REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université du Colonel Hadj Lakhdar- Batna
Faculté des sciences
Département de chimie

MEMOIRE

Pour obtenir le diplôme de

MAGISTER

Option

Chimie de l'eau, dessalement et environnement

par

Fatiha BENMAHDI

THEME

Etude de la rétention d'un herbicide dans un sol agricole

Soutenue le : 02/07/ 2008

Devant le jury :

Président :	**K-D. BOUHIDEL**	**Pr**	**Université de BATNA**
Examinateurs :	**M. BOUHELASSA**	**M.C**	**Université de CONSTANTINE**
	S. BOUGOUL	**Pr**	**Université de BATNA**
	M. ZERDAOUI	**Pr**	**Université d'ANNABA**
Rapporteur :	**S. SEMRA**	**Dr**	**Université de CONSTANTINE**

Louange à Allah qui m'a accordé l'aboutissement de ce mémoire.

A mes chers parents,

A tous mes frères et sœurs.

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur Mohammed BOUHELASSA, Maître de Conférences au Département de Chimie Industrielle, Université Mentouri de Constantine, pour m'avoir accueillie au sein du Laboratoire d'Innovation des Procédés de l'Environnement et pour son aide et encouragements.

Je voudrais également remercier ma directrice de recherche Dr Safia SEMRA, Enseignante au Département de Chimie Industrielle, Université Mentouri de Constantine, pour la confiance qu'elle m'a apportée tout au long de ce travail, pour son soutien et son aide, mais aussi et surtout pour ses qualités humaines.

Mes sincères remerciements vont à Monsieur Kamel-Eddine BOUHIDEL, Professeur Département de Chimie, Université de Batna, qui m'a honoré en acceptant de présider le jury de soutenance. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail.

Je tiens également à remercier Messieurs Moustapha ZERDAOUI, Professeur au Département Génie de Procédé, Université d'Annaba, et Saadi BOUGOUL, Professeur au Département de Physique, Université de Batna, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail.

Je remercie vivement Monsieur S. CHAIOUKH, enseignant à l'Institut d'Agronomie de l'Université de Batna, pour les informations et l'aide précieuses qu'il m'a apportées durant l'analyse et la mise en œuvre des échantillons des sols, ainsi que pour les interprétations des résultats.

Je n'oublierai pas de remercier Mademoiselle Kafia OULMI, enseignante au Département de Chimie, Université de Batna, pour ses conseils précieux, et Pr Zahia KAABOUCHE, Professeur au Département de Chimie, Université Mentouri de Constantine, pour son aide.

Enfin, je remercie Leila, Khedidja, Sabrina, Chahra, Faiza, pour leurs soutien et encouragements.

Sommaire

Sommaire……..…....1

Introduction générale……...…….4

Chapitre1 : Généralités sur les herbicides

1.1. Introduction……..6
1.2. Historique…….6
1.3. Définitions……7
1.4. Composition et formulation…….8
1.5. Classification……9
1.6. Modes d'action des herbicides……...10
1.7. Sélectivité des herbicides……...11
1.8. Toxicité des herbicides……..12
1.8.1. Indicateurs de toxicité.....12
1.8.2. Impact sur l'homme……13
1.8.3. Impact sur l'environnement……14
1.9. Devenir des herbicides dans les différents compartiments de l'environnement……15
1.9.1. Transport et dispersion des herbicides dans l'environnement……....16
1.9.1.1. Transport et transfert vers les eaux souterraines……..17
1.9.1.2. Transfert vers les eaux de surface……...18
1.9.1.3. Transport et dispersion dans le sol……...18
1.9.2. Présence des herbicides dans les eaux……...18
1.9.2.1. Présence dans les eaux souterraines……19
1.9.2.2. Présence dans l'eau potable…….20
1.9.3. Présence dans le sol……20
1.10. Conclusion……...21

Chapitre 2 : Le sol acteur important dans le devenir des herbicides

2.1. Introduction……22
2.2. Composition du sol……23
2.2.1. Fraction minérale : les argiles……23
2.2.1.1. Les différentes argiles……..24
2.2.1.2. Propriétés des argiles……24
2.2.2. La fraction organique……..25
2.2.2.1. Les organismes vivants……25

