

DÉGRADATION ET POTENTIEL POLLUANT D'UN PRODUIT PHYTOSANITAIRE L'ATRAZINE

Richard Cherrier, David Lapole, Corinne Perrin-Ganier et Michel Schiavon
ENSAIA-INPL/INRA

L'étude de la dégradation d'un pesticide dans le sol est essentielle pour déterminer son potentiel polluant (dégradabilité et disponibilité) et de ce fait son impact environnemental. Effectivement, après application, seul un faible pourcentage du produit phytosanitaire pulvérisé sera utilisé à des fins biocides, le reste constituera « les résidus », sorte de déchets agricoles ayant des devenir multiples dans l'environnement. Afin de répondre à cette problématique, la dégradation de l'atrazine a été étudiée pour deux sols représentant des situations pédoclimatiques contrastées (climat océanique et semi-continentale) et des passés culturels distincts : pas de traitement répété à l'atrazine pour l'un et 17 ans de traitement du maïs avec uniquement cet herbicide, pour l'autre.

Cette étude nous a permis de constater une dégradation biologique de l'atrazine différente dans les deux sols. Pour le sol habituellement traité avec l'atrazine, la minéralisation de cette molécule est rapide et importante, allant jusque 70 % de la dose appliquée en 4 mois (temps de 1/2 vie de 13 jours; hypothèse d'adaptation du sol à cet herbicide), tandis que pour le sol récemment traité avec cet herbicide, la minéralisation est lente et régulière, représentant seulement 15 % de la dose appliquée en 4 mois. De ce fait la disponibilité des résidus à l'égard du lessivage, donc de la pollution des eaux souterraines par les résidus inutilisés, apparaît plus importante, du moins en durée, pour le site présentant une dégradation lente.

Ce type d'étude est à prendre en compte, d'une part, pour estimer le potentiel polluant des produits phytosanitaires, notamment par les différents résidus, d'autre part, pour évaluer le potentiel agronomique de la molécule considérée (temps d'efficacité du traitement) et enfin pour observer l'évolution (adaptation) de la microflore des sols à la biodégradation des pesticides.

Only a low percentage of the pesticide sprayed on a culture has a direct biocide action. The major part remains in the soil as extractable or non-extractable residues, like the parent product form or as degradation products. As a consequence, pesticide degra-

ation study in soil is of great interest to assess its environmental impact. For example, concerning the most famous pesticide, atrazine, degradation kinetics seem highly variable depending on climate and soil characteristics. In order to clarify this point, atrazine degradation has been studied in two opposite pedoclimatical situations: oceanic or semi-continentale climate, with different past treatments (no repeated atrazine treatment or 17 years atrazine treatment). Our data show biological degradation of atrazine in both cases but significant differences appear between the two cases. In the one hand (soil with repeated treatments), a high mineralization of the molecule occurs (up to 70 % of the applied amount in 4 months). In the other hand, mineralization is lower with only 15 % of the applied atrazine mineralized after 4 months. Consequently, less atrazine residues are available to leach in the first case and this can limit the underground water pollution. This situation shows that repeated use of one pesticide on the same field can lead to an adaptation phenomenon which reduces water pollution potential. This case is favourable for environment provided agricultural efficiency of the pesticide remains.

INTRODUCTION

Parmi les produits phytosanitaires les plus employés en France, se trouve l'atrazine, herbicide utilisé sur les cultures de maïs mais aussi sur vignes et vergers. La forte utilisation de cette molécule est due à ses performances agronomiques et à son faible coût. Du fait de son utilisation massive et pas toujours bien raisonnée depuis les années 1960, actuellement, sa présence et celle de ses métabolites sont mentionnées dans les eaux de drainage [1, 2, 3], et dans 70 % des analyses des eaux de surface [4] et souterraines [5, 6] en France. Ces produits alors détournés de leur effet biocide premier peuvent être considérés comme des déchets agricoles [7].

