-50 µm_{org}) sont séparées des fractions minérales (>200 µm_{min} et 200-50 µm_{min}) par flottation dans l'eau. Chaque fraction est récupérée et séchée à l'étuve à 50 °C pendant 2 jours. La suspension contenant la fraction < 50 µm est soumise à une centrifugation à 5000 g (Centrifuge Sorvall RC-5B) pendant 15 min à 4 °C. Le surnageant contenant les argiles est séparé. Le culot est remis dans l'eau avec le rapport solide/eau 1/2 ou 1/3. Cette suspension est

agitée pendant une nuit après laquelle des ultrasons sont appliqués pendant 10 minutes de deux façons : une sonde (sonificateur B15 Branson 70 %) et un bain à ultrasons (Bransonic. Modèle B-2200E1). De l'eau est ensuite ajoutée à chaque suspension pour obtenir au moins 20 g d'argiles l⁻¹ de suspension. À fin de séparer la fraction < 2 µm, cette suspension est centrifugée à 175 g à 4 °C pendant 5 min. Le surnageant contenant la fraction < 2 µm est séparé. Le culot contenant la fraction 50-2 µm est remis dans l'eau et la centrifugation et séparation est répétée sept fois (jusqu'à avoir un surnageant clair). Ce culot est congelé et ensuite lyophilisé à -110 °C (lyophilisateur Hetrotap CT 110) pendant 24 h. La fraction 50-2 µm est récupérée et séchée à l'étuve. Pour la récupération de la fraction < 2 µm, 0,5 g CaCl₂ par litre de suspension, sont ajoutés au surnageant permettant une floculation pendant 24 h. Ensuite, cette suspension est centrifugée à 5000 g pendant 5 min à 4°C. Le culot est congelé et lyophilisé pendant 24 h. La fraction < 2 µm ainsi récupérée est séchée à l'étuve à 50°C.

Des observations sous loupe binoculaire sont effectuées pour les fractions grossières et montrent l'absence d'agrégats. Les bilans de récupération sont comparables pour les deux méthodes. Les différents rapports solide/eau et la façon d'appliquer les ultrasons n'ont pas eu d'effets considérables sur les résultats du fractionnement de l'horizon BE 2-13 cm. L'information principale de ces tests comparatifs est que l'agitation mécanique avec billes de verre occasionne une fragmentation des particules sableuses. Cet effet est observé avec les deux protocoles, mais il est plus marqué avec des billes de 10 mm de diamètre (Andreux *et al.*, 1980). Ceci se traduit par le déplacement d'une proportion de la fraction minérale des sables grossiers vers les fractions fines < 50µm. Ceci est expliqué par la nature schisteuse du substrat sur lequel est développé le sol de la Jaillière. De la même façon, une partie de la fraction organique des sables grossiers passe vers la fraction organique des sables fins. Cette destruction partielle des fractions organiques a été confirmée par observation sous loupe binoculaire.

La méthode de dispersion retenue est donc la suivante (*Tableau 3.4*):

Rapport solide/eau	Dispersion mécanique	Ultrasons
1/2	Billes de verre Diamètre 5 mm	Bain sonificateur Bransonic.

Tableau 3.4. Méthode retenue pour le fractionnement physique du sol

Ce protocole de dispersion a été appliqué aux horizons suivants : horizon PC 0-30 cm, BE 0-2 cm et 2-13 cm, ZB 0-2 cm et 2-10 cm.

Analyse élémentaire

La teneur en carbone des différents horizons et fractions de sol, a été déterminée avec un analyseur de carbone organique total (TOC-5000A, Shimadzu) couplé à un module pour des échantillons solides (SSM-5000A, Shimadzu). La teneur en azote a été mesurée l'aide d'un analyseur CHN (Carlo Erba 1500 ; Fisons Inst.). Les analyses ont été effectuées sur trois répétitions.

Caractérisation du degré de mouillabilité des MOS

Cette caractérisation a concerné les matières organiques particulières (MOP) : $> 200 \mu\text{m}_{\text{org}}$ et $200-50 \mu\text{m}_{\text{org}}$ des horizons PC 0-30, BE 0-2 et ZB 0-2, ainsi que les résidus végétaux : fractions > 2 mm des litières, herbes de la bande enherbée et feuilles de la zone boisée. Les fractions argiles des mêmes horizons ont été également caractérisées à la différence des fractions limons $50-2 \mu\text{m}$. La confection de pastilles pressées ou de dépôt orienté étant impossible avec ce type de fraction.

Un à 1.5 g de chaque fraction organique sont broyés et retamés à $200 \mu\text{m}$. Des pastilles de 250 mg et 1.5 cm de diamètre sont pressées à 200 et 400 bars. Ces pastilles sont séchées à température ambiante pendant une nuit, puis laissées dans un dessiccateur à 50 % d'humidité relative.

Des suspensions d'argiles sont préparées à partir de 1 g d'argiles et 50 ml d'eau et agitées pendant 24h. 1 ml de cette suspension est déposée sur une lame en verre et laissée sécher pendant 2-3 jours. Pour chaque fraction argileuse, 4 lames sont préparées de cette façon.

Sur ces différentes préparations, des mesures directes d'angle de contact solide-liquide en utilisant la méthode de la goutte posée sont effectuées. Il s'agit d'une mesure optique qui est effectuée directement à partir du profil de la goutte d'eau lorsqu'elle est déposée à la surface d'un solide (Jouany *et al.*, 1992 ; Chenu *et al.*, 2000). Si cet angle est inférieur à 90° , la surface est dite hydrophile, dans le cas contraire elle est hydrophobe. Pour cette étude, les mesures ont été faites à l'aide d'un goniomètre et d'un instrument de mesure d'angle de contact KRÜS G10 en collaboration avec l'unité de Science du Sol INRA de Versailles et le laboratoire de Chimie Biologique INRA-INA-PG de Grignon.

Caractérisation par RMN ^{13}C des MOP

Les fractions organiques (MOP) des horizons suivants : PC 0-30 cm, BE 0-2, 2-13 cm et ZB 0-2, 2-10 cm ont été caractérisées par spectroscopie RMN du ^{13}C à l'état solide avec polarisation croisée et rotation à angle magique. Ces mesures ont été réalisées par C.M. Preston au Pacific Forestry Center, Victoria, BC (Canada). L'appareil utilisé est un spectromètre Bruker MSL 300 opérant à 75.47 MHz pour le ^{13}C . Des échantillons de 100 à 200 mg sont mis en rotation à 4.7 kHz dans un rotor d'oxyde de Zirconium (7 mm de diamètre). Les spectres sont acquis avec des temps de contact de 1 ms, 10 ms d'acquisition et 2 s de temps de recyclage. Entre 6000 et 13000 scans sont acquis pour

chaque échantillon. Les déplacements chimiques sont reportés par rapport au tetramethylsilane à 0 ppm et en utilisant l'adamantane comme fréquence de référence.

Les spectres sont divisés en régions selon les déplacements chimiques comme suit : 0-50 ppm, C alkyl; C methoxy, 50-58 ppm; C O-alkyl, 58-94 ppm; C di-O-alkyl C, 94-110 ppm; C aromatique et phénolique, 110-158 ppm; C carboxylique, 158-190 ppm (Guggenberger *et al.*, 1995 ; Preston, 1996 ; Baldock *et al.*, 1997). Les aires de chaque région sont intégrées et exprimées en pourcentage de l'aire totale du spectre.

3. 3.2. Résultats

A. Distribution granulométrique

Les différents horizons étudiés présentent des textures voisines avec comme valeurs moyennes 17 % d'argiles, 43 % de limons et 40 % de sables. La distinction majeure entre les horizons est due aux proportions des fractions organiques grossières >200 μm_{org} et 200-50 μm_{org} . Leur proportion est maximale dans les litières ZB 0-2 (7 et 3.5 % respectivement de la masse totale de sol) et BE 0-2 cm (2.8 et 2.43 %). Ces matières organiques fraîches sont peu présentes dans la PC 0-30 (0.28 et 0.32 %).

D'une façon générale, si l'on compare ces résultats à ceux qui ont été obtenus par le laboratoire de l'INRA-Arras pour les mêmes échantillons de sol (*Tableau 1.2*, Partie I), on observe systématiquement un plus faible taux de récupération des argiles. La différence la plus marquante est observée dans le cas de l'horizon superficiel ZB 0-2 cm (*Figure 3.11*). L'analyse d'Arras donne pour les sables grossiers et les argiles de l'horizon ZB 0-2 cm, les proportions respectives de 18 et 23 % de la masse totale du sol (*Figure 3.11*). Pour ce même horizon, nous avons récupéré 29 % de sables grossiers et 14 % d'argiles. Ceci indique que la dispersion de cet horizon riche en MO est incomplète suite à une agitation mécanique et application des ultrasons. Elle n'atteint pas le niveau obtenu par la méthode utilisée par Arras avec dispersion chimique et destruction de la MO par H_2O_2 .

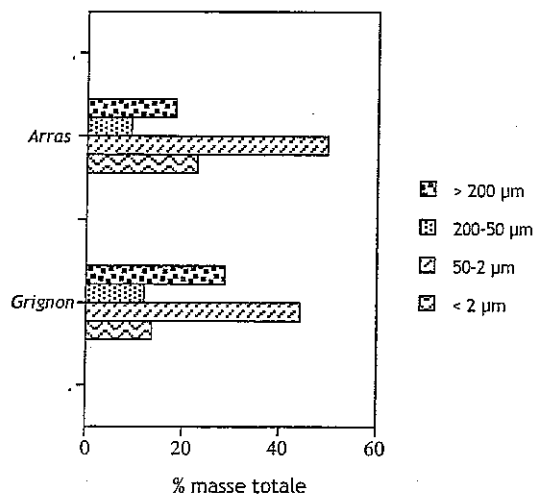


Figure 3.11. Distribution granulométrique obtenue par le laboratoire d'Arras et le protocole sélectionné à Grignon pour l'horizon ZB 0-2 cm à la Jaillière

B. Teneurs en carbone et en azote des différentes fractions de sol

Fraction (μm)	C	N	C-N
	g C kg ⁻¹ fraction	g C kg ⁻¹ fraction	
<u>PC 0-30</u>			
>200 $\mu\text{m}_{\text{minérale}}$	1.13 \pm 0.03		
>200 $\mu\text{m}_{\text{organique}}$	343 \pm 0.02	1.68 \pm 0.0	20.42
200-50 $\mu\text{m}_{\text{minérale}}$	1.56 \pm 0.02		
200-50 $\mu\text{m}_{\text{organique}}$	318 \pm 2	0.3 \pm 0.0	14.67
50-2 μm	15.1 \pm 0.0	1.5 \pm 0.0	10.53
<2 μm	26.3 \pm 0.0	0.6 \pm 0.0	9.28
<u>BE 0-2</u>			
>200 $\mu\text{m}_{\text{minérale}}$	3.04 \pm 0.04		
>200 $\mu\text{m}_{\text{organique}}$	323 \pm 1	13.2 \pm 0.0	24.51
200-50 $\mu\text{m}_{\text{minérale}}$	2.38 \pm 0.0		
200-50 $\mu\text{m}_{\text{organique}}$	243 \pm 1	1.5 \pm 0.0	16.26
50-2 μm	28.3 \pm 0.0	0.26 \pm 0.0	11.03
<2 μm	39.9 \pm 0.0	0.43 \pm 0.0	9.25
<u>BE 2-13</u>			
>200 $\mu\text{m}_{\text{minérale}}$	2.15 \pm 0.06		
>200 $\mu\text{m}_{\text{organique}}$	360 \pm 2	1.67 \pm 0.0	21.59
200-50 $\mu\text{m}_{\text{minérale}}$	1.69 \pm 0.02		
200-50 $\mu\text{m}_{\text{organique}}$	302 \pm 0.0	1.72 \pm 0.0	17.56
50-2 μm	22.5 \pm 1	0.19 \pm 0.0	12.04
<2 μm	26.9 \pm 0.0	0.29 \pm 0.1	9.35
<u>ZB 0-2</u>			
>200 $\mu\text{m}_{\text{minérale}}$	4.64 \pm 0.02		
>200 $\mu\text{m}_{\text{organique}}$	348 \pm 1	1.5 \pm 0.0	23.12
200-50 $\mu\text{m}_{\text{minérale}}$	4.62 \pm 0.05		
200-50 $\mu\text{m}_{\text{organique}}$	340 \pm 0.0	1.66 \pm 0.0	20.47
50-2 μm	43.4 \pm 0.0	0.30 \pm 0.3	14.40
<2 μm	58.9 \pm 0.0	0.49 \pm 0.2	11.93
<u>ZB 2-10</u>			
>200 $\mu\text{m}_{\text{minérale}}$	4.54 \pm 0.1		
>200 $\mu\text{m}_{\text{organique}}$	423 \pm 2	1.60 \pm 0.0	26.35
200-50 $\mu\text{m}_{\text{minérale}}$	2.4 \pm 0.04		
200-50 $\mu\text{m}_{\text{organique}}$	346 \pm 1	1.67 \pm 0.0	20.78
50-2 μm	41.7 \pm 0.0	0.29 \pm 0.0	14.13
<2 μm	44.6 \pm 0.0	0.36 \pm 0.0	12.31

Tableau 3.5. Distribution du carbone organique et de l'azote dans les différentes fractions

Les teneurs en C et en N des fractions de sol sont présentées dans le tableau 2.1. Pour tous les sols, les fractions >200 μm (org) et 200-50 μm (org) contenant la matière organique non-humifiée ou des résidus de plantes partiellement décomposées (Andreux *et al.*, 1980 ; Barriuso *et al.*, 1994 ; Guggenberger *et al.*, 1995) présentent les teneur en C les plus élevées. Dans les horizons de surface, les teneurs en C des fractions >200 μm (org) et 200-50 μm (org) de la ZB (348 et 340 g C kg-

1 de fraction) sont légèrement supérieures à celle de la PC (343 et 318 g C kg⁻¹ de fraction) et de la BE (323 et 243 g C kg⁻¹ de fraction)(Tableau 3.5).

En relation avec les plus fort taux de MO des sols des zones tampons, les teneurs en C des fractions < 50 µm au sein des zones tampons sont plus élevées que celles du sol de la PC. Pour les sols des zones tampons, les teneurs en C des fractions 50-2 µm et < 2 µm sont plus importantes dans les litières 0-2 cm que dans les horizons sous-jacents 2-13 ou 2-10 cm (Tableau 3.5).

Le rapport C/N est associé au degré d'humification la matière organique contenue dans les fractions. De façon logique, les horizons plus superficiels des dispositifs tampon présentent des matières organiques moins décomposées par rapport à celles de la PC. Cette différence est moins nette quand on compare le rapport C/N des fractions < 50 µm. Ce rapport traduit aussi les différences de composition initiale des MOP sous prairie et sous forêt. Quelle que soit la taille des fractions, les valeurs de C/N les plus élevées sont systématiquement plus élevées sous forêt que sous bande enherbée.

C. Distribution du carbone organique dans les différentes fractions

Les matières organiques fraîches représentent une proportion du carbone total du sol qui est maximale pour les horizons les plus superficiels des zones tampon : ZB 0-2 cm: 33.68 et 16.83 % respectivement pour les fractions >200 µm (org) et 200-50 µm (org) et BE 0-2 cm (26.54 et 17.14 %). Au total ces matières organiques particulières > 50 µm représentent donc plus de 51% du carbone total dans la litière ZB 0-2 cm et plus de 44% pour le mat racinaire BE 0-2 cm. Dans l'horizon labouré, ces proportions sont réduites à 7.14 et 7.57 % carbone total du sol, respectivement dans les fractions >200 µm (org) et 200-50 µm (org). Pour tous les horizons, les fractions minérales > 50 µm ne représentent qu'entre 0.5 et 3% du carbone total du sol (Figure 3.12).

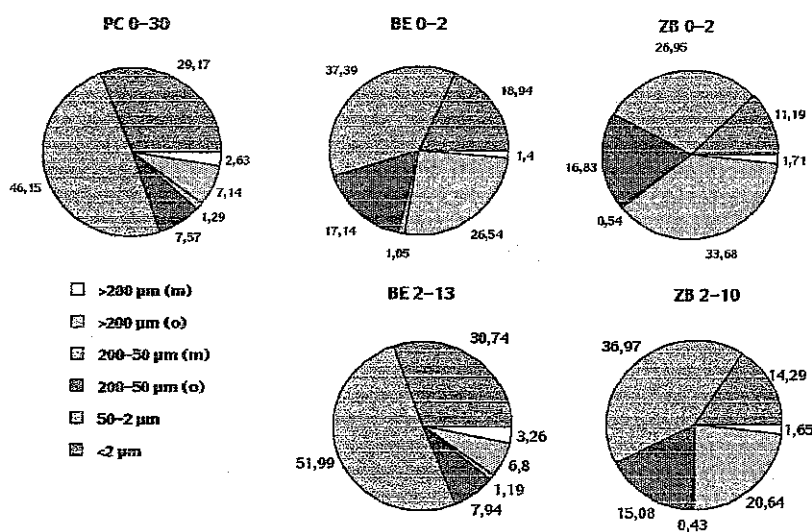


Figure 3.12. Distribution du carbone organique dans différentes fractions granulométriques des horizons superficiels cultivé (PC 0-30), enherbés (BE 0-2 et 2-13 cm) et boisés (ZB 0-2 et 2-10 cm).

En relation avec à ce qui précède, la matière organique humifiée contenue dans les fractions < 50 µm représente une proportion plus élevée du C du sol de la PC (71 % du carbone total du sol) que celle des horizons plus superficiels de la BE et la ZB où le carbone des fractions fines représente 66 et 38 % du carbone total du sol, respectivement. Cette différence est moins importante quand on compare les horizons 2-10 cm.