2.2.2.2. La lignine……26
2.2.2.3. Les substances humiques……26
2.3. Devenir des herbicides dans le sol……..26
2.3.1. Rétention des herbicides dans le sol……27
2.3.1.1. Définitions……29
2.3.1.2. Facteurs influençant l'adsorption ……30
2.3.1.3. Mécanismes d'adsorption……..35
2.3.1.4. Modèles d'adsorption……37
2.3.2. La dégradation……..41
2.3.2.1. Cinétique de dégradation……41
2.3.2.2. Type de dégradation……...42
2.3.3. Mobilité des herbicides dans le sol……..44
2.4. Synthèse bibliographique……45
2.5. Objectif de l'étude……45
2.5.1. La métribuzine……..46
2.5.1.1. Utilisation et mode d'action ……..46
2.5.1.2. Spécialités commerciales à base de métribuzine……47
2.5.1.3. Propriétés physico-chimiques et environnementales de la métribuzine…..47
2.5.1.4. Comportement de la métribuzine dans l'environnement ……...49
2.5.1.5. Rétention de la métribuzine……49
2.5.1.6. Dégradation de la métribuzine……51
2.5.2. Effets sur la santé……..52

Chapitre 3 : Mise en œuvre des échantillons

3.1. Introduction……53
3.2. Matériels et méthodes ……...53
3.2.1. Échantillonnage et préparation des échantillons de sol……53
3.2.2. Analyse granulométrique du sol ……55
3.2.3. Détermination de la teneur en matière organique……..57
3.2.3.1. La matière organique du sol……57
3.2.3.2. Méthode Walkley et Black modifiée ……...57
3.2.4. Détermination du pH ……58
3.2.4.1. L'acidité et le pH des sols……58
3.2.4.2. Principe……59
3.2.5. Détermination du calcaire total : Méthode du calcimètre……..59
3.2.5.1. Le calcaire dans le sol……..59
3.2.5.2. Principe ……59
3.2.6. Détermination de la capacité d'échange cationique……...60

3.2.6.1. Définition de la capacité d'échange cationique d'un sol ……...
….60
3.2.6.2. Principe de la méthode à l'acétate d'ammonium…….60
3.2.7. Dosage de la salinité totale…….61
3.3. Méthodes de calculs et résultats…….61
3.3.1. Granulométrie…….61
3.3.2. Matière organique……...64
3.3.3. pH et conductivité……...65
3.3.4. Calcaire total……..66
3.3.5. La capacité d'échange cationique (CEC)……..67

Chapitre 4 : Etude du comportement de la métribuzine dans trois sols agricoles algériens

4.1. Introduction…….69
4.2. Méthodologie de l'étude de la rétention……69
4.2.1. Théorie de la chromatographie éluto-frontale……70
4.2.2. Protocole expérimental……...72
4.2.3. Exploitation des résultats (DTS)…….75
4.3. Méthodes d'analyse de la métribuzine……..75
4.3.1. Analyse par spectrophotométrie UV- visible……..75
4.3.2. Analyse par chromatographie sur couche mince (CCM)……...78
4.4. Résultats et discussion……...80
4.4.1. Etude de la rétention……..……80
4.4.1.1. Influence de la fraction d'argile……...84
4.4.1.2. Influence de la température……..85
4.4.1.3. Influence de la présence de microorganismes……..86
4.4.2. Etude de la désorption…….……87
4.4.2.1. Étude de la réversibilité……87
4.4.2.2. Étude de la dégradation……88
4.4.2.3. Analyse par Chromatographie sur couche mince (CCM)……89
4.5. Conclusion…….91

Conclusions générale et perspectives.....92

Index des figures et tableaux

Références bibliographiques

Annexe

Introduction Générale

Depuis les années 1950, le développement de l'agriculture et la volonté d'augmenter les rendements ont conduit à une utilisation croissante des pesticides. Ces pratiques ont causé, suite à une utilisation massive, une contamination de l'environnement et en particulier une pollution diffuse d'un grand nombre d'aquifères sur l'ensemble du territoire. L'Algérie utilise environ 6 000 à 10 000 tonnes de pesticides par an [1] (environ 400 produits phytosanitaires sont homologués en Algérie [2]). Si l'intérêt s'est porté en premier temps sur la contamination du réseau de surface en raison de fortes concentrations détectées précocement, le problème des eaux souterraines est aujourd'hui pertinent.