L'utilisation répétée d'un pesticide sur des sols présentant des

caractéristiques physico-chimiques précises peut, d'après certains auteurs, induire une adaptation de la flore microbienne à la dégradation de ce produit [8]. L'étude de la dégradation de l'atrazine par incubation en batch, permet, pour les sols considérés, d'approcher le potentiel polluant de cette molécule (dégradabilité et disponibilité) et son impact environnemental dû aux résidus inutilisés. Deux sols issus de situations pédoclimatiques contrastées et surtout de passés culturaux distincts, ont été utilisés pour cette étude, donnant ainsi la possibilité de mettre en relation la cinétique de dégradation du produit avec les caractéristiques physico-chimiques des sols et l'influence du passé cultural.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Les sols

Deux sols évoluant sous des climats distincts ont été retenus pour cette étude de dégradation de l'atrazine. Le premier est un sol de Lorraine (Maconcourt, 88) qui n'a pas reçu de matière organique depuis 11 ans (utilisé comme témoin dans des expérimentations relatives à l'étude des effets d'amendements organiques sur le stock de carbone) et avec un passé cultural en monoculture de maïs depuis 17 ans, traité uniquement à l'atrazine. Le deuxième est un sol de Bretagne (Kerlavic, 29), actuellement soumis à une rotation maïs/blé/blé avec apport de fumier en tête de rotation et désherbage du maïs à l'atrazine. Ce site a la particularité d'être une ancienne lande et de ce fait présente une teneur en matière organique élevée, de l'ordre de 7,12 %.

Les deux sols (tableau 1) ont été prélevés en mai 2001, au niveau de la couche de labour (0-25 cm). Après séchage à température ambiante, ils ont été tamisés à 3,5 mm et stockés à l'obscurité.

Tableau 1 : Caractéristiques physico-chimiques des sols

Site	Horizon étudié (cm)	Granulométrie (%)			Carbone org. (%)	Azote (%)	pH eau
		Argile	Limons	Sables			
Maconcourt	0-30	16,1	18,8	65,1	0,72	0,082	6,5
Kerlavic	0-25	18,6	43,9	37,5	4,14	0,39	5,9

Le traitement phytosanitaire

Des fractions de 50 g de terre placées dans des cristallisoirs de 60 mm de diamètre et 40 mm de hauteur (soit 20 mm de sol/cristallisoir) sont traitées avec de l'atrazine conformément à la dose recommandée de 1000 g ha⁻¹. La quantité d'atrazine apportée, compte tenu de la surface du cristallisoir est de 0,28 mg. Le traitement est réalisé avec de l'atrazine marquée au ¹⁴C sur son cycle s-triazinique en solution dans le méthanol (pureté : 99,9 % et radioactivité spécifique : 4,78 µC/mg). Un ml de cette solution est déposé au goutte à goutte, uniformément, à la surface de chaque échantillon puis sont ajoutés respectivement 7,2 et 8,7 ml d'eau distillée pour le sol de Maconcourt et de Kerlavic. L'ajout d'eau permet, d'une part, la répartition du produit phytosanitaire dans les 50 g de sol, et d'autre part, de ramener chaque

échantillon de terre à 80 % de l'humidité équivalente à la capacité au champ.

Pour chaque date de prélèvements de sol au cours de l'incubation et pour chaque type de sol, sont réalisés 3 cristallisoirs traités à l'atrazine et un cristallisoir témoin, non traité, mais recevant le même volume de méthanol, ceci afin de permettre de comparer les cinétiques de minéralisation du carbone entre les sols traités et non traités.

Dispositif expérimental

Il se compose d'une enceinte hermétique de 2 l, contenant un cristallisoir dans lequel est placé l'échantillon de 50 g de terre traitée à l'atrazine ainsi que d'un piège à CO₂ (10 ml de NaOH N/2) et d'un flacon contenant 10 ml d'eau distillée, destiné à limiter les pertes en eau du sol au cours de l'incubation. L'ensemble est conservé à l'obscurité et à 20 °C dans une chambre thermostatée.

Suivi de l'incubation et analyses

Le suivi de la minéralisation de la matière organique du sol se fait par dosage à pas de temps régulier du CO₂ total produit par l'activité microbienne et piégé par la soude. C'est un dosage en retour par HCl (N/5) de la soude du piège.