D. Caractérisation du degré de mouillabilité des MOS

Pour toutes les fractions étudiées, on constate une relation directe entre teneur en carbone organique des fractions et valeur d'angle de contact (Figure 3.13). Cette relation a été déjà observée dans des autres études par exemple pour des fractions argileuses (Chenu *et al.*, 2000 ; Jouany *et al.*, 1992).

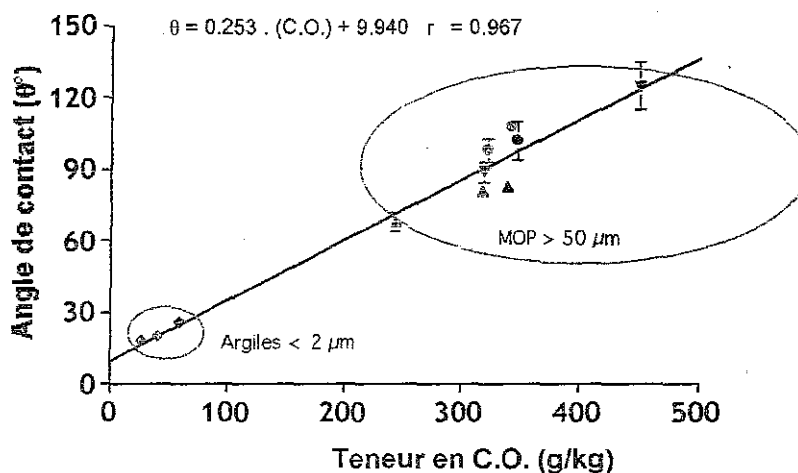


Figure 3.13. Valeurs d'angle de contact et teneur en C.O. des différentes fractions.

MOP > 50 µm

Les résultats montrent qu'à l'exception des fractions > 2mm correspondant aux feuilles de la litière sous forêt (ZB) et aux résidus herbacés à la surface de la bande enherbée (BE), toutes les fractions étudiées présentent un caractère hydrophile, avec des valeurs d'angles de contact < 90°. Les valeurs d'angle de contact sont significativement plus élevées pour les MOP sous forêt par rapport au sol enherbé. L'origine des résidus végétaux constituant la litière sous forêt ou le mat racinaire sous bande enherbée est donc un élément important dans la différenciation des propriétés de mouillabilité.

Les fractions organiques > 200 et 200-50µm issues des trois types d'occupation de sol ont des valeurs d'angle de contact situées entre 60 et 80°. Une comparaison des trois fractions MOP de la BE et de la ZB montre que la valeur d'angle de contact diminue avec la taille des fractions organiques (figure 3.14). Ces résultats suggèrent que le degré de mouillabilité augmente avec le degré de décomposition des MOP (Valat *et al.*, 1991).

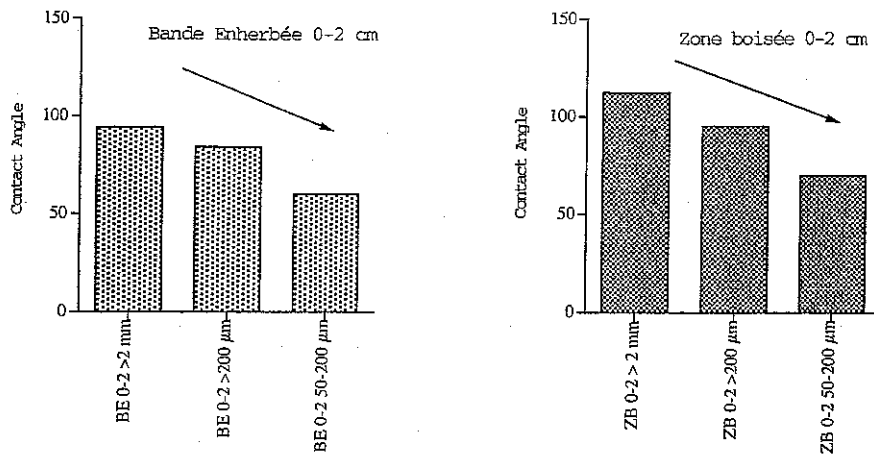


Figure 3.14. Variations des valeurs d'angle de contact en fonction de la taille des fractions MOP > 50 μm.

Argiles

Pour les 3 fractions argileuses considérées, on observe des valeurs relativement proches comprises entre 26° pour les argiles de ZB 0-2 et 18° pour celles de la parcelle cultivée. Cette diminution de la mouillabilité peut être expliquée par la plus grande teneur en C des fractions fines sous forêt que sous culture. Le cas du sol enherbé étant un cas intermédiaire.

E. Caractérisation par RMN ¹³C

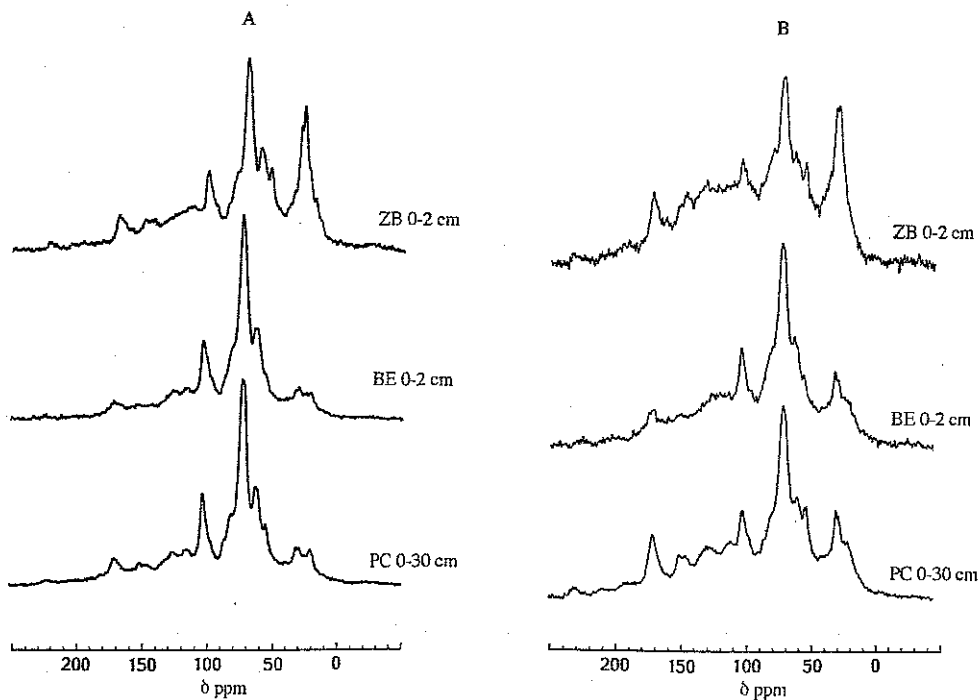


Figure 3.15. Spectres RMN ¹³C (CP/MAS) des fractions > 200 μm (A) et 50-200 μm (B)

La comparaison des spectres (*Figure 3.16*) obtenus sur les fractions > 50µm indique une distinction marquée entre les spectres des MOP sous forêt (ZB 0-2 cm) par rapport aux MOP sol enherbé (BE 0-2 cm) et PC (0-30 cm). Cette différence est principalement visible au niveau de la région 0-50 ppm correspondant au C aliphatique. Ces résultats sont cohérents avec des études en RMN ¹³C de l'influence de l'occupation des sols sur la composition des matières organiques au moyen (Kögel-Knabner *et al.*, 1992; Preston *et al.*, 1994 ; Guggenberger *et al.*, 1995).

Une première interprétation des données a été faite en considérant 3 grandes régions des spectres (*Figure 3.16*) : C aliphatique entre 0-50 ppm; O-alkyl C, majoritairement des carbohydrates, cellulose, hemicellulose en particulier entre 50-110 ppm; C aromatique entre 110-158 ppm (Preston, 1996; Baldock *et al.*, 1997).

On constate la nature nettement plus aliphatique des MOP prélevées sous forêt. Pour les MOP issues des litières, BE 0-2 cm et ZB 0-2 cm, le caractère aliphatique plus marqué pour les MOP sous forêt peut être mis en relation avec les résultats d'angle de contact montrant un degré de mouillabilité plus faible pour les MOP de la ZB, donc un caractère hydrophobe plus marqué. La composante aliphatique des matières organiques a été souvent mise en relation avec leurs propriétés d'hydrophobicité (Capriel *et al.*, 1995).

Les fractions 50-200 µm ont un caractère aromatique plus prononcé que les fractions > 200 µm quelle que soit leur origine. Ceci est un indicateur d'un degré de décomposition plus élevé des MOP retrouvés dans les fractions 50-200 µm.

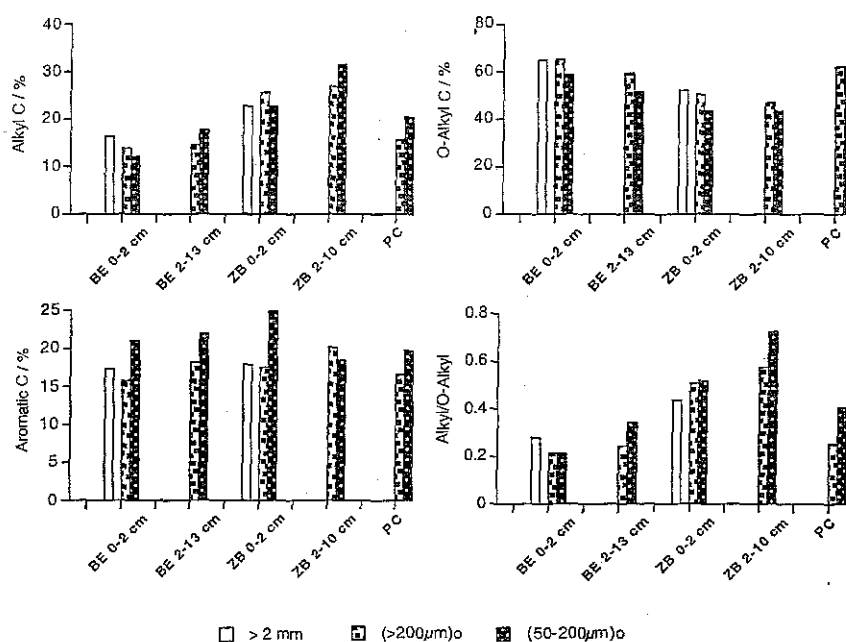


Figure 3.16. Distribution des différents types de C entre fonctionnalités alkyl, O-alkyl et aromatique pour les différentes MOP selon leur taille et leur origine.

Le rapport alkyl/O-alkyl est utilisé comme un indicateur du taux de décomposition (Baldock *et al.*, 1997). La diminution des carbohydrates lors des premières étapes de la décomposition ainsi qu'une augmentation du C aliphatique observé pour les fractions issues de PC 0-30, ZB 2-10, BE 2-13 cm contribuent à augmenter significativement le rapport alkyl/O-alkyl. Cet indicateur du degré de

décomposition répond bien lorsque l'on compare des fractions prélevées en surface 0-2 cm aux fractions prélevées les horizons racinaires 2-10 cm sous forêt ou sous bande enherbée 2-13 cm, montrant une plus grande décomposition des MOP en profondeur (*Figure 3.16*).

3.4. Rétention des pesticides sur les MOS

3.4.1. Matériels & méthodes

Toutes les fractions isolées ont été caractérisées du point de vue de leur propriétés de rétention : MOP correspondant aux fractions $>2\text{mm}_{\text{org}}$, $2\text{ mm}-200\ \mu\text{m}_{\text{org}}$, $200-50\mu\text{m}_{\text{org}}$; fractions minérales grossières $2\text{ mm}-200\ \mu\text{m}_{\text{min}}$, $200-50\mu\text{m}_{\text{min}}$ et fractions organominérales fines $< 50\ \mu\text{m}$: $50-2$ et $< 2\ \mu\text{m}$.

Les horizons de sols concernés sont les suivants : PC 0-30 cm, BE 0-2 et 2-13 cm, ZB 02 et 2-10 cm.

Des solutions de ^{14}C -isoproturon ($0.2\ \text{mg l}^{-1}$; $2,4\ \text{kBq ml}^{-1}$), de ^{14}C -diflufénicanil ($0.03\ \text{mg l}^{-1}$; $55\ \text{Bq ml}^{-1}$) et de ^{14}C -isopropylaniline ($0.045\ \text{mg l}^{-1}$; $2,4\ \text{kBq ml}^{-1}$) sont préparées dans du $\text{CaCl}_2\ 10^{-2}\ \text{M}$. 3 ml de chaque solution est ajouté à 100 mg de fraction.

Cinétiques de rétention

Après agitation à 20°C pendant 1, 3, 6, 24, 48 et 72 h, les suspensions sont centrifugées pendant 10 min à 1946 g. La concentration en ^{14}C dans le surnageant est déterminée par mesure de la radioactivité par scintillation en milieu liquide à l'aide d'un compteur à scintillation liquide (Tri-carb 2100 TR. Packard Instrument). La quantité de ^{14}C -molécule adsorbée sur le sol est obtenue par différence entre les concentrations à l'équilibre et les concentrations initiales exprimées en mg l^{-1} . Ces cinétiques ont été réalisées sur les fractions de l'horizon 2-13 cm de la BE et 0-2 cm de la ZB afin de vérifier les temps nécessaires à l'établissement de conditions d'équilibre.

Capacités d'adsorption et désorption

Pour toutes les fractions issues des différents horizons de sols, un coefficient de rétention K_d a été ensuite déterminé après un temps de contact en suspension de 24 h sur tous les horizons de sols. La valeur de K_{oc} a été calculée de façon classique ($K_{oc} = (K_d / \text{C.O.}) * 100$).

Après cette première phase d'adsorption, le surnageant est remplacé par le même volume de solution de CaCl_2 et les suspensions sont agitées à nouveau pendant 24 h. Après nouvelle centrifugation, les concentrations sont déterminées comme précédemment ce qui permet de calculer les quantités désorbées. Cette procédure est reproduite 5 fois.

3.4.2. Résultats et Discussion

A. Cinétiques de rétention

Les résultats montrent une rapide adsorption de l'isoproturon, du diflufenicanil et de l'isopropylaniline sur toutes les fractions sauf pour les fractions minérales grossières $>200 \mu\text{m}_{\text{min}}$ et $200-50 \mu\text{m}_{\text{min}}$. Comme ce qui est observé pour les sols (*Partie 3.1*), l'équilibre est atteint dès six heures de contact pour le diflufenicanil et à 24 h pour l'isoproturon. Pour les cinétiques de rétention de l'isopropylaniline un comportement similaire au diflufenicanil est observé.

B. Capacités de rétention des différentes fractions organiques et organominérales

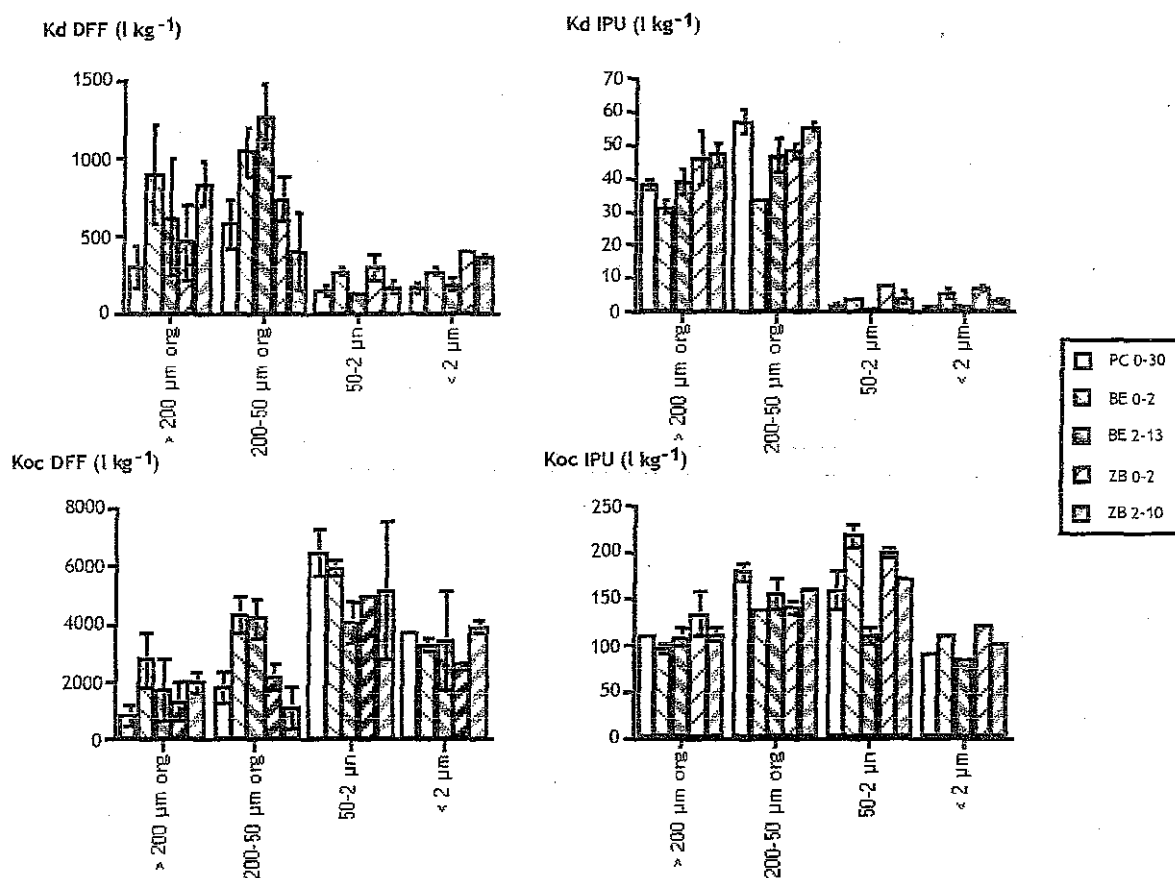


Figure 3.17. Capacités de rétention des différentes fractions organiques présentes dans les sols cultivés (PC 0-30); enherbé (BE 0-2 cm; 2-13 cm) et boisés (ZB 0-2 cm; 2-10 cm) de la Jaillière.