En effet, l'eau souterraine est d'une importance capitale dans la plupart des régions du monde. Toutefois, cette ressource qui était jadis de bonne qualité, se trouve actuellement menacée par diverses sources de contamination ponctuelles et diffuses.

Les sources ponctuelles ont fait l'objet de nombreux travaux et recherches sur le terrain et en laboratoire. Par contre, les sources diffuses et particulièrement la contamination par les pesticides (herbicides, fongicides, …) en zones agricoles, n'ont attiré l'attention des scientifiques et gouvernements que depuis la fin des années 1970 où des analyses d'eau souterraine, de surface et de drainage révélaient la présence des s-traiazines (herbicide) et d'autres produits phytosanitaires agricoles.

En raison de sa position d'interface dans l'environnement entre l'atmosphère et les eaux souterraines, le sol joue un rôle déterminant dans le devenir des herbicides. C'est un mélange hétérogène composé de nombreux constituants (matières organiques et inorganiques) dont la composition et l'activité de surface sont variables. Il apparaît donc nécessaire d'étudier le devenir des herbicides dans les sols afin de mieux en mesurer l'impact environnemental.

Ainsi, l'objectif principal de ce travail est d'étudier la rétention d'un herbicide par des sols agricoles algériens, ainsi que l'influence des caractéristiques physico-chimiques du sol, de la matière organique et de la température sur cette rétention.

Trois sols en provenance de trois régions différentes de l'Algérie ont été expérimentés : un sol agricole de Batna, un autre sol agricole de la région d'Oran et du sable de Ghardaïa. La rétention a été étudiée par des expériences d'adsorption/désorption en colonne de laboratoire reposant sur la théorie de la chromatographie éluto-frontale.

L'herbicide étudié dans ce travail est la métribuzine. Elle est fortement utilisée par les agriculteurs en Algérie (Batna, Oran et Ghardaïa).

Ce mémoire est constitué de quatre parties :

- A la suite d'une introduction générale, le premier chapitre est une étude bibliographique qui consiste en une synthèse des connaissances sur les herbicides et leur devenir dans l'environnement.

- Le deuxième chapitre est un complément de la partie bibliographique consacré aux différents types de sols, leurs caractéristiques physico-chimiques et les processus pouvant y avoir lieu.

- Le troisième chapitre, quant à lui, est consacré à la mise en œuvre des échantillons des sols étudiés, principalement à l'analyse physico-chimique.

- Enfin, le quatrième chapitre présente l'étude de la rétention de l'herbicide par les différents sols, les paramètres influençant la rétention ainsi que le devenir de cet herbicide au bout d'une certaine période de séjour dans le sol.

Le mémoire est enfin complété par une conclusion générale récapitulant les résultats obtenus et les perspectives.

Chapitre 1 : Généralités sur les herbicides

1.1. Introduction

Depuis la révolution industrielle, l'exploitation des terres agricoles s'intensifie au rythme de la croissance exponentielle de la population mondiale. La mécanisation et la modernisation des techniques de travail ont favorisé l'augmentation de la production agricole répondant ainsi à une demande de plus en plus forte. En plus de ces progrès technologiques, l'agriculture se dote aujourd'hui de produits chimiques plus performants afin de lutter contre l'infestation de mauvaises herbes. Dans le but d'augmenter la qualité et la production des récoltes, les agriculteurs épandent différents herbicides afin d'éliminer entièrement ou partiellement les parasites végétaux. Cette intervention est devenue inévitable, car les mauvaises herbes provoquent une compétition active avec les plantes cultivées en matière d'éléments nutritifs, d'eau et d''air [3].