Le suivi de la minéralisation de l'atrazine se fait par un comptage de 1 ml de la soude du piège à CO₂ par scintillation liquide (2 répétitions).

Pour réaliser le suivi de la dégradation de l'atrazine et l'état de disponibilité des résidus, des échantillons de sol sont prélevés au cours du temps après 0, 4, 8, 16, 32, 44, 64 et 113 jours d'incubation. Pour chaque date, 3 enceintes et un témoin sont prélevés par type de sol. Sur la totalité de chaque échantillon est alors entreprise une extraction exhaustive des résidus et leur analyse qualitative et quantitative par HPLC, équipé d'un détecteur à scintillation liquide (Flo-one B, Packard) ; ainsi qu'une quantification des résidus non extractibles par combustion du sol (Sample Oxidizer 307, Packard).

Pour cela, la terre de chaque échantillon est transvasée en totalité dans un flacon à centrifuger de 250 ml, la première extraction est réalisée avec 100 ml d'une solution aqueuse de CaCl₂ 0,01 M pour 50 g de terre (m/v ; 1/2), puis quatre extractions sont effectuées successivement à l'aide de 100 ml de méthanol (m/v ; 1/2). Les extractions sont réalisées à 20°C par agitation rotative (40 rpm) durant 16 heures. Les quatre extraits méthanoliques successifs sont ensuite regroupés, concentrés sous vide à l'aide d'un rotavapor et repris dans 1 ml de méthanol en vue de leur analyse.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Cinétique de minéralisation de la matière organique

Les sols traités et témoins ayant reçu les mêmes volumes de méthanol lors du traitement, les dégagements de carbone mesurés sont de ce fait relativement importants. Ils montrent cependant que les microorganismes des sols sont actifs. À l'analyse des résultats nous observons, d'après la figure 1, que

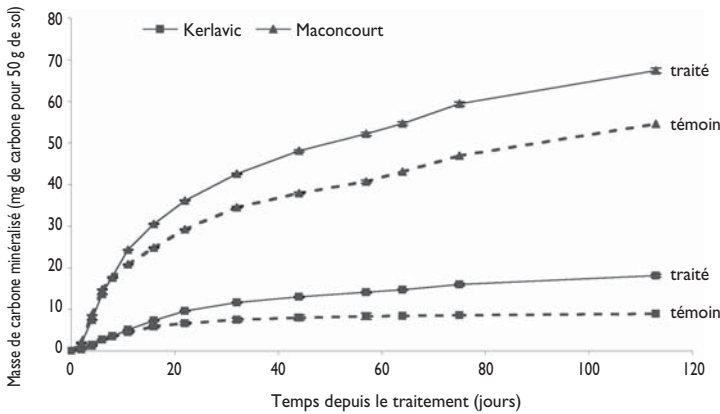


Figure 1 : Cinétique de minéralisation du carbone organique des sols de Kerlavic et de Maconcourt par unité de carbone organique des sols traités ou non à l'atrazine (quantités cumulées).

les sols traités avec de l'atrazine présentent un dégagement de CO_2 , après 113 jours d'incubation, supérieur à celui des témoins. Ces variations peuvent s'expliquer soit par un rôle activateur de l'atrazine sur la microflore présente dans le sol ou, plus vraisemblablement, par un effet toxique de l'atrazine ou du méthanol sur certaines souches qui pourraient, à leur mort devenir des sources de carbone pour les autres communautés microbiennes.

Cinétique de minéralisation de l'atrazine

Le dégagement journalier de $^{14}CO_2$ pour le sol de Maconcourt (figure 2), traité à de multiples reprises par le passé à l'atrazine, montre que l'essentiel de la minéralisation de ce produit s'effectue entre le 4^{ème} et le 15^{ème} jour après le traitement. Pour le sol de Kerlavic (figure 2), peu traité avec l'atrazine par le passé, il n'y a pas de pic de minéralisation, celle-ci reste faible et augmente régulièrement, notamment à partir du 22^{ème} jour.