Les résultats obtenus montrent de grandes variations de capacités de rétention (K_d) d'une part entre les fractions issues d'un même horizon en fonction de leur taille et d'autres part des différences significatives entre horizons cultivés, boisés et enherbés (figure 3.17). La plus grande teneur en matière organique des fractions non humifiées ($>200 \mu\text{m}_{\text{org}}$ et $200-50 \mu\text{m}_{\text{org}}$) explique leurs capacités de rétention (K_d) très nettement supérieures aux fractions organo-minérales $<50 \mu\text{m}$.

Ceci est observé pour le diflufenicanil (DFF), l'isoproturon (IPU) (*figure 3.17*), également pour l'isoprpylaniline (IPA).

Les différences de capacités de rétention entre les fractions organo-minérales est en partie expliquée par les différences de teneurs en M.O. comme le montrent les plus forts K_d sur les fines isolées à partir du sol sous forêt (ZB) par rapport au sol enherbé (BE) et au sol cultivé (PC) (*figure 3.17*).

Lorsque l'abondance de la matière organique présente dans chaque fraction est prise en compte (K_{oc}), on observe que l'isoproturon et le diflufénicanil ont des affinités équivalentes voir plus élevées pour les matières organiques humifiées présentes dans les fractions $< 50\mu\text{m}$ par comparaison avec les matières organiques peu décomposées. Pour l'isoproturon, Ces résultats rejoignent des résultats antérieurs obtenus pour l'isoproturon et d'autres herbicides (Barriuso *et al.*, 1994 ; Benoit *et al.*, 1996; Benoit *et al.*, 2000b). Une certaine prudence est néanmoins de rigueur étant donné que MOP et fractions organominérales ont des teneurs en CO très différentes.

L'utilisation des coefficients K_{oc} semble plus pertinente pour comparer les MOP entre elles, celles-ci ayant des teneurs en C.O. voisines. Leur nature liée à l'origine de la végétation joue un rôle non négligeable sur la rétention de ces deux herbicides. En effet, les K_{oc} du diflufénicanil mesurés sur les fractions ($>200 \mu\text{m}_{org}$ et $200-50 \mu\text{m}_{org}$) issues du sol enherbé sont plus élevés que sur des fractions de même taille issue du sol cultivé, mais aussi du sol boisé. Pour l'isoproturon c'est l'inverse avec des K_{oc} sur les MOP issus de la zone boisée qui sont significativement plus élevés que ceux de la zone enherbée. Ceci indique et confirme l'existence de mécanismes de rétention différents entre ces deux herbicides. Les plus grandes valeurs d'angle de contact observées pour les MOP sous forêt que sous bande enherbée, ainsi que les données RMN ^{13}C indiquant un caractère aliphatique plus marqué peuvent expliquer les plus fortes capacités de ces mêmes MOP pour l'isoproturon.

On constate par ailleurs que le K_{oc} des MOP $50-200 \mu\text{m}$ sont toujours plus élevés que les K_{oc} des MOP $> 200 \mu\text{m}$ pour l'isoproturon et dans la plupart des cas pour le DFF (*figure 3.17*). Ceci peut être une influence du changement de composition liée à l'état de décomposition plus avancé des MOP de tailles $50-200 \mu\text{m}$. Une autre explication peut être proposée : la surface d'échange d'adsorption pour les fractions $50-200 \mu\text{m}$ est plus importante que pour les fractions $>200 \mu\text{m}$.

Concernant des modifications de compositions chimiques, les informations RMN indique que deux paramètres évoluent sensiblement lors de la décomposition intervient: augmentation du degré d'aromaticité et augmentation du rapport alkyl/O-alkyl. L'augmentation du caractère aliphatique mais aussi de l'aromaticité de la matière organique dans les premières étapes de la décomposition des résidus MOP pourrait donc expliquer cette augmentation de la rétention. Ahmad *et al.* (2001) montrent une corrélation entre des valeurs de K_{oc} de deux pesticides, le carbaryl et la phosalone et le degré d'aromaticité des MO donné par RMN ^{13}C .

Les mesures d'angles de contact montrent que le caractère hydrophobe estimé d'après les degrés de mouillabilité des fractions MOP décroît avec la taille des particules. Ceci n'explique donc pas l'augmentation des K_{oc} observée lorsque l'on passe des fractions > 200 aux fractions $< 200 \mu\text{m}$.

C. Désorption à partir des différentes fractions organiques et organominérales

L'examen des isothermes de désorption (figures 3.18, 3.19 et 3.20) montre de grandes différences de comportement entre l'isoproturon et le diflufénicanil, comme entre l'isoproturon et son métabolite potentiel l'isopropylaniline. En accord avec ce qui a été montré au niveau des sols (Partie 3.1), la réversibilité de la rétention de l'isoproturon est beaucoup plus élevée que celle du diflufénicanil ou de l'isopropylaniline. Ce résultat nous confirme l'existence de mécanismes de rétention très différents. Concernant l'isopropylaniline, il indique aussi que la formation potentielle de ce métabolite de l'isoproturon entraîne un changement très important de comportement, expliquant en particulier la formation de résidus non extractibles (cf Partie 4).

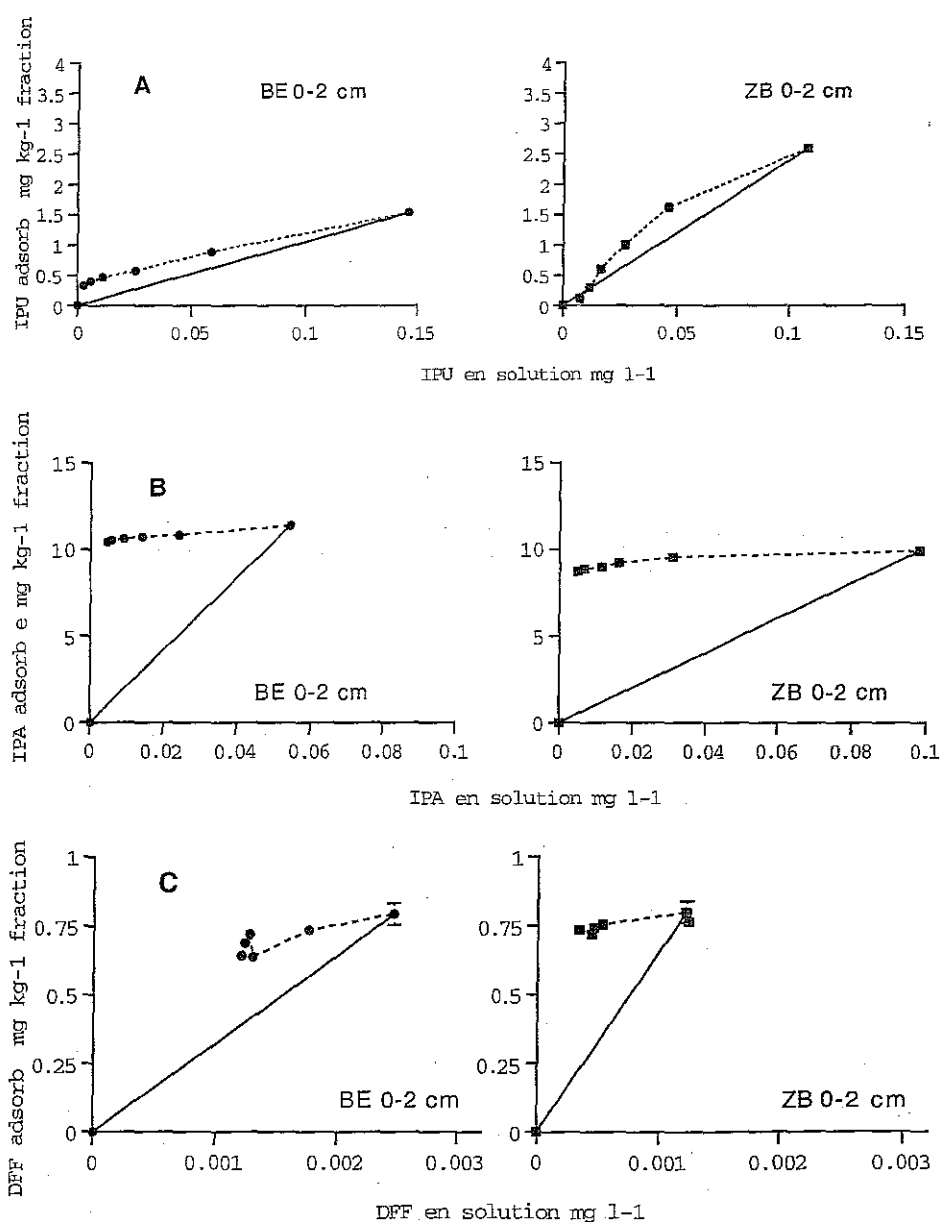


Figure 3.18. Isothermes de désorption de l'isoproturon (A), de l'isopropylaniline (B), et du diflufénicanil (C) pour les fractions MOP > 2mm des horizons 0-2 cm sous bande enherbée (●) et sous forêt (■).

Sur les fractions organiques MOP, la quasi-totalité de l'isoproturon retenu peut repasser en solution (*figures 3.18A et 3.19A*), alors que la désorption de l'isopropylaniline et du diflufénicanil est très faible (*figures 3.18B,C et 3.19 B,C*). Plus de 80% des molécules adsorbées le restent après 5 désorptions. A ce stade le caractère réversible ou irréversible de la rétention diffère peu selon l'origine des fractions : sol cultivé, sol enherbé ou forestier.

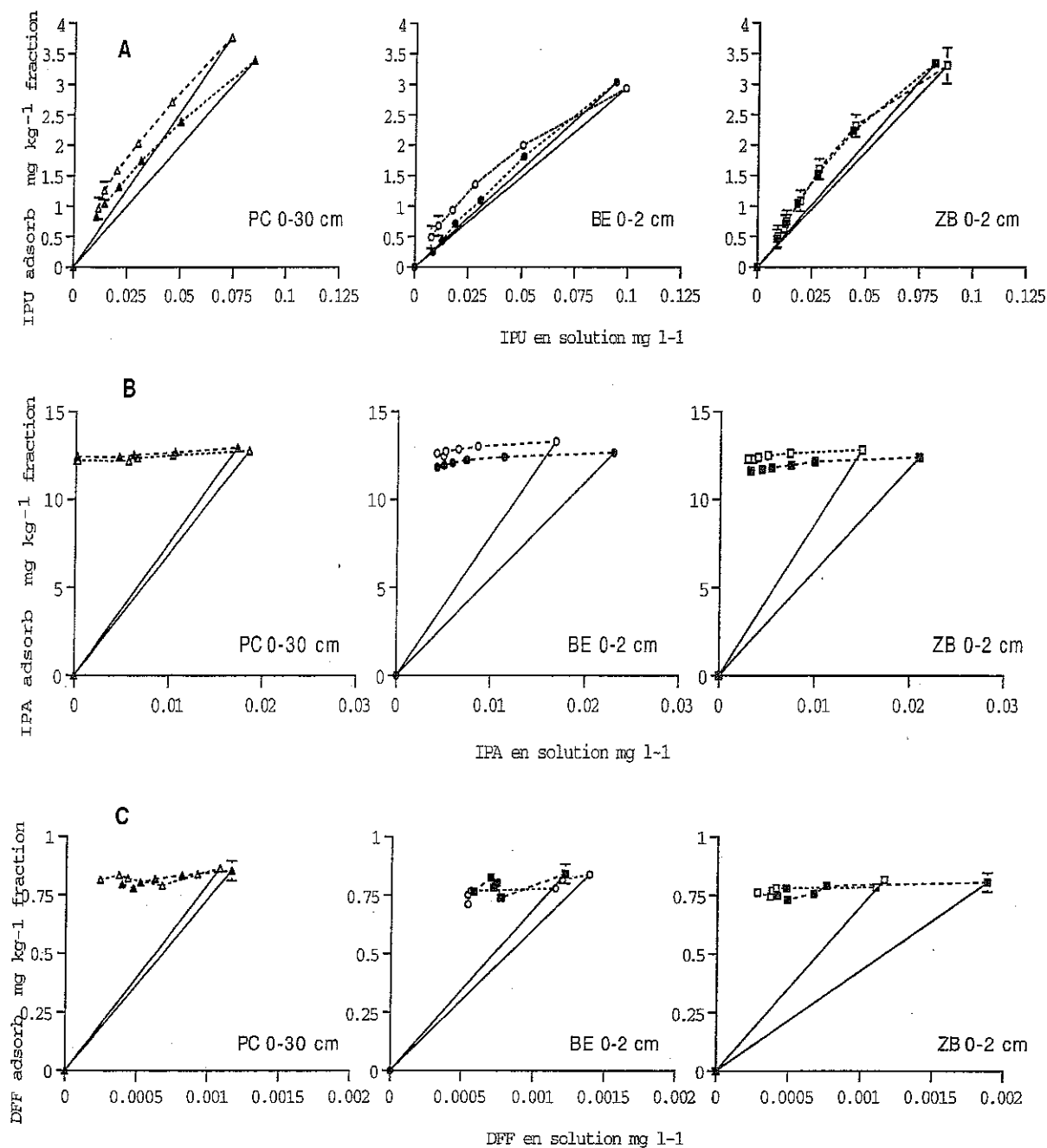


Figure 3.19. Isothermes de désorption de l'isoproturon (A), de l'isopropylaniline (B), et du diflufénicanil (C) pour les fractions MOP des horizons superficiels. Fractions 2mm-200 μm : parcelle cultivée (\blacktriangle), bande enherbée (\bullet) et zone boisée (\blacksquare). Fractions 50-200 μm : parcelle cultivée (\triangle), bande enherbée (\circ) et zone boisée (\square).

Pour les fractions < 50 μm (Figure 3.20), la rétention du diflufénicanil comme de l'isopropylaniline est tout aussi irréversible voir plus que sur les MOP. Pour l'isoproturon, la désorption est beaucoup plus aisée que pour les deux autres molécules. Cependant par comparaison avec le comportement de désorption sur les MOP, les proportions non désorbables après 5 désorptions sont significativement plus grandes sur les fractions organo-minérales : 25 à 40 % d'isoproturon non désorbé.

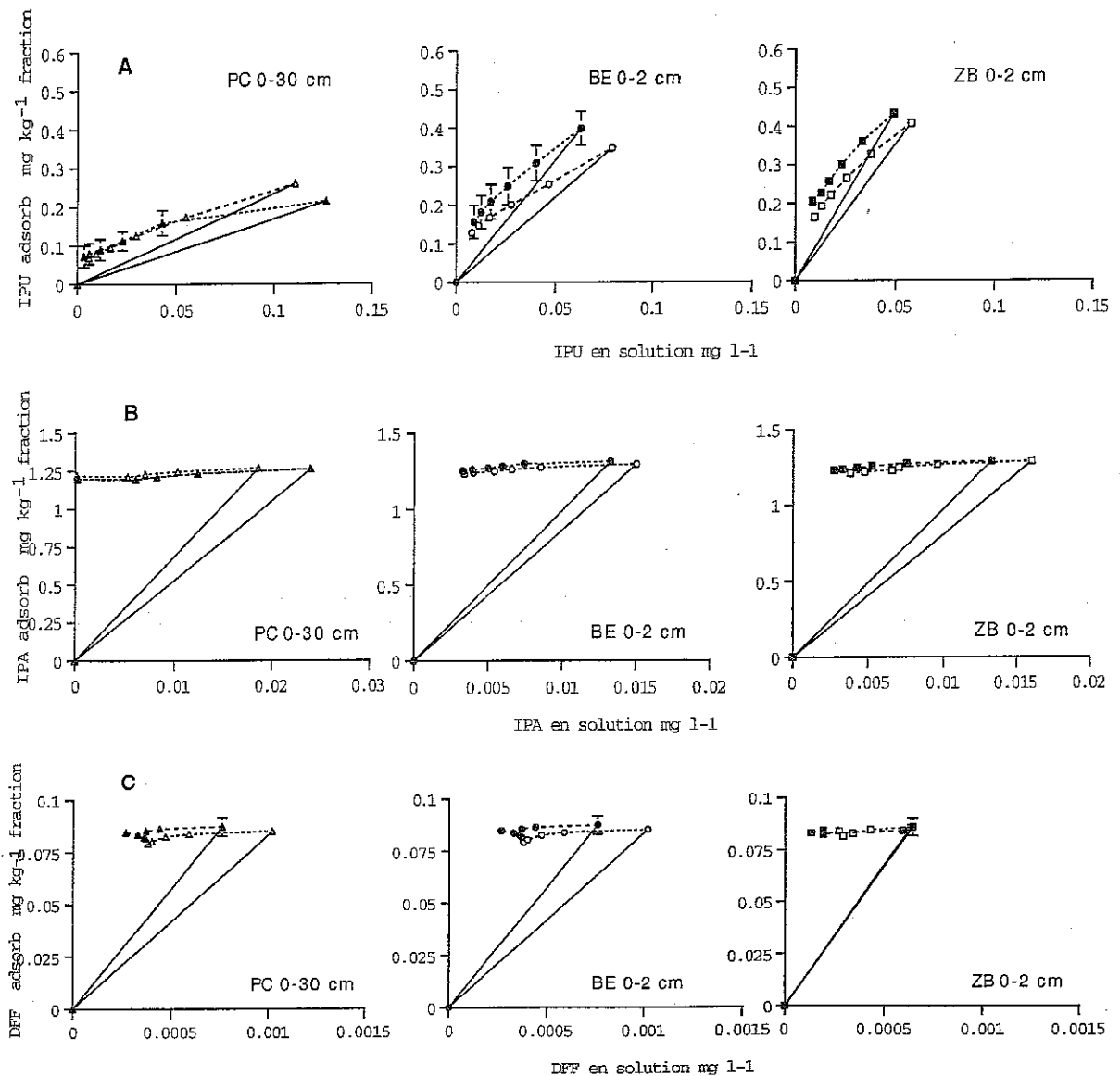


Figure 3.20. Isothermes de désorption de l'isoproturon (A), de l'isopropylaniline (B), et du diflufénicanil (C) pour les fractions organo-minérales < 50 μm des horizons superficiels. Fractions 50-2 μm : parcelle cultivée (\blacktriangle), bande enherbée (\bullet) et zone boisée (\blacksquare). Fractions < 2 μm : parcelle cultivée (\triangle), bande enherbée (\circ) et zone boisée (\square).