1.2. Historique

L'utilisation de substances chimiques pour contrôler la végétation remonte à plus d'un siècle. Au XV^{ème} siècle, certains métaux toxiques non biodégradables tels que l'arsenic, le plomb et le mercure étaient utilisés sur les cultures pour éloigner les insectes. C'est en Allemagne, vers les années 1850, que la première substance herbicide vit le jour, un mélange de sel et de chaux fut alors utilisé [4].

De nombreux pesticides naturels tirés de plantes, aux propriétés insecticides particulièrement puissantes, sont couramment utilisés dès le milieu du XIX^{ème} siècle. Certaines de ces substances végétales, notamment la nicotine et le pyrèthre (tiré des chrysanthèmes), sont encore utilisées de nos jours. Cependant, le désherbage chimique des cultures a véritablement débuté avec l'emploi de l'acide sulfurique dans la culture, préconisé en France dès 1911 en remplacement du sulfate de cuivre précédemment utilisé [5].

Les premiers désherbants organiques ont fait leur apparition en 1932 avec les dinitrophénols. Par ailleurs, la découverte et l'identification en 1934 de la première hormone

végétale, l'acide indole-acétique, ont conduit pendant la deuxième guerre mondiale à la fabrication de produits de synthèse analogues [5].

Le premier herbicide synthétique, l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D), fut conçu en 1945 [3,6]. A partir de ce moment, plusieurs substances chimiques ont été développées telles que les triazines (1955) et les chloroacétamides (1956) [3]. Dans les années 70-80, de nouvelles familles d'herbicides à faible dose d'application se sont développées, comme les sulfonylurées et les phosphonates (ayant des propriétés fongicides et herbicides) [7].

Aujourd'hui on compte plus de 30 000 types de mauvaises herbes dans le monde et plus de 200 groupes d'herbicides permettant de les contrôler. Les herbicides sont les pesticides les plus utilisés dans le monde toutes cultures confondues (50 % du tonnage mondial en 2002, fongicides, 22% ; insecticides, 25% ; et divers, 3%) [8]. Les herbicides représentent 60% des ventes totales mondiales de pesticides [3].

1.3. Définitions

Couramment appelés produits phytosanitaires, les pesticides (du latin « pestis » signifiant « fléau, calamité ») ont une dénomination qui provient du nom anglais « pests », c'est-à-dire insectes ou plantes nuisibles. Ce sont des substances xéno-biotiques utilisées en agriculture pour combattre les ravageurs, les maladies et les mauvaises herbes [7].

L'agence de protection de l'environnement des Etats-Unis (USEPA) définit un pesticide comme étant n'importe quelle substance prévue pour empêcher, détruire, repousser, ou atténuer n'importe quel parasite. Ceci inclut les insecticides, les herbicides, les fongicides, les fumigènes, les algaecides, et d'autres substances [9].

La réglementation française et européenne ne reconnaît pas l'appellation pesticide mais elle définit précisément les notions de produits phytopharmaceutiques et de biocide [10]. Le terme pesticide n'a été introduit que récemment, il s'est substitué à "produit antiparasitaire" et à "produit phytopharmaceutique", qui n'ont pas exactement la même signification. Il désigne de manière plus générale une préparation ou substance capable de lutter contre une espèce nuisible. Selon le type d'espèce à laquelle il est destiné, le pesticide sera dénommé insecticide, acaricide, nématicide, fongicide, rodenticide ou herbicide [7].

Les herbicides sont appelés parfois désherbants, notamment en horticulture. Ce sont des matières actives ou des produits formulés ayant la propriété de tuer les végétaux [11]. Ce sont des produits aux structures chimiques complexes. Chaque herbicide possède des caractéristiques propres selon sa composition, son mode d'absorption, son effet sur la mauvaise herbe et son élimination progressive. Cependant, bien que chaque produit ait ses propriétés particulières, les herbicides d'une même famille présentent des structures chimiques semblables et de nombreuses caractéristiques communes [3]. Ils permettent de supprimer ou de limiter le développement de plantes non désirées et des mauvaises herbes. Ils peuvent être sélectifs comme le 2,4-D ou non sélectifs. Ils agissent sur les « mauvaises herbes » soit par contact en détruisant les parties de plante sur lesquelles ils sont déposés, soit par pénétration et diffusion lorsqu'ils sont absorbés par les feuilles ou les racines et exercent leurs effets toxiques sur l'ensemble du végétal [7].