Pour le sol traité régulièrement (Maconcourt), nous pouvons observer un dégagement de $^{14}CO_2$ sous forme d'une exponentielle durant les 15 premiers jours, atteignant 65 %

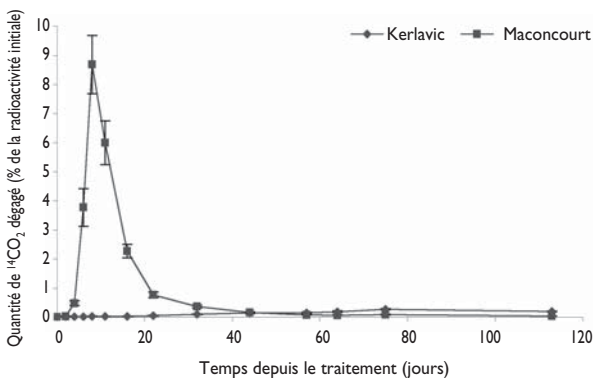


Figure 2 : Dégagement journalier de $^{14}CO_2$ issu de la minéralisation de l'atrazine marquée au ^{14}C pour le sol de Kerlavic et de Maconcourt.

de la dose appliquée au bout de 30 jours (figure 3). Ainsi le temps de demi-vie (DT50) déterminé est de 13 jours (dans la littérature, DT50 de l'atrazine : 10-77 jours^[9]). Pour le sol de Kerlavic (figure 3), ayant subi des traitements à l'atrazine moins fréquents, la dégradation de cette molécule est plus lente. Nous pouvons distinguer dans ce cas une phase de latence de 20 jours puis une augmentation régulière de la minéralisation, pour atteindre en fin d'incubation 15 % de la dose appliquée.

Résidus d'atrazine extractibles

Nous avons mesuré les quantités de résidus d'atrazine extractibles à l'eau puis au méthanol pour ces deux sols, périodiquement après le traitement (figure 5). Le sol de Maconcourt présente une forte proportion de résidus extractibles à l'eau ($CaCl_2$ 0,01 M) jusqu'au 8^{ème} jour (50 à 20 % de la dose appliquée est extractible), et devient quasiment nulle à partir du 20^{ème} jour. Pour le sol de Kerlavic, la quantité maximale extractible à l'eau est de 25 % de la dose appliquée et ceci le jour du traitement. Elle est de l'ordre de 10 % en fin d'incubation (4 mois).

Les résidus extractibles au méthanol, pour le sol de Maconcourt, varient de 50 % à 2,5 % en quatre mois. Par contre, pour le sol de Kerlavic, comme pour les résidus extractibles à l'eau, leur proportion diminue lentement, allant respectivement de T0 à T113 de 74 % à 45 %. On estime que les résidus extractibles à l'eau, et dans une certaine mesure les résidus extractibles avec un solvant organique, permettent d'évaluer les quantités de résidus susceptibles d'être entraînées par l'eau qui circule à travers le sol au cours du temps. En conséquence, l'alimentation en résidus d'atrazine de l'eau circulant dans le sol de Maconcourt serait intense et de courte durée, tandis que pour le sol de Kerlavic il existe une possibilité de contamination des eaux sur une plus longue période (50 % des résidus sont extractibles après quatre mois).

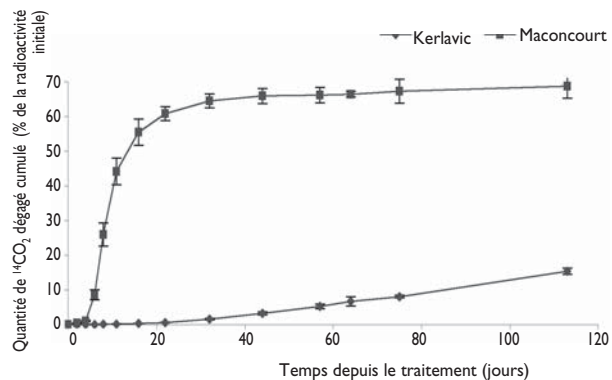


Figure 3 : Cinétique de minéralisation de l'atrazine marquée au ^{14}C (dégagement cumulé de $^{14}CO_2$).