3.5. Conclusion

L'étude de l'organisation des horizons superficiels des dispositifs enherbés et boisés sur le site de la Jaillière révèle une **abondance de matières organiques peu décomposées**. Ces matières organiques particulières > 50 µm constituent des surfaces potentielles pour la rétention des produits phytosanitaires présent dans le ruissellement. Elles représentent plus de 44% du carbone organique présent dans le mat racinaire de la bande enherbée et plus de 50% dans la litière de la zone boisée. Des observations en lame mince pour la bande enherbée montrent **une grande accessibilité de ces surfaces**. L'abondance de ces matières organiques particulières et leur accessibilité présuppose une forte réactivité avec les produits phytosanitaires présents dans le ruissellement : circulation latérale à travers le mat racinaire ou verticale vers les horizons inférieurs.

L'étude détaillée des propriétés de rétention de ces différentes matières organiques en fonction de leur localisation dans les profils permet de progresser dans la compréhension des phénomènes de rétention et de conforter d'autres résultats acquis dans ce programme. Les principaux enseignements de ce volet sont :

- Les matières organiques particulières > 50 µm représentent des sites de rétention dont les capacités de rétention sont particulièrement élevées vis-à-vis des produits phytosanitaires.
- Les cinétiques de rétention sur ces matières organiques dans des systèmes maximisant leur accessibilité vis-à-vis des pesticides dissous dans l'eau sont rapides puisque la capacité de rétention est atteinte après quelques heures de contact.
- Des différences importantes de comportement sont observées entre des molécules hydrophobes comme le diflufénicanil ou l'isopropylaniline et une molécule plus soluble dans l'eau comme l'isoproturon. Pour le diflufénicanil, les cinétiques de rétention sont plus rapides et les quantités adsorbées sur les différentes fractions organiques sont beaucoup plus élevées. Ces résultats sont donc en accord avec les résultats obtenus sur le terrain montrant une forte rétention de cette molécule à la surface des bandes enherbées enherbés (Souiller *et al.*, 2002).
- La rétention sur les matières organiques particulières > 50 µm comme sur les fractions organo-minérales plus fines est fortement réversible pour l'isoproturon. Elle est par contre très fortement irréversible pour le diflufénicanil. Si le risque de relargage après rétention dans les horizons superficiels des dispositifs enherbés et boisés semble minime pour le diflufénicanil, il est plus élevé pour l'isoproturon.

- Une influence de la nature des fractions organiques sur les capacités de rétention des deux herbicides étudiés est mise en évidence en croisant des informations sur la composition chimique des matières organiques et des propriétés comme leur degré de mouillabilité. Les matières organiques sous forêt ont des capacités de rétention généralement plus élevées que celle de la bande enherbée pour l'isoproturon alors que le résultat inverse est constaté pour le difufénicanil.

**Dégradation des produits phytosanitaires dans les sols des dispositifs
tampon**

**Cas de l'isoproturon - Sites de la Jaillère, Bignan et Vaux en Vermandois - Zone
enherbées et boisées**

**INRA/INA-PG
UNITE ENVIRONNEMENT ET GRANDES CULTURES**

E. Barriuso, P. Benoit (Coord.), M.P. Charnay, V. Etievant, I. Madrigal

4.1. Objectifs

Ce dernier volet est consacré à la question du devenir des produits phytosanitaires une fois interceptés par les dispositifs tampons. Il concerne l'évaluation des fonctions épuratrices des sols mettant en jeu les processus de dégradation et de stabilisation.

La comparaison entre les trois sites (La Jaillière, Bignan et Vaux en Vermandois) avait pour but d'obtenir des indicateurs sur le fonctionnement biologique de différents types de sol suite à l'implantation de dispositifs enherbés et sur les processus de biodégradation de l'isoproturon dans les différents horizons préalablement étudiés pour la rétention (*Partie 3*). D'autres indicateurs intéressant l'évolution de la disponibilité des résidus formés au cours de la dégradation ont été recherchés afin de fournir des informations sur des risques de mobilité ou de pollution différée. Les processus de stockage faisant intervenir les phénomènes de stabilisation et la formation de résidus non extractibles ont été aussi quantifiés.

Des incubations en conditions contrôlées ont permis de suivre la minéralisation de molécules marquées au ^{14}C et en parallèle l'évolution temporelle de leur disponibilité et la nature des résidus extractibles par analyse chromatographique. Des suivis similaires de la dissipation de pesticides marqués au ^{14}C ont été réalisés sur échantillons non remaniés afin de mettre en évidence le rôle éventuel de la structure des horizons sur les vitesses de dégradation et la formation de résidus non extractibles.

4.2. Matériels et Méthodes

La biodégradation du ^{14}C -isoproturon est suivie pendant 30 à 35 jours dans des incubations en conditions contrôlées de laboratoire. La température choisie est de 18°C voisine de la température moyenne sur les sites atlantiques (Bignan et la Jaillière) pendant la période estivale (Patty, 1997 : *Partie 1*).

Protocole d'incubation sur sol remanié

Après avoir séché partiellement le sol à l'air libre pendant une nuit, le sol est tamisé à 2 mm. L'équivalent de 5 g de sol, placé dans des tubes à centrifuger Corex de 25 ml est apporté un millilitre d'une solution aqueuse d'isoproturon (0.66 mg l^{-1} et 8500 Bq ml^{-1}). Cet apport permet d'amener les différents sols à une humidité comprise entre 80% et 100% de la capacité au champ. La dose d'isoproturon appliquée est de 0.132 mg kg^{-1} de sol sec (d'après Patty, 1997, l'apport cumulé entre 1992-1996 dans les cinq premiers mètres de la bande enherbée correspond à $0.200 \text{ mg d'isoproturon kg}^{-1}$ de sol pour les dix premiers centimètres de profondeur). Les tubes à centrifuger sont ensuite placés dans des flacons d'incubations hermétiquement fermés où sont placés des

pilluliers contenant 5 ml de NaOH (0.5 M) servant à piéger le CO₂ produit par la respiration du sol. Puis, l'ensemble des bocaux est disposé dans une armoire thermostatée à 18 °C et à l'obscurité.

Protocole d'incubation sur sol non remanié (petites colonnes de sol)

Des cylindres de sol non perturbés sont échantillonnés dans les horizons suivants pour les sites de la Jaillière et Bignan : PC 0-5 cm, BE 0-5 cm et 5-10 cm, ZB 0-5 cm. A Bignan, deux prélèvements supplémentaires sous prairie-jachère : JA 0-5 cm et JA 5-10 cm. Les prélèvements (diamètre 5 cm par 5 cm de haut) sont effectués à l'aide d'un anneau métallique enfoncé dans le sol (*Figure 4.1*). Ils sont conservés en chambre froide jusqu'au début des incubations.

Chaque cylindre est ensuite découpé sur son pourtour à l'aide d'un emporte-pièce formant des blocs de sols de la dimension suivante : 2,7 cm de diamètre x 5 cm de hauteur (*Figure 4.1*). Le sol du pourtour des échantillons est utilisé pour une mesure d'humidité à 105°C. Les blocs ainsi redécoupés sont transférés dans des pilluliers et pesés individuellement. Selon les horizons, l'humidité pondérale moyenne des cylindres varie entre 0.3 et 0.5 g/g. Selon les horizons prélevés, chaque cylindre contient entre 10 et 15 g de sol sec. Cette masse est plus faible pour les échantillons prélevés dans les litières sous bois (ZB 0-5 cm) ou les mats racinaires sous prairie (BE 0-5 cm).

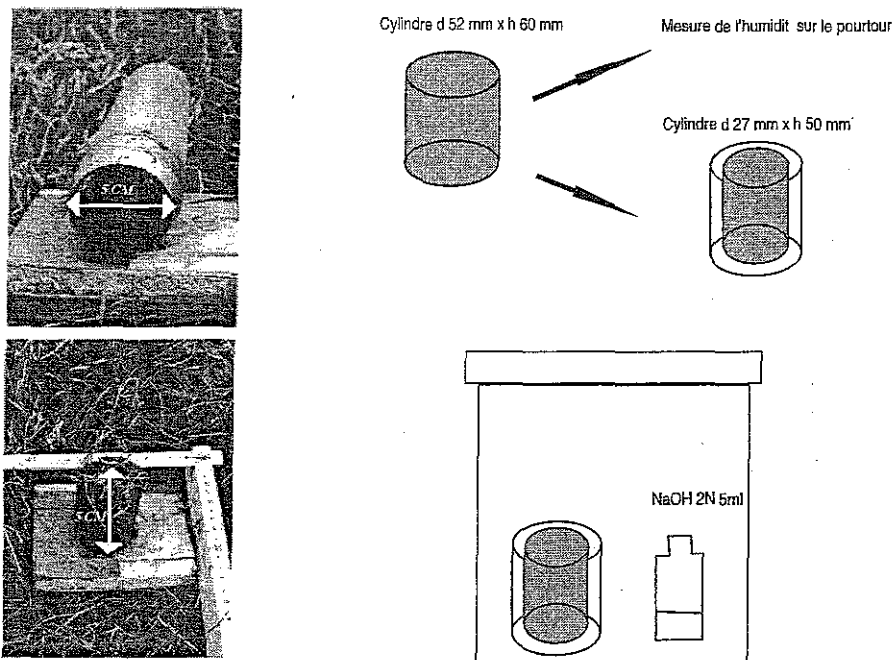


Figure 4.1. Prélèvement et incubation de blocs de sols non perturbés (5 X 5 cm) pour suivre la dégradation de ¹⁴C isotroturon à 18 °C et une humidité équivalente à 100% de la capacité au champ.

Sur chaque cylindre, 1 ml d'une solution aqueuse d'isotropuron (2,5 mg l⁻¹ et 34 kBq ml⁻¹) est distribué à la pipette. Cet apport permet d'amener les différents sols à une humidité proche de la capacité au champ. La dose d'isotropuron appliquée est un peu plus élevée que sur les échantillons tamisés puisqu'elle est comprise entre 0.165 et 0.250 mg kg⁻¹ de sol sec. Chaque cylindre est placé

des flacons de 1 l hermétiquement fermés où sont placés des piluliers contenant 5 ml de NaOH (2 M) servant à piéger le CO₂ produit par la respiration du sol. Puis, l'ensemble des bocaux est disposé dans une armoire thermostatée à 18 °C et à l'obscurité.

Suivi de la minéralisation

Au cours des deux séries d'incubation, les solutions de NaOH sont remplacées périodiquement aux jours 1, 3, 7, 15, 22 et analysées pour leur contenu en ¹⁴C-CO₂ et CO₂ total. La minéralisation de l'isoproturon est caractérisée par le suivi des cinétiques de dégagement de ¹⁴CO₂. Le CO₂ total issu de la minéralisation de la matière organique est mesuré par colorimétrie (Skalar).

Extraction et disponibilité des résidus

Pour les échantillons remaniés, trois répétitions de chaque échantillon sont retirées pour subir des extractions aux dates suivantes 0, 3, 7, 15 et 30 j. Ils sont extraits successivement une fois avec 10 ml de CaCl₂ 0,01M puis trois fois avec 10 ml de méthanol.

Un protocole similaire est appliqué pour les échantillons non remaniés. Transférés dans des tubes à centrifuger Corex de 150 ml, ils sont extraits avec 40 ml de CaCl₂ 0,01M (une extraction) puis trois fois avec 40 ml de méthanol. Ce protocole d'extraction n'est appliqué qu'à trois dates : 0, 15 et 35 jours d'incubation.

Après agitation à 23 ± 1 °C pendant 24 h et centrifugation pendant 10 min à 5000 g, la radioactivité dans le surnageant est mesurée par scintillation liquide et permet de déterminer les quantités extraites à chaque extraction. Après extraction, les échantillons de sol contenant des résidus d'isoproturon non extractibles sont séchés et homogénéisés par broyage. La radioactivité des échantillons solides est déterminée par piégeage du ¹⁴CO₂ produit par combustion (Oxidizer Packard B307).

Analyse et identification de résidus extractibles

Les extraits aqueux sont filtrés (papier filtre Whatman 90), préconcentrés sur cartouches C18 (200 mg; Alltech). et repris dans 6 ml de méthanol auxquels sont ajoutés 6 ml d'eau pour se placer dans les conditions de l'analyse chromatographique. Les extraits méthanoliques sont préconcentrés par évaporation sous vide à 45°C (évaporateurs rotatifs Büchi RE 111 et Heidolph 94200) et repris dans un mélange méthanol/eau 50/50 (v/v) puis filtrés à 0.45 µm. L'analyse en chromatographie liquide haute performance (CLHP) utilise une colonne C18 Novapack (5 µm; 4.6x250 mm) couplée à un détecteur à barrettes de diode (Waters 990) et à un détecteur de radioactivité en flux continu (Packard-Radiomatic Flo-One β A-500). La phase mobile est un mélange 50/50 méthanol-eau (v/v) pendant 7 minutes puis passe à 100% de méthanol selon un gradient linéaire après 15 minutes. Les volumes injectés (Injecteur automatique Waters 717) varient entre 50 et 400 µL.

4.3. Résultats et Discussion

A. Caractérisation de l'activité microbienne globale

A.1. Sols remaniés

Les cinétiques de minéralisation du carbone organique (CO) total ont été déterminées pour les différents échantillons. Ces cinétiques nous permettent de comparer les différents échantillons du point de vue de l'activité de leur microflore totale. La *figure 4.2.* présente les taux de C.O. minéralisé au bout de 30 jours.

Dans les conditions d'incubation, nous observons une minéralisation du carbone organique particulièrement importante dans les horizons superficiels des dispositifs enherbés par rapport aux parcelles cultivées et ce, sur les trois sites. Ceci est probablement dû à la présence de matière organique fraîche facilement assimilable (débris végétaux, sécrétions racinaires) d'une part, et d'autre part à la présence d'une biomasse microbienne riche et abondante (Whitehead et al., 1979; Merckx et al., 1985). Pour les horizons superficiels (0-2 cm) des dispositifs enherbés, on constate que les taux de minéralisation du C.O. à 30 jours décroissent dans le sens Vaux (4.2% du C.O. total) > Bignan (3% du C.O. total) > la Jaillièrre (2.5 % du C.O. total).

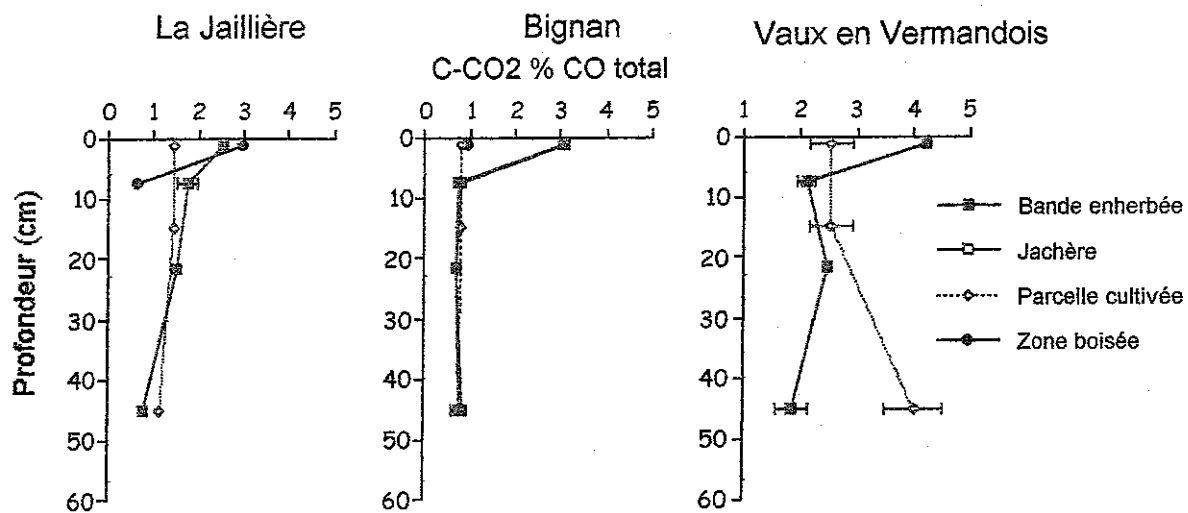


Figure 4.2. Profils de minéralisation du C.O. pour les 3 sites. Proportions du C minéralisé à 30 jours d'incubation à 18°C- humidité équivalente à 90% de la capacité au champ.