1.4. Composition et formulation

Un produit herbicide correspond au nom commercial du produit commercialisé par un distributeur ou un fabricant. Ce produit commercial ou spécialité commerciale se compose de deux types de constituants : les matières actives qui lui confèrent son activité herbicide et les formulants qui complètent la formulation. Les formulants sont soit des charges ou des solvants qui n'ont qu'un rôle de dilution des matières actives, soit des produits qui améliorent la préparation pour sa qualité : stabilité, présentation et facilité d'emploi, son comportement physique lors de la pulvérisation : mouillage, adhésion, ..., et son activité biochimique : pouvoir surfactant et qualité phytoprotectrice [12].

La formulation correspond à la forme physique sous laquelle le produit phytopharmaceutique est mis sur le marché. Obtenue par le mélange des matières actives et des formulants, elle se présente sous une multitude de formes, solides ou liquides. Les plus couramment répandues sont les suivantes :

- pour les formulations solides : les granulés solubles (abréviations : SG), les poudres mouillables (WG) ;
- pour les formulations liquides : les concentrés solubles (SL), composés de produits solubles dans l'eau ; les concentrés émulsionnables (EC), composés de produits liquides en émulsion dans le produit ; les suspensions concentrées (SC), appelées

parfois *flow* (de l'anglais *flowable*), composées de particules solides dispersées dans le produit. [12].

La caractérisation d'un produit herbicide signifie la désignation de la matière active, le nom du produit commercial, le fabricant et éventuellement du distributeur local, la teneur de la matière active dans le produit, le type de formulation, le mode d'emploi, la dose d'emploi et la culture cible [12].

La teneur en matière active s'exprime en g/l pour les formulations liquides et en pourcentage (%) pour les formulations solides. La dose d'emploi en produit commercial s'exprime en l/ha pour les formulations liquides et en kg/ha (ou parfois en g/ha) pour les formulations solides. La dose d'emploi en matière active s'exprime toujours en g/ha [11].

1.5. Classification

Les herbicides exploités aujourd'hui sont d'origine minérale ou d'origine organique [6]. Mais l'épandage moderne fait principalement appel aux composés organiques de synthèses. Chaque herbicide possède des caractéristiques propres selon sa composition, son mode d'absorption, son effet sur la mauvaise herbe et son élimination progressive [3].

Les herbicides peuvent être répertoriés suivant leurs caractéristiques physico-chimiques selon les familles suivantes: [13]

- ***Les triazines :*** Ce groupe présente une structure cyclique. Les triazines (atrazine, simazine, métribuzine, …) sont en général peu solubles dans l'eau. Leur persistance peut ainsi atteindre 6 à 12 mois pour certains. Elles possèdent une grande stabilité chimique et sont assez fortement adsorbées sur le complexe argilo-humique, c'est pourquoi l'atrazine a été interdite en 2003 en France en raison de l'importance de la contamination des eaux.

- ***Les acétamides*** comme l'alachlore et le métolachlore. Ces deux substances sont très similaires chimiquement du fait d'un groupement commun N-$COCH_2Cl$. Les propriétés physico-chimiques sont également semblables : ils présentent une forte solubilité dans l'eau et une pression de vapeur plutôt élevée.

- ***Les aryloxyacides :*** ces molécules sont constituées d'un noyau benzénique, naphténique ou anthracénique dont un des atomes d'hydrogène est substitué par un atome d'oxygène lié à une chaîne hydrocarbonée comportant un groupe carboxyle (CO_2H). Les aryloxyacides sont très polaires et peu volatils. Ces herbicides acides sont très solubles dans l'eau et ils se retrouvent sous leur forme dissociée à pH neutre.

- ***Les urées :*** les urées sont thermosensibles et sont facilement dégradées en isocyanates, leur dégradation est par contre lente dans l'environnement. Les urées sont assez persistantes et se retrouvent assez souvent dans les eaux.