Nature des résidus extractibles

L'analyse HPLC des résidus extractibles au méthanol (figure 4), nous a permis de définir la nature des résidus présents dans les extraits. Dans les deux cas, nous observons une diminution régulière de la proportion d'atrazine, plus marquée pour le sol de Maconcourt fréquemment traité avec cette molécule. Ce sol présente également des métabolites plus diversifiés (dééthyl-atrazine (DEA) et déisopropyl-atrazine (DIA)) que le sol de Kerlavic (uniquement de la dééthyl-atrazine).

Nous constatons ainsi que le sol de Maconcourt, fréquemment traité à l'atrazine, présente une forte aptitude à la minéralisation de cette dernière. Par ailleurs, les résidus qui demeurent extractibles sont diversifiés, ce qui pourrait indiquer la participation d'un pool de microorganismes à la dégradation de la molécule avec des aptitudes et des vitesses de dégradation variables.

Résidus non extractibles et bilan

D'après la figure 5, nous observons pour le sol de Kerlavic que la quantité de résidus non extractibles augmente régulièrement au cours des quatre mois d'incubation pour atteindre 37 % à la fin de l'expérimentation. Par contre, pour le sol de Maconcourt habituellement traité à l'atrazine, la part de résidus non extractibles reste faible. Elle est de l'ordre de 9 % et ce niveau est atteint dès le 8^{ème} jour d'incubation. Ceci peut s'expliquer par le fort potentiel de minéralisation du sol qui soustrait les résidus à leur stabilisation. En définitive, même si les résidus d'atrazine sont moins rete-

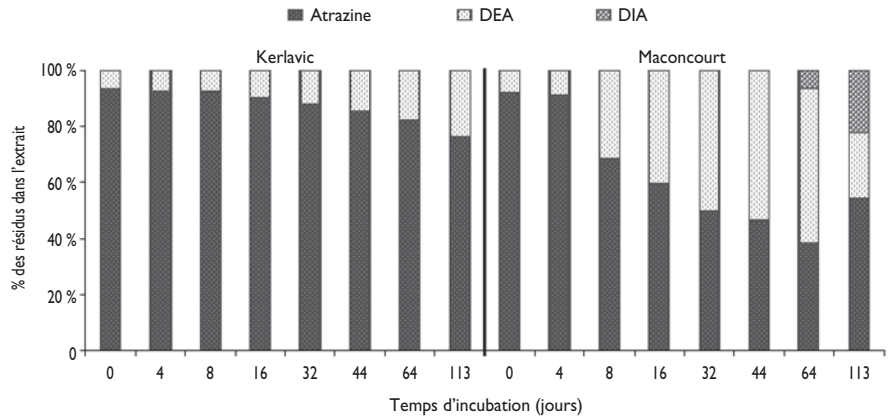


Figure 4 : Évolution de la répartition de l'atrazine marquée et de ses métabolites au cours du temps dans les extraits méthanoliques des deux sols. (DEA : dééthyl-atrazine ; DIA : déisopropyl-atrazine)

nus par le sol de Maconcourt que dans celui de Kerlavic, ceux-ci sont rapidement dégradés et peu stockés dans le sol. Ils sont ainsi rapidement soustraits à l'entraînement par l'eau des précipitations qui interviennent au cours du temps. Nous avons ici, d'une part un sol qui présente un fort potentiel polluant sur une courte durée : Maconcourt, et d'autre part, un sol ayant un potentiel polluant moins intense, mais sur une longue durée.

CONCLUSION

Cette étude nous a permis de comparer la dégradation de l'atrazine dans deux types de sols, sous l'influence de différents facteurs agronomiques et physico-chimiques des sols et d'estimer dans ces situations, le potentiel polluant de la molécule pour l'environnement via une disponibilité et un transfert par l'eau des résidus non utilisés pour leur effet biocide.