La forte minéralisation du C.O. dans les sols boisés (*figure 4.2*) est reliée à leurs teneurs en C.O. total plus élevé en particulier à La Jaillièrre. Cependant, cette minéralisation ne représente que 0.93 % du C.O. total (ZB 0-5) à Bignan). En surface, la matière organique sous couverts boisés est donc beaucoup moins facilement dégradable que sous couvert herbacé. Dans la litière (ZB 0-2)

de la Jaillière, le C.O. se minéralise plus rapidement dû au faible degré de décomposition des résidus végétaux présents. Sous cette litière, la minéralisation chute à 0.64 % du C.O. (minéralisé en 30 jours) à un niveau nettement inférieur à celui de l'horizon BE 2-13. Là encore, la matière organique présente dans le sol enherbé est plus facilement dégradable que dans le sol boisé à la même profondeur.

Sous les dispositifs enherbés à Bignan, la respiration chute brutalement avec la profondeur (*figure 4.2*), puisque la proportion de carbone minéralisé dans les horizons 2-13, 13-30 et 30-60 sous bande enherbée et jachère se situe entre 0.7 et 0.8 % du carbone présent. Ces valeurs sont comparables à celles qui sont mesurées sur la parcelle cultivée (tableau 3.3). À La Jaillière, la même observation peut être faite; on note toutefois une diminution plus progressive de la minéralisation du carbone organique dans le profil sous la bande enherbée. Dans ce cas, les valeurs de minéralisation restent plus élevées que dans la parcelle cultivée témoin, excepté pour l'horizon 30-60 cm (*figure 4.2*). Pour le sol de Vaux, une différence importante est notée pour les horizons 30-60cm avec une plus forte minéralisation du C.O. sous culture. Ceci est expliqué par le caractère carbonaté du sol qui est nettement plus marqué dans cet horizon sous la bande enherbée. En conséquence, nous supposons que le C serait moins rapidement dégradé en raison d'une stabilité via protection chimique (effet Ca^{2+}) ou physique (plus grande stabilité des agrégats en ambiance calcaire).

A.2. Sols non remaniés

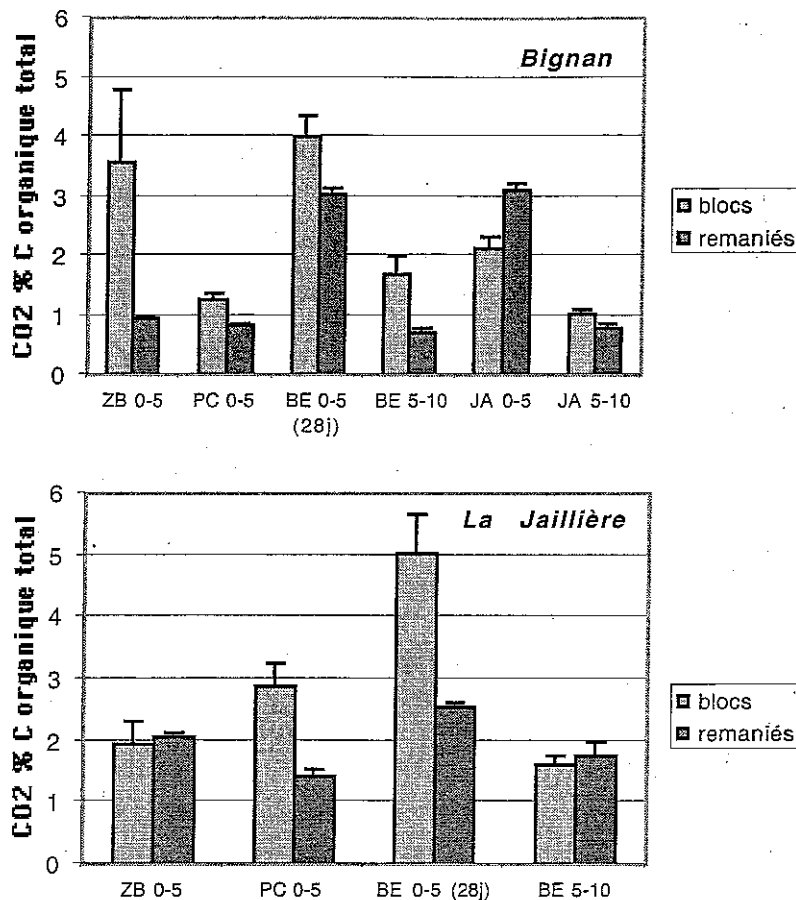


Figure 4.3: Minéralisation du CO total. Comparaison des proportions de C.O. minéralisés à 28 jours entre échantillons remaniés/non remaniés (blocs).

Les taux de minéralisation du C.O. mesurés après 30 jours d'incubation à 18°C et 90% de la capacité au champ montrent des tendances similaires entre échantillons remaniés et non remaniés prélevés dans les différents horizons de surface sous forêt (ZB), sous bande enherbée (BE) et sous cultures (PC). Une plus grande variabilité est observée pour les blocs de sols non remaniés (figure 4.3.). Elle est attribuée à une plus grande hétérogénéité de ce type de prélèvement individuel. A l'inverse, le tamisage du sol contribue à homogénéiser les échantillons. Néanmoins, pour les deux sites, nous observons une minéralisation du carbone organique particulièrement importante dans les horizons superficiels des dispositifs enherbés par rapport aux parcelles cultivées.

Concernant les sols des zones boisées, les résultats sur blocs non remaniés de la Jaillière confirment la forte minéralisation du C.O. de la litière mais toujours dans des proportions inférieures au C.O. de la surface enherbée. A Bignan les résultats diffèrent sensiblement de ceux obtenus sur sols remaniés.

B. Minéralisation de l'isoproturon

B.1. Sols remaniés

Parallèlement à la respiration globale, une minéralisation de l'isoproturon particulièrement importante est observée dans les horizons superficiels des dispositifs enherbés et des zones boisées (figure 4.4). Dans ces horizons, la minéralisation au trentième jour d'incubation atteint entre 13 et 25 % de l'isoproturon initialement appliqué dans les horizons 0-2 cm des dispositifs enherbés. À Vaux, la minéralisation de l'isoproturon est la plus élevée avec 25% du ^{14}C minéralisé en fin d'incubation. A Bignan, elle dépasse nettement la minéralisation de l'isoproturon à la Jaillière en particulier dans le sol en jachère (JA 0-2), elle atteint une valeur maximale de 19% du ^{14}C initial.

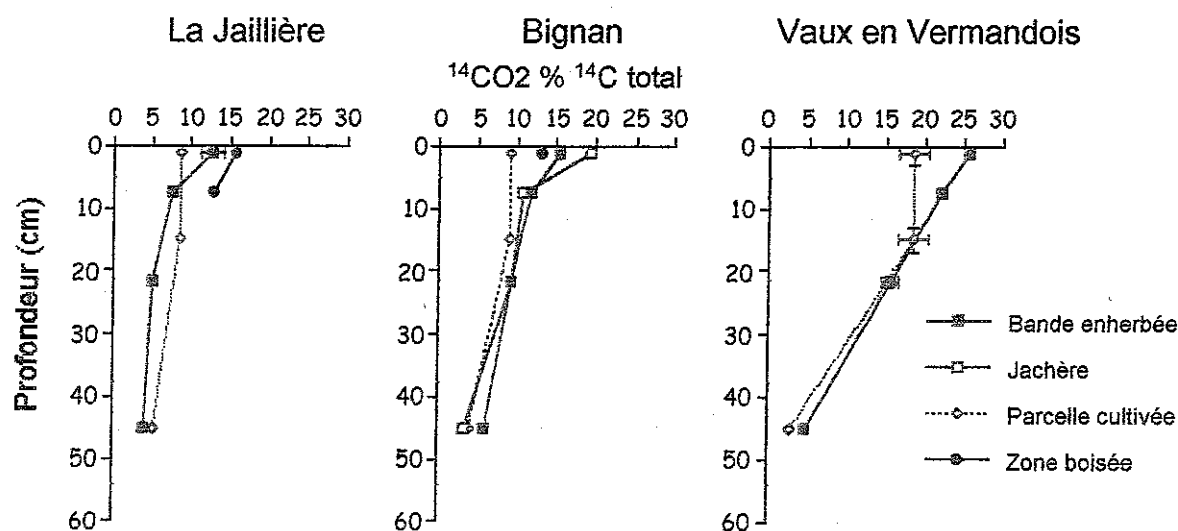


Figure 4.4. Profils de minéralisation du ^{14}C -isoproturon pour les 3 sites. Proportions minéralisées à 30 jours d'incubation à 18°C - humidité équivalente à 90% de la capacité au champ.

Les profils des capacités minéralisatrices des trois sites montrent que dans les horizons plus profonds (30-60 cm), les taux de minéralisation de l'isoproturon se situent entre 4 et 6% et à des niveaux comparables entre les sols enherbés et cultivés (figure 4.4). De façon similaire à ce qui est observé pour la minéralisation du carbone organique total, la minéralisation de l'isoproturon diminue avec la profondeur des sols des dispositifs enherbés, à La Jaillière comme à Bignan et Vaux. Il est frappant de noter que les taux de minéralisation du ^{14}C -isoproturon sont analogues sous bandes enherbées et sous cultures dans les horizons inférieurs à 15 cm. En l'occurrence, la stimulation de l'activité minéralisatrice concerne essentiellement les horizons superficiels marqués par l'influence de la prairie et ses apports de C facilement assimilable. Cette constatation est valable aussi bien pour les Brunisols que pour le Calcisol.

La comparaison des cinétiques de dégagement de CO₂ total et de ¹⁴C-CO₂ suggère que la minéralisation d'isoproturon commence quelques jours après la minéralisation du carbone facilement dégradé particulièrement dans les horizons profonds des dispositifs enherbés. En effet, une phase de latence de 2 à 3 jours est observée dans les cinétiques de minéralisation de l'isoproturon. Elle n'est pas présente dans les cinétiques de minéralisation du C.O. total. Malgré cette légère différence dans l'allure des cinétiques, une relation générale apparaît entre l'activité de la microflore totale et la minéralisation de l'isoproturon. Ces résultats sont cohérents avec d'autres travaux sur la minéralisation de cet herbicide dans des sols (Perrin-Ganier *et al.*, 1995 ; Lehr *et al.*, 1996; Lehr *et al.*, 2001).

B.2. Sols non remaniés

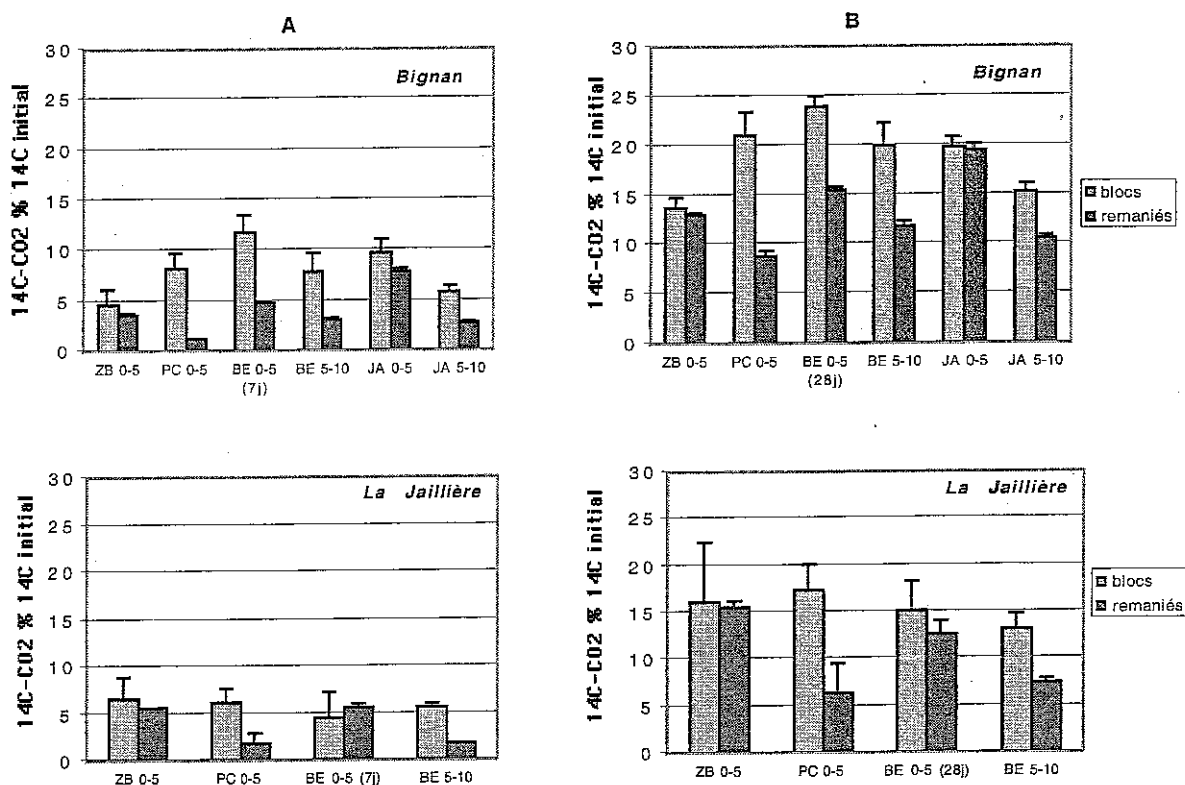


Figure 4.5: Minéralisation du ¹⁴C isoproturon. Comparaison entre sols remaniés/non remaniés (blocs). A : après 7 jours ; B : après 28 jours.

Les proportions de ¹⁴C dégagé suite à la minéralisation de l'isoproturon au bout de 7 et 28 jours d'incubation sont comparées dans les deux systèmes d'incubation (*figure 4.5 A et B*). Dans les horizons superficiels des dispositifs enherbés et des zones boisées, l'isoproturon est minéralisé dans des proportions tout aussi élevées dans les échantillons remaniés et non remaniés (entre 12 et 15%). Par contre, pour les horizons cultivés, comme les horizons racinaire 5-10 cm, le type d'échantillon utilisé semble influencer sur le taux de minéralisation ; les échantillons non remaniés montrant une capacité de minéralisation plus élevée que les échantillons tamisés. Pour la majorité des échantillons, cette différence liée au mode d'incubation et au type d'échantillon est observée dès les 7 premiers d'incubation (*figure 4.5.A*).

Les deux séries de résultats confirment la plus forte capacité minéralisatrice du sol de Bignan qui dépasse nettement celle à la Jaillièrre, en particulier dans les horizons superficiels (0-5 cm) sous bande enherbée et jachère où elle dépasse 20% du ^{14}C initial.

C. Identification des principaux métabolites de l'isoproturon

C.1. Sols remaniés

Le principal métabolite détecté dans les extraits à l'eau et au méthanol est le monodémethyl-isoproturon à la Jaillièrre et Bignan. Pour le sol de Vaux, ce métabolite est également présent, mais un métabolite plus polaire et non identifié est formé dans des proportions plus importantes. La **figure 4.6** présente l'évolution des proportions du monodémethyl-isoproturon et celles de l'isoproturon dans les extraits eau et méthanol. Dans les extraits, le monodémethyl-isoproturon apparaît généralement entre le troisième et le septième jour d'incubation dans les horizons superficiels des parcelles cultivées (PC 0-30) et des dispositifs enherbés et boisés des sites de la Jaillièrre et de Bignan.

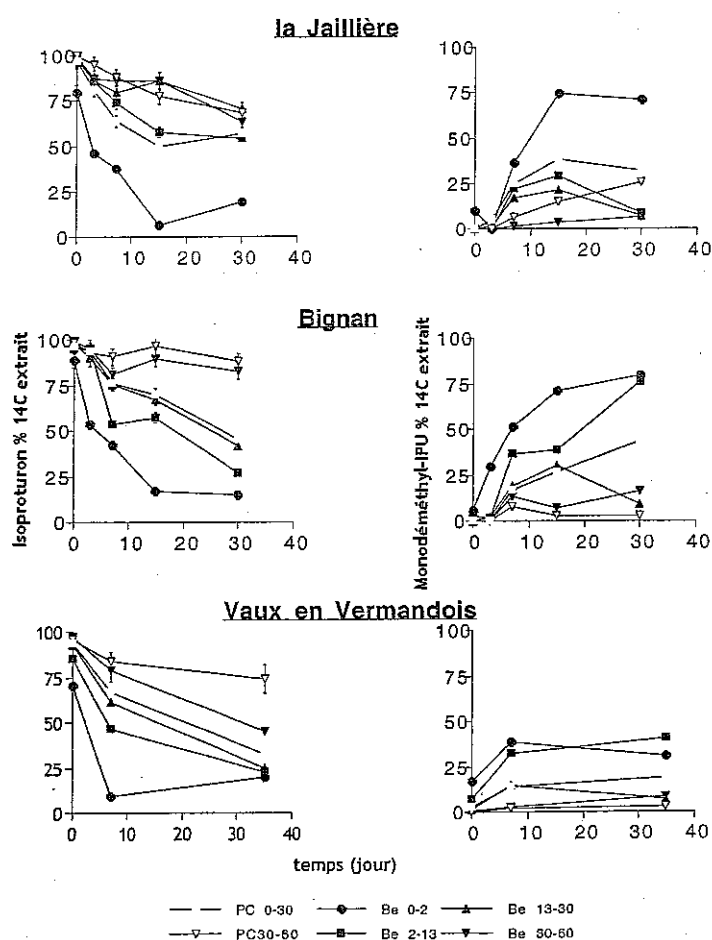


Figure 4.6. Proportions d'isoproturon et de monodémethyl-isoproturon extractibles

La plus forte présence de monodémethyl-isoproturon est noté dans les horizons superficiels des dispositifs enherbés : BE 0-2 qui sont caractérisées par les plus fortes activités de minéralisation du ^{14}C isoproturon. Pour les trois sites, la proportion du monodémethyl-isoproturon dans les extraits diminue avec la profondeur indiquant une dégradation maximale au niveau des mats racinaires et décroissante vers les horizons plus profonds. La comparaison avec le sol cultivé indique que la dégradation de l'isoproturon et la formation du métabolite déméthylé est exacerbée dans les horizons très superficiels de la bande enherbée (*figure 4.6*). Enfin dans les horizons superficiels des zones boisés, l'isoproturon reste majoritaire dans les extraits aqueux et le monodémethyl-isoproturon atteint des proportions inférieures dans les extraits.