- ***Les toluidines*** comme la trifluraline. Celle-ci est fortement adsorbée dans le sol. Sa demi-vie par évaporation à partir des surfaces de sol humide ou des eaux peu profondes varie de quelques heures à 50 heures. La photo-décomposition, la volatilisation et la dégradation microbienne sont les principaux processus responsables de l'élimination de la trifluraline dans les eaux de surface. La concentration maximale de la trifluraline dans l'eau potable est fixée à 0,045 mg/l [14].

1.6. Modes d'action des herbicides

Les herbicides se distinguent par leur voie de pénétration et leur mode d'action dans les végétaux [12]:

- ***herbicides à pénétration racinaire*** : appliqués sur le sol, ils pénètrent par les organes souterrains des végétaux (racines, graines, plantules). Ce sont les traitements herbicides de prélevée, effectués avant la levée de la plante considérée (culture ou mauvaise herbe).
    - actions sur la photosynthèse : triazines, diazines – uraciles, triazinones, urées substituées [7].
    - action sur la division cellulaire : toluidines.
    - action sur l'élongation cellulaire : alachlore, métazachlore, métolachlor, etc.
    - inhibition de la synthèse des caroténoïdes : isoxaflutole, clomazone.
- ***herbicides à pénétration foliaire*** : appliqués sur le feuillage, ils pénètrent par les organes aériens des végétaux (feuilles, pétioles, tiges). Ce sont les traitements

herbicides de post-levée, effectués après la levée de la plante considérée (culture ou mauvaise herbe).

  - actions sur la photosynthèse : bipyridyles, diazines.
  - actions sur les membranes cellulaires : dinitrophénols, benzonitriles.
  - action sur la division cellulaire : carbamates.
  - action sur l'élongation cellulaire : aryloacides, dérivés picoliniques.
  - action sur la biosynthèse : acides aminés, lipides.

- ***herbicides de contact*** : herbicides qui agissent après pénétration plus ou moins profonde dans les tissus, sans aucune migration d'un organe à un autre de la plante traitée.

- ***herbicides systémiques*** : herbicides capables d'agir après pénétration et migration d'un organe à un autre de la plante traitée.

1.7. Sélectivité des herbicides

Parmi les différents herbicides, certaines substances procurent un désherbage total en éliminant toute végétation qui se voit exposées et affectées par le produit chimique tandis que d'autres assurent un désherbage sélectif impliquant un seul type de mauvaises herbes sans que la culture saine en soit grandement affectée [3]. La sélectivité peut être due à la morphologie de la plante et à la physiologie particulière de l'espèce [7].

La sélectivité des herbicides correspond à une modification d'au moins une des phases de l'action des produits dans la plante : mise en contact du produit avec la cible, pénétration, transport éventuel, site d'activité et métabolisme de dégradation. On distingue divers types de sélectivité [12]:

- ***sélectivité de position*** : l'herbicide de prélevée, appliqué en surface, ne se répartit que dans la couche superficielle du sol à quelques centimètres de profondeur.

- ***sélectivité d'application*** : il s'agit d'éviter le contact du produit avec la plante cultivée lors de la pulvérisation.

- ***sélectivité anatomique*** : ce type de sélectivité concerne principalement les produits de post-levée : la pénétration par les feuilles peut être gênée par la présence de poils ou par l'épaisseur de la cuticule de l'épiderme.

- ***sélectivité physiologique*** : la sélectivité peut être obtenue par des différences de comportement physiologique entre les végétaux.

1.8. Toxicité des herbicides

1.8.1. Indicateurs de toxicité

La toxicité des herbicides dépend de plusieurs facteurs. Quatre éléments peuvent être pris en considération : le climat, le sol, la plante traitée et les techniques d'application [12]. Les principaux indicateurs de toxicité sont les suivants :

Le premier indicateur de référence est la dose létale 50 (DL_{50}). C'est la dose administrée en une fois à un lot d'animaux et qui provoque la mort de 50% du lot. Elle permet d'estimer la toxicité aiguë du produit : plus la DL_{50} est faible, plus le produit est considéré comme toxique. Elle est exprimée en milligramme de substance toxique par kilogrammes de poids vif ($mg.Kg^{-1}$) [7].