La dégradation extrêmement rapide de l'atrazine pour le sol fréquemment traité avec ce produit, permet de penser

à une adaptation des microorganismes à sa dégradation (DT50 13 jours). Ce phénomène, fréquent pour des sols à pH proche de la neutralité se traduit ici par un potentiel polluant à l'atrazine de courte durée (en limitant rapidement la présence des résidus inutilisés), toutefois, l'efficacité agronomique du produit reste à vérifier.

Pour le sol ayant reçu peu de traitements, la situation est différente, la faible dégradation du produit et sa disponibilité sur une

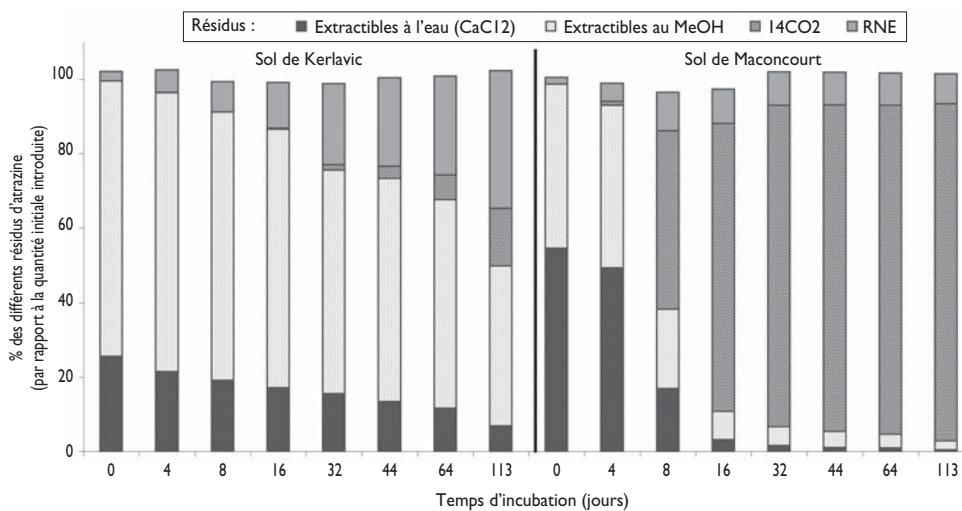


Figure 5 : Bilan de la répartition des résidus d'atrazine dans les différents compartiments des sols étudiés. (RNE : résidus non extractibles)

longue période (50 % du produit reste disponible au delà de 4 mois) font de lui un sol à risques avec un potentiel polluant à l'atrazine durable (l'atrazine inutilisée par les plantes est alors considérée comme déchet agricole à potentiel polluant durable). Couplé à une pluviométrie régulière, cette situation peut engendrer des transferts non négligeables vers les eaux de surfaces et profondes.

*Richard Cherrier, David Lapole, Corinne Perrin-Ganier et Michel Schiavon

Laboratoire sols et environnement, ENSAIA-INPL/INRA, UMR 1120 - BP 172, 54505 Vandœuvre-lès-Nancy - Tél. : 03 83 59 57 68 ; Fax : 03 83 59 57 91

E-mail : richard.cherrier@ensaia.inpl-nancy.fr

Références bibliographiques consultées

- [1] Muir C. D. & Baker E. B., (1976), Detection of triazine herbicides and their degradation products in tile-drain water from fields under intensive corn (Maize) production. *J. Agri. Food Chem.*, Vol. 24, N° 1, pp 122-125.
- [2] Schiavon M. & Jacquin F., (1973), Étude de la présence d'atrazine dans les eaux de drainage. *C. R. Journ. Études Herbicides*. Columa, Versailles, pp 35-43.
- [3] Schiavon M., (1980), Contribution à l'étude du mouvement et de la dégradation de l'atrazine dans deux sols agricoles drainés. Interaction matière organique-herbicide. Thèse Dr Etat Nancy I, 193 p.
- [4] Blanchaud H., Garban B., Ollivan D. & Chevereuil, (2002), Herbicides and nitrogen in precipitation : progression from west to east and contribution to the Marne river (France). *Chemosphere*, N° 47, pp 1025-1031.
- [5] Wehtze G. R., Spalding R. F., Burnside O. C., Lowry S. R. & Leavitt J. R., (1983), Biological significance an fate of atrazine under aquifer conditions. *Weed Sci.*, Vol. 31, pp 610-618.
- [6] Schiavon M., Thevenot X., Andreux F. & Portal J. M., (1990), Relation entre traitements phytosanitaires et contamination des captages. Rapport INPL - Agence de l'Eau - Drass de Lorraine, 72 p.
- [7] Produits Phytosanitaires & Risques de Pollutions Ponctuelles (2001), Agence Régionale de l'Environnement en Lorraine et Agence de l'Eau Rhin-Meuse, 30 p.
- [8] Houot S., Topp E., Yassir A. & Soulas G., (2000), Dependence of accelerated degradation of atrazine on soil pH in French Canadian soils. *Soil. Biology & Biochemistry*, N°32, pp 615-625.
- [9] Tomlin C. D. S., (1997), *The Pesticide Manual*, The British Crop Protection Council (9^e Edition).