Le didémethyl-isoproturon est un autre métabolite détecté mais dans des quantités très faibles. On note que dans les extraits au méthanol, on observe en général une présence du didémethyl-isoproturon plus importante que dans les extraits à l'eau. L'isopropyl-aniline n'est pas retrouvé dans les différents extraits. Ce métabolite de l'isoproturon (Mudd *et al.*, 1983) est très rarement retrouvé dans le sol en raison de ces propriétés d'adsorption. Les données obtenues sur sa rétention dans les sols enherbés et cultivés de la Jaillière montrent en effet des capacités d'adsorption bien supérieures à celle de l'isoproturon (*cf. partie 3*).

La dégradation observée au travers de la diminution de la proportion d'isoproturon dans les extraits et de l'apparition concomitante de métabolites en particulier monodémethyl-isoproturon et métabolites polaires encore non identifiés est beaucoup plus intense dans les horizons superficiels et en particulier dans les tout premiers centimètres des sols enherbés (BE 0-2 et JA 0-2 à Bignan, BE 0-2 à la Jaillière et Vaux). Elle se produit dès les premiers jours d'incubation. Par comparaison, la dégradation dans les horizons labourés (PC 0-30 sur les 2 sites) est plus lente et progressive bien qu'importante. L'extraction différée dans l'eau et le méthanol des 2 principaux métabolites indique probablement que les métabolites formés au cours de la dégradation se trouvent retenus de plus en plus fortement par le sol.

C.2. Sols non remaniés

De façon similaire, l'isoproturon et son principal métabolite monodémethyl-isoproturon (*Figure 4.7.*) sont suivis dans les extraits cumulés (eau et méthanol) obtenus à partir des blocs structurés des différents horizons de surface. Ce suivi confirme les résultats précédents avec l'apparition du monodémethyl-isoproturon mais également de métabolites polaires non identifiés mais identiques à ceux observés dans la première série d'expérience. Par rapport à la première série d'incubation de sol remanié, on note des proportions d'isoproturon retrouvé dans les extraits plus faibles après incubation en sol non remanié. De même, le monodémethylisoproturon représente généralement une plus faible proportion de la radioactivité extraite.

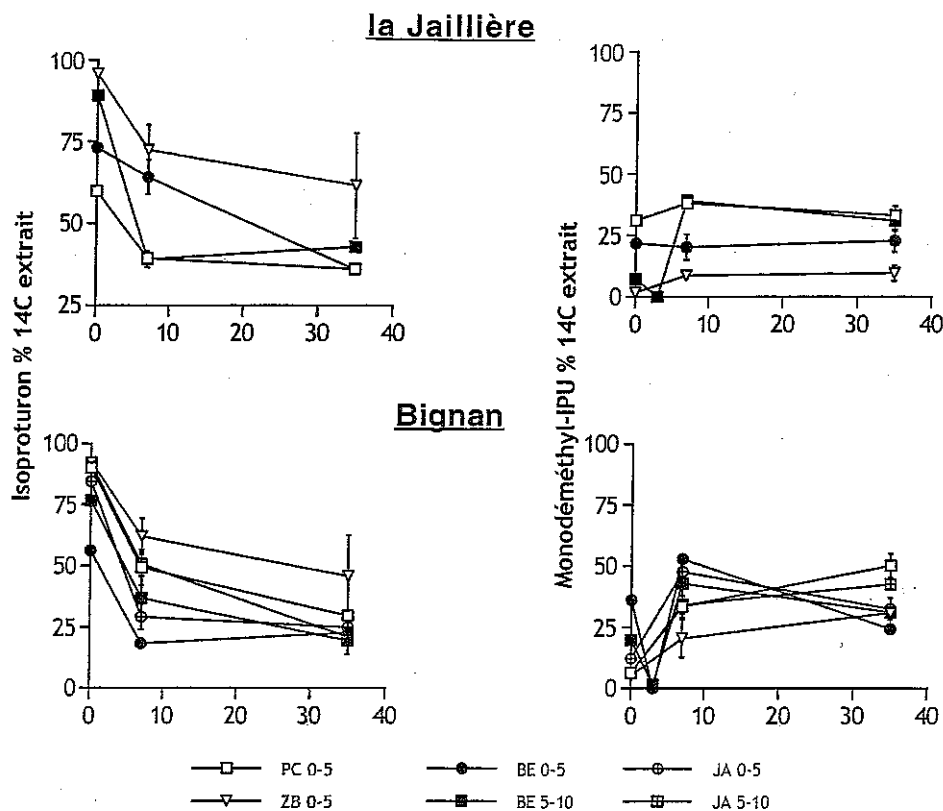


Figure 4.7. Proportions d'isoproturon et de monodéméthyl-isoproturon extractibles

Les échantillons où la diminution de la molécule parent est la plus rapide dans les fractions extractibles sont ceux où la minéralisation de l'isoproturon est la plus rapide et efficace. Dans tous les horizons, cette dégradation a lieu, elle semble plus rapide sous bande enherbée à Bignan et à la Jaillière. Sur ce site néanmoins la disparition de l'isoproturon dans le sol cultivé est aussi très rapide ce qu'indiquait la première série d'incubation. Sous forêt, la disparition de l'isoproturon se fait par contre selon des cinétiques plus lentes.

D. Disponibilité des résidus d'isoproturon

Dans tous les cas, l'extractibilité des résidus d'isoproturon diminue rapidement au cours du temps, traduisant une diminution rapide de la disponibilité de ces résidus. Ce paragraphe ne concerne que la série d'incubation sur sol remanié.

Pour les sites de Bignan et de Vaux, la proportion des résidus extractibles à l'eau diminue plus rapidement dans les sols superficiels des dispositifs enherbés et boisés que dans le sol cultivé (0-30 cm). A La Jaillière, la diminution du ^{14}C extractible à l'eau est aussi rapide dans l'horizon PC (0-30) que dans l'horizon superficiel BE (0-2). Après trente jours d'incubation, la proportion de ces résidus extractibles à l'eau est cependant faible pour tous les échantillons superficiels. A la profondeur 30-60 cm, la proportion des résidus extractibles à l'eau est encore significative puisqu'elle représente entre 12 et 28 % du ^{14}C initial. Les quantités de résidus de ^{14}C -isoproturon extrait par le méthanol diminuent de façon moins rapide que les résidus extractibles par l'eau et ce quelle que soit la

nature des échantillons. La diminution la plus marquée concerne les horizons superficiels des dispositifs enherbés des trois sites et des zones boisées à La Jaillière comme à Bignan.

Sur la base de ces données quantitatives et des concentrations d'isoproturon, un coefficient de partage de l'isoproturon entre la phase aqueuse et la phase solide est estimé au cours de l'incubation en utilisant les concentrations en isoproturon dans les extraits CaCl_2 (Gaillardon et Sabar, 1994). Les variations de concentration en isoproturon dans les extraits méthanoliques permettent d'estimer les quantités d'isoproturon non dégradé restant adsorbé au cours de l'incubation (Benoit *et al.*, 1999). Les résultats obtenus sont présentés dans la *figure 4.8* et regroupés sous forme de tableaux en annexe 2. Ces résultats mettent en évidence encore une différence importante de comportement de l'isoproturon dans les sols des parcelles cultivées et ceux des dispositifs enherbés, en particulier à La Jaillière et Vaux.

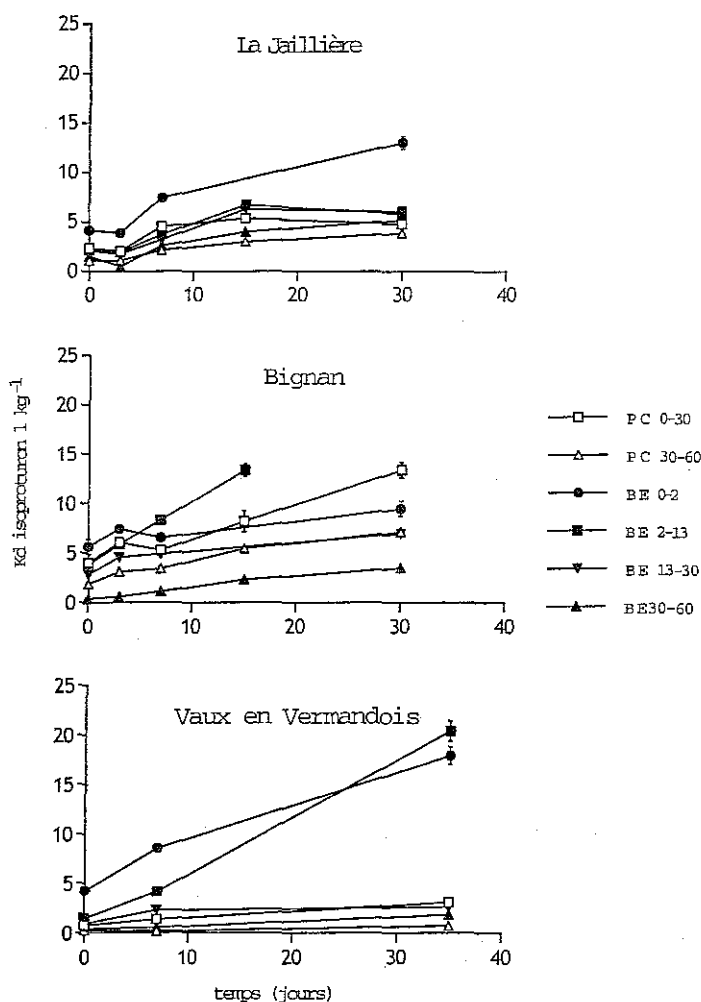


Figure 4.8. Evolution du coefficient K_d de l'isoproturon au cours des incubations de sols remaniés.

Pour les trois sites, l'augmentation de la rétention est beaucoup plus nette pour les horizons de surface 0-2 et 2-13cm des sols enherbés que dans les horizons 30-60cm ; l'augmentation la plus marquée étant observée dans l'horizon 2-13 cm du Calcisol de Vaux où le K_d passe de la valeur 1,4

au temps 24h à 20,4 à 35 jours. A la Jaillièrre, on retrouve des variations de K_d conformes à une étude antérieure portant sur l'isoproturon dans les horizons superficiels des bandes enherbées et de la parcelle cultivée (Benoit *et al.*, 1999). De telles variations de K_d ont été observées pour la molécule d'isoproturon dans d'autres sols (Gaillardon et Sabar, 1994; Cox et Walker, 1998; Walker et Jurado-Exposito, 1998). L'augmentation des K_d estimés après extraction traduit une diminution de la disponibilité de l'herbicide au cours de son temps de séjour dans le sol. En ce sens, on note une convergence des résultats d'isothermes de désorption et d'extraction après incubation montrant une réduction de disponibilité des résidus plus marquée dans le Calcisol de Vaux que dans les deux Brunisols. L'augmentation apparente n'est pas uniquement due à une cinétique de rétention lente, en partie contrôlée par les processus de diffusion. Elle est aussi expliquée par la diminution des concentrations dans les extraits CaCl_2 suite à la dégradation préférentielle de l'herbicide en solution aqueuse (Cox et Walker, 1998). C'est en effet dans les horizons 0-2 et 2-13 cm des sols enherbés que la dégradation de l'isoproturon est la plus importante (Benoit *et al.*, 1999; Madrigal. *et al.*, 2002).

E. Formation de résidus non extractibles

E.1. Sols remaniés

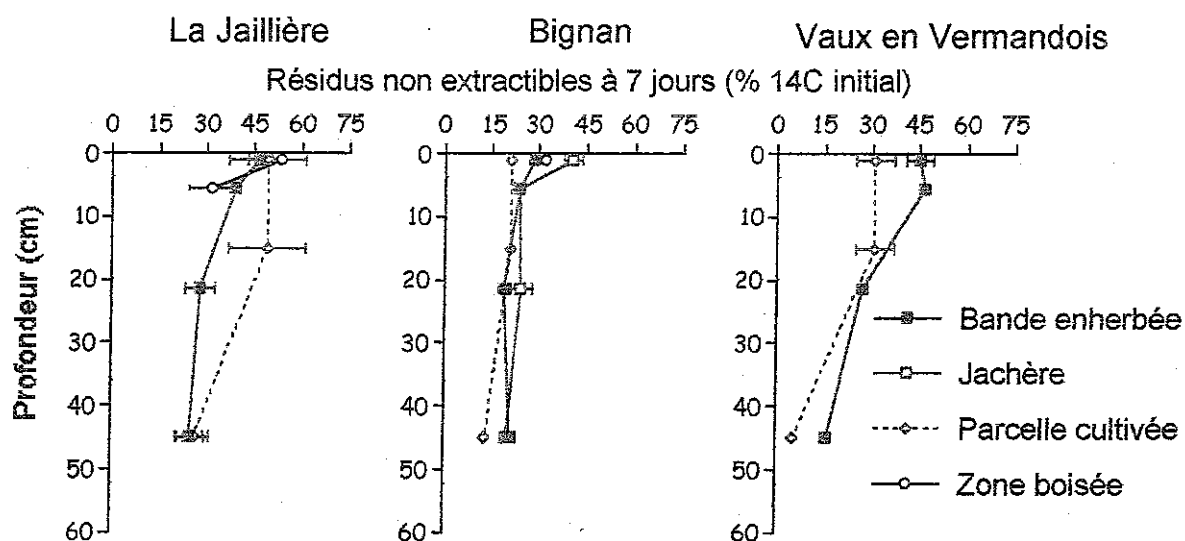


Figure 4.9. Profils de formation des résidus non extractibles de ^{14}C isoproturon après 7 jours d'incubation à 18°C .

Parallèlement à la diminution de l'extractibilité des résidus et à la minéralisation de l'isoproturon, une proportion croissante de résidus d'isoproturon se retrouve sous forme non extractible. Pour tous les sols étudiés, cette proportion augmente rapidement dans les premiers jours d'incubations. Elle atteint un maximum pour les horizons superficiels et en particulier ceux des dispositifs enherbés et boisés. La comparaison entre sols enherbés (0-2 cm) et boisés (0-5 cm)

montre cependant une tendance plus forte à former des résidus non extractibles pour les premiers. La tendance à former ces résidus non extractibles diminue également avec la profondeur (*figure 4.9*).

À Bignan, les proportions les plus importantes de résidus non extractibles sont observées dans l'horizon 0-2 cm sous jachère (65 % du ^{14}C initial) et sous bande enherbée (56 % du ^{14}C initial) après 30 jours d'incubation. Dans la parcelle cultivée témoin, 47 % du ^{14}C initial se trouve sous forme de résidus non extractibles (PC 0-30).

À La Jaillière, un comportement différent est observé. La formation des résidus non extractibles est plus importante dans l'horizon superficiel PC 0-30 (64 % du ^{14}C initial) que dans les horizons de la bande enherbée BE 0-2 (49 % du ^{14}C initial) et de la zone boisée ZB 0-2 (47 % du ^{14}C initial). Ce résultat est surprenant car il contraste avec le comportement observé sur le site de Bignan et surtout avec les résultats antérieurs obtenus sur le site de La Jaillière (Vidon, 1997 ; Benoit *et al.*, 1999 ; 2000a). Cette différence n'a pu être expliquée.

E.2. Sols non remaniés

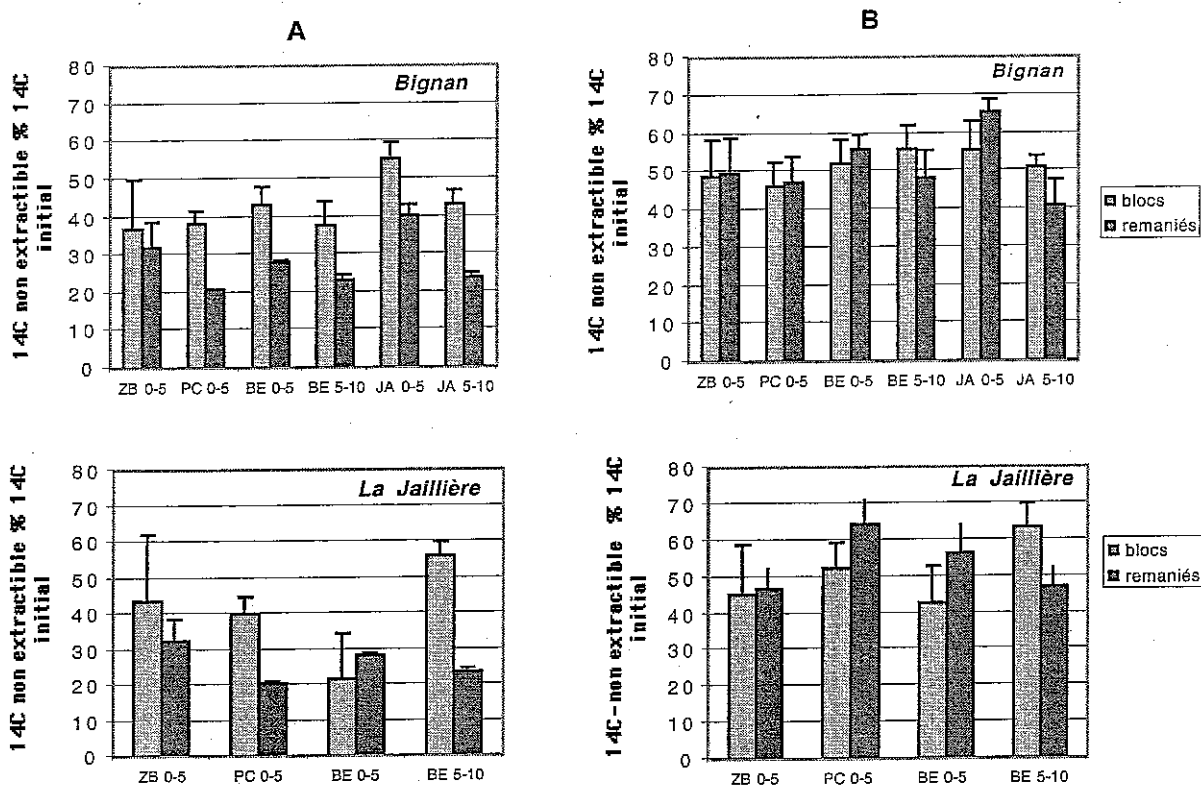


Figure 4.10. Résidus non extractibles de ^{14}C isotoproturon. Comparaison entre sols remaniés/non remaniés (blocs). A : après 7 jours ; B après 28 jours.