NOTE AUX AUTEURS

Déchets, Sciences & Techniques revue francophone d'écologie industrielle publie les résultats de travaux réalisés dans le domaine de l'écologie industrielle, principalement consacrés aux déchets, aux sols pollués et aux impacts environnementaux. Les articles peuvent être proposés par des laboratoires scientifiques ou relater des expériences industrielles. La revue est ainsi le lieu privilégié des échanges entre recherche et expertise.

Les thématiques abordées sont les suivantes :

- 1) Approche bio-physico-chimique du déchet;
- 2) Procédés de traitement des déchets;
- 3) Caractérisation et traitement des sols et sites pollués;
- 4) Évaluation environnementale et management des systèmes et des procédés;
- 5) Ecotoxicologie, toxicologie et santé;
- 6) Économie, droit, sociologie, évaluation des politiques publiques;
- 7) Communication, formation.

CONDITIONS GÉNÉRALES DE PUBLICATION

- 1 - La langue de rédaction est le français. Les articles doivent être accompagnés d'un résumé en français de 100 mots environ, et d'un résumé en anglais plus conséquent (200 mots environ).
- 2 - Présentation des articles. L'article type comportera environ 5 pages imprimées incluant textes, figures et références soit l'équivalent de 15000 signes. Les textes originaux doivent être expédiés sur disquette en mentionnant les logiciels utilisés.
- 3 - L'auteur doit adresser une version papier en 3 exemplaires pour le comité scientifique, comportant tableaux, figures, ou photographies éventuels. Les fichiers de tableaux ou de figures existants doivent être joints sur la disquette avec originaux papier.

L'article doit impérativement comporter les éléments suivants :

- Titre;
 - Nom, qualité et coordonnées de l'auteur ou des auteurs;
 - Résumés en français et anglais;
 - Mots clés;
 - Texte principal;
 - Références;
 - Nomenclatures (symboles et unités).
- 4 - L'article doit être accompagné d'une note précisant, la ou les thématique(s) souhaitée(s) par l'auteur, selon la répartition de la revue (de 1 à 7).
 - 5 - Les mises au point et revues bibliographiques sont acceptées dans les mêmes conditions que les articles.
 - 6 - La revue est également ouverte :
 - aux résumés de thèse;
 - aux résumés de mémoires de DEA et DESS;
 - aux rapports de stage de Mastère;
 - aux informations sur les colloques et séminaires relatifs aux thématiques de la revue.

ENVOI DES ARTICLES

Coordinatrice et contact: Frédérique Dutel - Insa de Lyon - Domaine scientifique de la Doua - Bâtiment Sadi Carnot - LAEPSI, 9 rue de la Physique - 69621 Villeurbanne cedex - Tél: (33) 4 72 43 82 42 - Fax: (33) 4 72 43 87 17 - Mél: fdutel@insa-lyon.fr

Les articles de la revue sont consultables sur le site pro-environnement.com

Rédacteur en chef: Pierre Moszkowicz, Directeur du Laboratoire d'analyse environnementale des procédés et des systèmes industriels (Laepsi) à l'Insa de Lyon.