Au bout de 28 jours, la formation de résidus non extractibles d'isoproturon dans les échantillons non remaniés atteint des niveaux non significativement différents par rapport aux

proportions de résidus non extractibles formés au cours des incubations de sols tamisés (*figure 4.9 et 4.10*). Malgré cette convergence dans les résultats, nous observons un effet significatif de la conservation de la structure des échantillons à 7 jours. Les proportions de ^{14}C non extractible sont en effet supérieures dans les échantillons non remaniés de la Jaillière et surtout de Bignan. Les procédures d'extraction mise en œuvre sont rigoureusement identiques entre les deux séries d'expérimentation et aboutissent au final à une dispersion du sol dans un solvant aqueux, puis dans un solvant organique. Il ne peut s'agir uniquement d'une moins grande efficacité de l'extraction puisqu'à 30 jours, les proportions de ^{14}C extractibles et non extractibles sont similaires entre sols structurés et tamisés. C'est donc bien lors de la période d'incubation en milieu structuré qu'une cinétique différente se manifeste dans la diminution de la disponibilité des résidus. La conservation de la structure du sol est donc un facteur qui semble accélérer la formation de résidus non disponibles. Cependant, après 3 semaines, la quantité de ces résidus ne dépasse plus celle des échantillons tamisés.

En fin d'incubation, les résultats sur sols non remaniés confirment donc que les proportions de résidus non extractibles les plus élevées sont formées les horizons superficiels et en particulier ceux des dispositifs enherbés et boisés. À Bignan, les proportions les plus importantes de résidus non extractibles sont observées dans l'horizon 0-2 cm sous jachère et sous bande enherbée. Le comportement différent observé à la Jaillière lors des incubations sur sols remaniés est confirmé par la série de résultats obtenus sur sols non remaniés (*figure 4.10*). La formation des résidus non extractibles dans l'horizon superficiel PC 0-5 est en effet aussi importante que dans les horizons de la bande enherbée BE 0-5 et 5-10 et de la zone boisée ZB 0-5.

4.4. Conclusion

La minéralisation de l'isoproturon est particulièrement importante dans les horizons superficiels des dispositifs enherbés et des zones boisées. Dans les conditions d'incubation (humidité équivalente à la capacité au champ, température 18°C), cette minéralisation peut atteindre jusqu'à 20% de l'isoproturon appliqué après 30 jours. Une analyse de ces résultats indique qu'il y a une relation générale entre l'activité de la microflore totale et la minéralisation de l'isoproturon. Pour cet herbicide, ce type de relation a déjà été observé par d'autres auteurs (Lehr *et al.*, 1996 ; 2001). Pour les sols enherbés, ceci se traduit par un plus fort potentiel de minéralisation de l'isoproturon dans les premiers centimètres sous la surface. Ceci se traduit aussi par une diminution de la minéralisation de l'isoproturon avec la profondeur, de la même façon que diminue la minéralisation du carbone organique total. Ces résultats rejoignent ceux d'études précédentes à La Jaillière (Vidon, 1997; Benoit *et al.*, 1999). La prise en considération de la structure du sol dans l'étude de la dégradation aboutit à des conclusions très similaires sur les capacités de minéralisation.

La minéralisation correspond à une dégradation complète de l'herbicide, le ^{14}C CO_2 dégagé à partir du noyau benzénique de la molécule étant le produit final de la dégradation par les micro-organismes. Les résultats concernant l'identification des produits de dégradation intermédiaires

mettent en évidence une dégradation rapide de l'isoproturon dans les couches superficielles des dispositifs tampon. Cette dégradation est observée au travers de la diminution de la proportion d'isoproturon et l'apparition de métabolites en particulier le monodéméthyl-isoproturon et l'isopropylaniline. A nouveau, les tendances observées dans des échantillons remaniés et non remaniés des deux Brunisols, La Jaillière et Bignan, indiquent une convergence des tendances avec une accentuation de la dégradation dans les horizons superficiels des sols enherbés par rapport aux sols sous forêt.

Enfin, parallèlement à cette dégradation, la formation de résidus non extractibles donc très peu disponibles est particulièrement importante dans les horizons où la dégradation est la plus importante. Cette relation entre dégradation et formation de résidus non extractibles est relevée par différents auteurs pour l'isoproturon (Gaillardon et Sabar, 1994 ; Perrin-Ganier *et al.*, 1995 ; Lehr *et al.*, 1996, Lehr *et al.*, 2001). Une hypothèse forte est que les métabolites formés participent à la formation de résidus non extractibles. En particulier, l'absence d'isopropylaniline après 2 semaines d'incubation dans les sols où la dégradation est la plus intense pourrait être expliquée par une rétention irréversible de ce métabolite au fur et à mesure qu'il est formé. D'après la littérature, on sait que ce type de dérivé est très réactif vis-à-vis de la matière organique et peut former des liaisons covalentes irréversibles (Thorn *et al.*, 1996 ; Scheunert et Reuter, 2000).

La prise en considération de la structure du sol dans l'étude de la dégradation aboutit à des conclusions très similaires sur le devenir de l'isoproturon dans les deux Brunisols étudiés en ce qui concerne la stabilisation de résidus non extractibles. La dissipation dans des sols structurés favorise la formation de résidus non extractibles pour une molécule comme l'isoproturon. Ceci a été constaté par l'apparition de résidus non extractibles de façon plus rapide que dans des sols remaniés incubés dans les mêmes conditions d'humidité et de température.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux d'études préliminaires menées sur des colonnes de sol enherbé de la Jaillière montrant qu'en absence de circulation d'eau, la dissipation aboutit à une dégradation partielle qui favorise une accumulation de résidus non extractibles dans les premiers centimètres du sol (Benoit *et al.*, 2000). Ces résidus non extractibles correspondent à des formes très peu mobiles lors d'expérimentation de percolation survenant après incubation (Benoit *et al.*, 2000). Par contre, lorsque des solutions chargées en isoproturon peuvent s'infiltrer sans contact prolongé avec les horizons superficiels, une fraction importante de l'herbicide traverse rapidement ces horizons sans pouvoir subir des processus de transformation et de stabilisation (Benoit *et al.*, 2000).

Conclusion

Ce projet avait pour objectif d'étudier le fonctionnement physique, chimique et biologique de dispositifs enherbés et boisés avec l'ambition d'élaborer des indicateurs de potentialité d'épuration pour leur utilisation dans la gestion et la maîtrise des impacts des polluants d'origine agricole. La phase principale a consisté en l'acquisition de résultats expérimentaux tant sur le terrain qu'en laboratoire afin d'atteindre les quatre objectifs suivants :

- La caractérisation pertinente du fonctionnement hydraulique à l'aide de paramètres hydrodynamiques accessibles expérimentalement.
- L'évaluation des phénomènes de rétention de polluants et de leur réversibilité au niveau des profils des dispositifs enherbés.
- L'évaluation du rôle de la matière organique d'origine herbacée ou ligneuse sur le comportement hydraulique des couches de surface et sur la dynamique globale des polluants.
- La caractérisation de l'activité biologique des dispositifs, activité globale et spécifique intéressant la dégradation des polluants.

Sur le site principal de l'étude (Site ITCF de la Jaillière) nous présentons un ensemble de résultats complémentaires, portant sur le fonctionnement des dispositifs enherbés et dans une moindre mesure sur les dispositifs boisés, ceux-ci n'ayant pas été étudiés par simulation de ruissellement.

La confrontation de nos résultats avec des études menées sur ces mêmes sites sur des dispositifs fixes (Réal, 1998) confirme que l'*infiltration* des pesticides présents initialement dans le ruissellement est quantitativement le phénomène majeur expliquant l'efficacité des dispositifs enherbés. Le volet du programme consacré au fonctionnement hydraulique de ces dispositifs indique pour le site de la Jaillière des capacités d'infiltration très élevées dans les conditions expérimentales des simulations de ruissellement. Cet outil a fourni des jeux de données sur les flux d'eau et de produits phytosanitaires dans des conditions permettant de tester l'efficacité d'interception des dispositifs dans leurs limites : débits élevés, durées des épisodes de ruissellement prolongées. En outre ces expérimentations ont permis de mettre en évidence une variabilité saisonnière des capacités d'infiltration dépendant essentiellement de l'état hydrique du sol. Des conditions plus saturées en hiver limitent les quantités infiltrées et diminuent la dissipation au travers du dispositif.

Concernant le devenir exact du flux de produits phytosanitaires infiltrés, les résultats montrent un potentiel de *réten*tion accru dans les horizons de surface des sols enherbés. Ce potentiel de réten

tion est beaucoup plus fort pour le diflufénicanil que pour l'isoproturon. Ceci rejoint les résultats de simulation de ruissellement montrant une plus forte réten

tion du diflufénicanil lors de la circulation de l'eau à travers les dispositifs enherbés (Souiller *et al.*, 2002). Des résultats obtenus en colonnes de sol indiquent que l'efficacité de la réten

tion dans les horizons superficiels des dispositifs enherbés dépend en premier lieu des vitesses de transfert à travers les sols enherbés et en particulier du temps de contact avec les horizons superficiels (Benoit *et al.*, 2000). La possibilité d'écoulements préférentiels verticaux est suggérée par les premiers résultats d'infiltration au voisinage de la saturation. Une modification de la porosité du sol et un accroissement des conductivités hydrauliques des horizons superficiels ont été mis en évidence par différentes types d'approches : simulation de ruissellement *in situ*, expérimentation sur colonnes non perturbées et observation en lames minces de la structure du sol. Des indicateurs du fonctionnement de la macroporosité du sol seraient donc particulièrement intéressants pour une estimation du risque de transfert rapide au travers des sols enherbés. Ce transfert peut être vertical mais aussi latéral via des écoulements hypodermiques. Afin de le vérifier, une perspective immédiate de ce programme est de suivre *in situ* les concentrations dans la solution du sol suite à l'infiltration au travers de dispositifs enherbés.

La *réten*tion des produits phytosanitaires à la surface du dispositif enherbé peut être importante pour des molécules à forte capacité de réten

tion comme l'ont montré les résultats obtenus avec le diflufénicanil. Par contre pour des molécules plus solubles dans l'eau et transportées majoritairement sous forme dissoute, cette réten

tion à la surface des dispositifs est plus faible. Ceci est confirmé par l'étude détaillée de la réten

tion par les horizons très superficiels. Dans ces horizons, l'abondance des matières organiques particulières et leur accessibilité explique les potentialités de réten

tion accrues pour les produits phytosanitaires présents dans le ruissellement. Ceci est susceptible d'intervenir lors d'écoulements latéraux à travers le mat racinaire ou verticaux lors de l'infiltration vers les horizons inférieurs. Des produits faiblement retenus comme l'isoproturon conservent cependant une mobilité potentielle importante puisqu' une large part est mobilisable par désorption.

Concernant la recherche d'indicateurs de la dissipation des produits retenus dans les sols des dispositifs enherbés et boisés, les résultats du programme montrent une augmentation de la *dégradation* de l'isoproturon dans les horizons superficiels des sols enherbés. Ces potentialités de dégradation décroissent avec la profondeur. Si l'on compare zones enherbées et zones boisées, la dégradation la plus intense est observée sous couvert herbacé. La *stabilisation de résidus* sous formes de résidus non extractibles, donc très peu disponibles, est particulièrement importante dans les horizons où la dégradation est la plus importante. Cette relation entre dégradation et formation de résidus non extractibles d'isoproturon peut être expliquée par l'apparition de métabolites dont la réten

tion est beaucoup plus intense et très irréversible comme le montrent les résultats concernant l'isopropylaniline. Ce point reste limité à la dégradation de l'isoproturon et à des molécules au

comportement similaire, en particulier d'autres urées substituées, la dégradation d'autres micropolluants organiques n'ayant pas été abordé dans ce programme.

Une seconde attente du projet était d'évaluer comment les effets des dispositifs enherbés vont dépendre de leur âge et de leur mode de gestion et enfin des conditions pédoclimatiques. Des comparaisons entre différents sites expérimentaux représentant des milieux pédoclimatiques différents ont été effectuées. Ces comparaisons n'ont pas porté sur le fonctionnement hydraulique des différents milieux mais essentiellement sur les processus de rétention et de dégradation des pesticides.

L'apport de matières organiques non humifiées suite à l'implantation de dispositifs enherbés est observé même pour des dispositifs récents (3 ans d'implantation). Ce gradient naturel de différents états de matières organiques induit des différences de comportement dans la rétention et sa réversibilité entre la surface du sol (mat racinaire) et les horizons sous-jacents. La comparaison de Brunisols et d'un Calcisol enherbés montre des tendances très similaires pour ces deux types de sol. Enfin, le mode de conduite des surfaces enherbées tel que nous l'avons abordé ici sur un des sites, entretien minimum sur une jachère ou fauches plus fréquentes sur bandes expérimentales, ne semble pas influencer significativement les propriétés de rétention des herbicides.

Pour les différentes situations étudiées, une augmentation de la dégradation de l'isoproturon dans les horizons superficiels des sols enherbés est constatée dans les différents types de sol. Cette potentialité accrue en surface et décroissant avec la profondeur est expliquée par l'augmentation de l'activité microbienne dans les horizons superficiels influencés directement par la végétation. Quel que soit le type de sol, l'enherbement entraîne une augmentation rapide de la proportion de matières organiques facilement décomposable qui stimule l'activité biologique. Pour l'isoproturon, cette dégradation modifie rapidement la disponibilité des résidus comme l'a montré l'accroissement de la formation de résidus très peu disponibles liée à la dégradation observée dans les 2 Brunisols et dans le Calcisol enherbé.

Il conviendrait d'étendre ces conclusions à une plus grande variété de situations pédologiques, mais un acquis de ce programme est que l'enherbement d'un sol crée des conditions favorables à la rétention et à la dégradation des pesticides interceptés et que l'établissement de ces conditions est directement lié aux modifications de la composition organique des horizons superficiels.

Au final, l'ensemble des connaissances acquises va servir à la modélisation du fonctionnement local de dispositifs enherbés dans le cadre des programmes en cours (AQUAE, Projet Pesticides INRA-Cemagref) directement reliés à ce projet GESSOL. Ce travail de modélisation permettra d'envisager des perspectives d'extrapolation à d'autres types de sols avec des propriétés hydrodynamiques variées ainsi qu'à d'autres dispositifs tampons (espaces boisés, zones humides).

Bibliographie

- Ahmad, R., Kookana, R.S., Alston, A.M., Skjemstad, J.O., 2001. The nature of soil organic matter affects sorption of pesticides. 1. Relationships with carbon chemistry as determined by C-13 CPMAS NMR spectroscopy, *Environ. Sci. Tech.*, 35, 878-884.
- Andreux F., Bruckert S., Correa A., Souchier B., 1980. Sur une méthode de fractionnement physique et chimique des agrégats des sols : origines possibles de la matière organique des fractions obtenues. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 291D, 381-384
- Baldock, J.A., Oades, J.M., Nelson, P.N., Skene, T.M., Golchin, A. & Clarke, P. 1997. Assessing the extent of decomposition of natural organic materials using solid-state ¹³C NMR spectroscopy. *Aust. J. Soil Res.*, 35, 1061-1083.
- Balesdent J., Pétraud J-P., Feller C., 1991. Effets des ultrasons sur la distribution granulométrique des matières organiques des sols. *Science du Sol* 29, 2, 95-106.
- Baker, J.L., S.K Mickelson, J.L. Hatfield, R.S. Fawcett, D.W. Hoffman, T.G. Franti, C.J. Peter et D.P. Tierney. 1995. Reducing herbicide runoff: role of best management practices. p. 479-487. *British Crop Prot. Conf. - Weeds* - BCPC Publications, Farnham.
- Barriuso E., Benoit P., Bergheaud V. 1994. Role of soil fractions in retention and stabilization of pesticides residues in soil. *5th Workshop on Environmental behaviour of pesticides and regulatory aspects. Brussels, April 26-29, 1994*. Proceedings pp. 138-143.
- 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 Sc.*, 47, 567-578.
- Benoit P., Barriuso E., Vidon P., Réal B., 1999 - Isoproturon sorption and degradation in a soil from grassed buffer strip, *J. Environ. Qual.*, 28 121-129.
- Benoit P, Barriuso E., Vidon P., Réal B., 2000 - Isoproturon movement and dissipation in undisturbed soil cores from a grassed buffer strip. *Agronomie*, 20, 297-607.
- Benoit P., Barriuso E., Bergheaud V., Etievant, V. 2000. Binding capacities of different soil size fractions in the formation of bound residues of the herbicides atrazine and isoproturon. *Agronomie*, 20, 505-512.
- Bourgouin B., C. Konlein. 1996. Pratiques phytosanitaires, bandes enherbées et qualité des eaux. Cas du bassin versant céréalier d'Auradé (Gers). *Phytoma*, 482:7-12.
- Capriel, P., Beck T., Borchert H., Gronholz J. & Zachmann, G. 1995. Hydrophobicity of the organic matter in arable soils. *Soil Biol. Biochem.*, 27, 1453-1458.
- Chenu C., Le Bissonnais Y., Arrouays D., 2000. Organic matter influence on clay wettability and soil aggregate stability. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 64 ,1479-1486.
- Cox L., Walker, A., 1999 - Studies of time-dependent sorption of linuron and isoproturon in soils. *Chemosphere*, 38, 2707-2718.
- Davenport, J.R., R.L. Thomas, 1988. Carbon partitioning and rhizodeposition in corn and bromegrass. *Can. J. Soil Sci.*, 68:693-701.
- Delphin J.E., Chapot J.Y., 2001. Leaching of atrazine and deethylatrazine under vegetative filter strip, *Agronomie*, 21, 461-470.

Dillaha T.A., J.H. Sherrard, D. Lee, V.O. Shanholtz, S. Mostaghimi et W.L. Magette. 1986. Use of vegetative filter strips to minimize sediment and phosphorus losses. Virginia Polytechnic Institute and State University, Virginia Water Resources Research Center Bull., 67 pp.

Entry J.A., K.G. Mattson et W.H. Emmingham. 1993. Influence of nitrogen on atrazine and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid mineralization in grassland soils. *Biol. Fertil. Soils*, 16:179-182.

Flury M., Flüehler H., 1995. Tracer characteristics of Brilliant Blue FCF. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 59, 22-27.

Gaillardon P., Sabar M., 1994 - Changes in the concentration of isoproturon and its degradation products in soil and soil solution during incubation at two temperatures, *Weed Research*, 34, 243-250.

Gaillardon P., Durr J.C., 1995 - Influence of soil moisture on short-term adsorption of diuron and isoproturon by soil. *Pesticide Science*, 45, 297-303.

Garon-Boucher C., 1998 - Rétention des produits phytosanitaires par les végétaux des fossés : mises au point analytiques et expérimentations de terrain. Cemagref - Université Claude Bernard de Lyon, Mémoire de DEA, 32 pp + annexes.

Gril J.J., Réal B., Patty L., Guyot C, Arlot M.P. 1994 - Simulation de ruissellement sur le dispositif enherbé de la Jaillièrre. Essai d'utilisation du bleu de méthylène comme traceur des circulations préférentielles et de l'adsorption. Rapport Cemagref-ITCF / DERF, 9 p ; + annexes.

Gril J.J., Badel E., Patty L., Dutertre A., Mocquet M., 1996 - Caractérisation et dimensionnement des dispositifs enherbés - Mise au point d'une méthode d'évaluation : La simulation de ruissellement avec utilisation d'un traceur coloré. Cemagref - ITCF, mai, 24 p + annexes.

Gril J.J. et al., 1997 - Produits phytosanitaires et dispositifs enherbés. Etat des connaissances et propositions de mise en œuvre. CORPEN, Groupe " Dispositifs Enherbés ", 88 pp.

Guggenberger, G., Zech, W., Haumaier, L. & Christensen, B.T. 1995. Land-use effects on the composition of organic matter in particle-size separates of soils. II. CPMAS and solution ¹³C NMR analysis. *European Journal of Soil Science*, 46, 147-158.

Haycock N.E., T.P. Burt, K.W.T. Goulding et G. Pinay (Eds). 1997. Buffer zones: Their processes and potential in water protection. Proceedings Intern. Conf. Buffer Zones, Quest Environmental, Hertfordshire, UK, 326 pp.

Haynes, R.J., Francis, G.S., 1993 - Changes in microbial biomass C, soil carbohydrate composition and aggregate stability induced by growth of selected crop and forage species under field conditions. *J. Soil Sci.*, 44, 665-675.

Hurto K.A. et A.J. Turgeon. 1979. Influence of thatch on preemergence herbicide activity in Kentucky bluegrass (*Poa pratensis*) turf. *Weed Sci.*, 27:141-146.

Hurto K.A., A.J. Turgeon et M.A. Cole. 1979. Degradation of benefin and DCPA in thatch and soil from Kentucky Bluegrass (*Poa pratensis*) turf. *Weed Sci.*, 27:154-157.

Jamet P., Thoisy J.-C., Laredo C., 1985 - Etude et modélisation de la cinétique d'adsorption des pesticides dans le sol. In : Comportement et effets secondaires des pesticides dans le sol. Ed. INRA, les Colloques de l'INRA, 31, 135-146.

Jastrow J.D. 1996. Soil aggregate formation and the accrual of particulate and mineral-associated organic matter. *Soil Biol. Biochem.*, 28:665-676.

Jastrow, J.D., Miller, R.M., Lussenhop, J. 1998 - Contributions of interacting biological mechanisms to soil aggregate stabilization in restored prairie. *Soil Biol. Biochem.*, 30, 7, 905-916.

- Jouany C., Chenu C., Chassin P. 1992. Détermination de la mouillabilité des constituants du sol à partir de mesures d'angles de contact : revue bibliographique. *Science du Sol*, 30,1, 33-47.
- Kögel-Knabner, I., Hatcher, P.G., Tegelaar, E.W. & de Leeuw, J.W. 1992. Aliphatic components of forest soil organic matter as determined by solid-state ¹³C NMR and analytical pyrolysis. *The Science of the Total Environment*, 113, 89-106.
- Lecomte V., Le Bissonnais Y., Renaux B., Couturier A., Ligneau L., 1997 - Erosion hydrique et transferts de produits phytosanitaires dans les eaux de ruissellement. *Cahiers Agricultures*, 6,
- Lecomte V., 1999 - Transfert de produits phytosanitaires par le ruissellement et l'érosion de la parcelle au bassin versant. Processus, déterminisme et modélisation spatiale. Thèse de Doctorat de l'ENGREF. 212 p.
- Lehr, S., W. E. Gläßgen, H. Jr. Sandermann, F. Beese, and I. Scheunert., 1996 - Metabolism of isoproturon in soils originating from different agricultural management systems and in culture of isolated soil bacteria. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 62:231-243.
- Lehr, S., Del Pilar Castillo, M., Tostensson, L., Scheunert, I., 2001 - Degradation of isoproturon in biobeds. *Biol. Fert. Soils.*, 33, 535-540.
- Lennartz B., Louchart X., Voltz M., Andrieux P., 1997 - Diuron and simazine losses to runoff water in mediterranean vineyards as related to agricultural practices. *J. of Env. Qual.*, 26, 1493-1502.
- Lickfeldt D.W. et B.E. Branham. 1995. Sorption of nonionic organic compounds by Kentucky bluegrass leaves and thatch. *J. Environ. Qual.*, 24:980-985.
- Louchart X., Voltz M., Andrieux P., Moussa R. 2001 - Herbicide transport to surface waters at field and watershed scales in a Mediterranean vineyard area. *J. Env. Qual.*, 30, 982-991.
- Lynch J.M. et J.M. Whipps. 1990. Substrate flow in the rhizosphere. *Plant and Soil* 129:1-10.
- Magette W.L., R.B. Brinsfield, R.E. Palmer et J.D. Wood. 1989. Nutrient and sediment removal by vegetated filter strips. *Trans. ASAE*, 32:663-667.
- Mersie W., Seybold C.A., Mc Namee C., Huang, J., 1999a - Effectiveness of switch grass filter strips in removing dissolved atrazine and metolachlor from runoff. *J. Env. Qual.*, 28, 816-821.
- Mersie W., Seybold C.A., Tsegaye T. 1999b - Movement, adsorption and mineralization of atrazine in two soils with and without switchgrass (*Panicum virgatum*) roots. *Eur. J. Soil Sci.*, 50, 343-349.
- Merckx R., A. Den Hartog et J.A. Van Veen. 1985. Turnover of root-derived material and related biomass formation in soils of different texture. *Soil Biol. Biochem.*, 17:565-569.
- Mudd P.J., Hance R.J., Wright S.J.L., 1983 - The persistence and metabolism of isoproturon in soil, *Weed Research*, 23, 239-246.
- Parsons J.E., R.B. Daniels, J.W. Gilliam et T.A. Dillaha. 1991. The effect of vegetation filter strips on sediment and nutriment removal from agricultural runoff. *Proc. Environ. Sound Agric. Conf.*, 324-332.
- Patty L., 1997 - Limitation du transfert par ruissellement vers les eaux superficielles de deux herbicides (isoproturon et diflufenicanil). Méthodologie analytique et étude de l'efficacité des bandes enherbées, Thèse de Doctorat, Université Joseph-Fourier Grenoble, France.
- Patty L., Réal B., Gril. J.J., 1997 - The use of grassed buffer strips to remove pesticides, nitrate and soluble phosphorus compounds from runoff water. *Pesticide Science*, 49, 243-251.

Patty L, Real B. et Masson E., 1995 - Limitation du transfert de l'atrazine et du lindane par ruissellement. Efficacité des. ANNP-Seizieme Conférence du Columa-Journes Internationales sur la lutte contre les Mauvais Herbes Reims. 6, 7, 8, Décembre 1995. 75-82 p.

Perrin-Ganier C., Schiavon M., Portal J.M., Babut M., 1995 - Dégradation de l'isoproturon et disponibilité de ses résidus dans le sol, *Weed Res.*, 35, 257-263.

Preston, C.M. 1996. Applications of NMR to soil organic matter analysis: history and prospects. *Soil Science*, 161, 144-166.

Preston, C.M., Newman, R.H. & Rother, P. 1994. Using ^{13}C CPMAS NMR to assess effects of cultivation on the organic matter of particle size fractions in a grassland soil. *Soil Science*, 157, 26-35.

Réal B., Patty L., et Masson E., 1997 - Bandes enherbées. Un frein au ruissellement des produits phytosanitaires. Perspectives Agricoles No. 221. Février 1997.

Réal B., 1998 - Etude de l'efficacité des dispositifs enherbés. ITCF-Agence de l'EAU. Campagnes 1993-94, 1994-95, 1995-96. Septembre 1998.

Scheunert, I. and S. Reuter., 2000 - Formation and release of residues of the ^{14}C -labelled herbicide isoproturon and its metabolites bound in model polymers and in soil. *Environmental Pollution*, 108:61-68.

Schmitt T.J., Dosskey, M.G., Hoagland, K.D., 1999 - Filter strip performance and processes for different vegetation, widths, and contaminants. *J. Environ. Qual.*, 28, 1479-1489.

Tomlin C., 2000 - The Pesticide Manual (Incorporating The Agrochemicals Handbook). Twelfth edition. Crop Protection Publications.

Thorn, K. A., P. J. Pettigrew, and W. S. Goldenberg, 1996 - Covalent binding of aniline to humic substances .2. N-15 NMR studies of nucleophilic addition reactions. *Environmental Science & Technology* 30:2764-2775.

Valat B., Jouany C., Rivière L., (1991) - Characterization of the wetting properties of air-dried peats and composts. *Soil Sci.*, 152, 100-107.

Vidon P., 1997 - Rôle des matières organiques des sols des bandes enherbées dans la rétention et la dégradation des pesticides: cas de l'isoproturon. Rapport de DEA Fonctionnement physique, chimique et biologique de la biosphère continentale. INA P-G, Paris VI et ENS, 37pp.

Walker, A., I. J. Turner, J. E. Cullington, and S. J. Welch. 1999 - Aspects of the adsorption and degradation of isoproturon in a heavy clay soil. *Soil Use and Management* 15:9-13.

Walker A. Jurado-Exposito, M., 1998 - Adsorption of isoproturon, diuron and metsulfuron-methyl in two soils at high soil:solution ratios, *Weed Res.*, 38, 229-238. Webster E.P. et D.R. Shaw. 1996. Impact of vegetative filter strips on herbicide loss in runoff from soybean (*Glycine max*). *Weed Sci.*, 44:662-671.

Whitehead D.C., H. Buchan et R.D. Hartley. 1979. Composition and decomposition of roots of ryegrass and red clover. *Soil Biol. Biochem.*, 11:619-628.

Young R.A., Huntrod S.T. et Anderson W., 1980 - Effectiveness of vegetated buffer strips in controlling pollution from feedlot runoff. *J. Environ. Qual.*, 9, 783-487

Valorisation, Publications, Congrès, Transfert

1. Articles :

Souiller C., Coquet Y., Pot V., Benoit P., Réal B., Margoum C., Laillet B., Dutertre A. 2002. Dissipation des produits phytosanitaires à travers un dispositif enherbé : mise en évidence des processus mis en jeu par la simulation de ruissellement couplée avec l'infiltrométrie (Capacités de stockage et d'épuration des sols de dispositifs enherbés vis-à-vis des produits phytosanitaires. Partie 1). *Etude et Gestion des Sols*, 9, 4, 269-285.

Madrigal I., Benoit P., Barriuso E., Etiévant V., Souiller C., Réal B., Dutertre A. 2002. Propriétés de rétention de deux herbicides, l'isoproturon et le diflufenicanil dans des différents sols de bandes enherbées. (Capacités de stockage et d'épuration des sols de dispositifs enherbés vis-à-vis des produits phytosanitaires. Partie 2). *Etude et Gestion des Sols*, 9, 4, 287-302.

Benoit P., Souiller C., Madrigal I., Pot V., Réal B., Coquet Y., Margoum C., Laillet B., Dutertre A., Gril J.J., Barriuso E. 2003. Fonctions environnementales des dispositifs enherbés en vue de la gestion et de la maîtrise des impacts d'origine agricole : cas des pesticides. A paraître *Etude et Gestion des Sols, Numéro Spécial Gessol*.

2. Thèse :

Madrigal I., Mécanismes de dissipation des herbicides dans les sols de dispositifs tampons, enherbés et boisés. Thèse de l'Institut National Agronomique Paris-Grignon, (soutenance prévue en Juin 2003)

3. Mémoires d'étudiants

Madrigal I., Potentialités de stockage et d'épuration des pesticides par différentes zones tampon : caractérisation de la rétention et de la dégradation de l'isoproturon. Mémoire de DEA. 40p. + annexes, INRA Grignon, 1999.

Michalak B., La simulation de ruissellement : un outil d'évaluation de la capacité des zones enherbées et boisées à dissiper les produits phytosanitaires. Mémoire de stage Cemagref Lyon, 77p. + annexes, 2000.

Assier J.M., Etude du pouvoir des zones tampon à limiter les pollutions des eaux par les produits phytosanitaires. Mémoire de fin d'études de l'ENGEES. 99p. Cemagref Lyon, 2001.

Raharinosy S., Modalités de transfert d'eau et d'isoproturon dans des colonnes de sols sous bandes enherbées : études sur des colonnes de sol non perturbé, Mémoire de DESS. 54p. + annexes, INRA Grignon, 2001.

Yra A., Modalité de transfert d'eau et d'herbicides dans un sol sous bande enherbée : étude sur colonne de sol non perturbé. Mémoire de DEA. 50 p., INRA Grignon, 2002.

4. Communications à des colloques

Colloques internationaux

Margoum C., Gouy V., Madrigal I., Benoit P., Smith J., Johnson A., Williams R.J. 2001. Sorption properties of isoproturon and diflufenican on ditch bed sediments and organic matter rich materials from ditches, grassed strip and forest soils.. *Symposium Pesticide Behaviour in Soils and Water*, BCPC, Brighton, Novembre 2001-08-24

Madrigal I., Benoit P., Barriuso E, Réal B., Dutertre A. 2001 Mecanismos de retencion de plaguicidas en uelos de zonas amortiguadoras, barreras de hierba y bosquecillos : caso del isoproturon y el diflufenican. *XV Congreso Latinoamericano de la Ciencia del Suelo. La Habana, Cuba. Novembre 13-16.*

Colloques nationaux

Benoit P., Madrigal I., Barriuso E., Etievant V., Dutertre A., Moquet M., Réal B. 2000. Rétention et dégradation de l'isoproturon dans des sols de bandes enherbées : premiers résultats sur les effets du type de sol, de l'âge et du mode d'entretien des dispositifs. *6^{èmes} Journées de l'Etude des Sols*, Nancy, 25-28 Avril 2000.

Madrigal I., Benoit P., Barriuso E., Réal B., Dutertre A., Moquet M. 2000. Potentialités de stockage et d'épuration de pesticides par des dispositifs enherbés et boisés : cas de l'isoproturon. *30^{ème} congrès du Groupe Français des Pesticides; Reims, Mai 2000. pp. 374-385.*

Souiller C., Garon-Boucher C., Laillet B., Toccanier J., Liaudet F., Réal B., Dutertre A. 2000. La simulation de ruissellement : un outil d'évaluation de la capacité des dispositifs enherbés à dissiper les produits phytosanitaires. *30^{ème} congrès du Groupe Français des Pesticide, Reims , Mai 2000. pp 363-373.*

Benoit P., Souiller C., Réal, B., 2002. Fonctions environnementales des zones tampon en vue de la gestion et de la maîtrise des impacts d'origine agricole : application aux micro-polluants organiques. *Forum Qualité des Sols, Ministère de l'Environnement - AFES, 15-16 Mai 2002.*