La dose sans effet (DES), correspondant à la limite de toxicité chronique pour l'animal (toxicité à long terme). Elle est exprimée en mg/kg de poids vif par jour [16].

La dose journalière acceptable (DJA) est la quantité de produit pouvant être quotidiennement absorbée au cours d'une vie humaine sans manifestation d'effets secondaires. Elle est exprimée en $mg.kg^{-1}.jour^{-1}$. Cette utilisation provoque des effets indirects et néfastes sur l'environnement [7].

La limite maximale de résidu (LMR) est la concentration maximale admissible dans une denrée. Elle est établie pour un produit alimentaire en tenant compte de la quantité d'un aliment donné qu'un homme consomme en moyenne chaque jour [16].

En France, la réglementation impose une teneur de résidus limite pour chaque pesticide et chaque produit, allant généralement de 1 à 0,05 mg/kg. [7].

1.8.2. Impact sur l'homme

La contamination par les herbicides peut s'effectuer par inhalation, par ingestion ou par contact avec la peau. Des études scientifiques ont montré que l'exposition à certains pesticides affaiblit le système immunitaire, hormonal et nerveux. Elle peut aussi avoir des effets cancérigènes (notamment le cancer des poumons, du cerveau, de l'intestin et de la prostate) [7].

Ainsi, chez les agriculteurs, malgré une espérance de vie plutôt supérieure à la moyenne du fait d'une sous-mortalité par les maladies cardiovasculaires et par cancers en général, il a été remarqué que l'incidence de certains types de cancers a augmenté. Il s'agit en général de cancers peu fréquents voire rares tels que les cancers des lèvres, de l'ovaire, du cerveau, du mélanome cutané et de la plupart des cancers du système hématopoïétique (leucémies, myélomes, lymphomes). Le cancer de la prostate et de l'estomac, cancers nettement plus fréquents, seraient également concernés. Il s'est également avéré que des produits de dégradation des pesticides peuvent être aussi toxiques, ou même plus toxiques que la molécule d'origine [17].

L'utilisation des herbicides a aussi engendré une contamination plus directe des consommateurs. En effet, une étude de l'Académie des Sciences Américaine (1987) a mentionné la présence de résidus de pesticides dans les différents aliments.

D'autre part, des études faites sur des rats ont clairement montré les effets nocifs du méthylparathion sur le système de reproduction. Il a été remarqué que chez des femmes exposées à des pesticides, le risque de mortalité intra-utérin augmentait et que la croissance foetale diminuait. A noter aussi que des pesticides ont été retrouvés dans le cordon ombilical mais aussi dans le lait maternel, ce qui pourrait expliquer le mauvais développement du foetus, les malformations congénitales et les anomalies du système nerveux central [14,17].

1.8.3. Impact sur l'environnement

Les apports des herbicides dans l'environnement sont, en dehors d'accidents ponctuels, de nature diffuse et chronique. Issus pour l'essentiel des traitements agricoles, les apports résultent d'épandages multiples au cours de l'année. Environ 2.5 millions de tonnes de pesticides sont appliqués chaque année sur les cultures de la planète. La part qui entre en

contact avec les organismes cibles, ou qu'ils ingèrent, est minime. Elle est évaluée à 0.3% ce qui veut dire que 99.7 % des substances déversées s'en vont "ailleurs" dans l'environnement, principalement dans les sols et les eaux [18].

Comparée à la toxicité humaine, la nocivité pour les espèces environnementales passe souvent au second plan dans les processus d'homologation qui donnent les normes réglementaires pour chaque contaminant. Or, de l'utilisation accumulée de l'herbicide résulte une dégradation lente et progressive de la biodiversité des sols agricoles qui peuvent ainsi être assimilés plus à des systèmes artificialisés dévolus à une culture intensive qu'à des écosystèmes terrestres naturels. Ce processus de dégradation de la vie biologique en milieu terrestre est consécutif à l'intensification du système de production qui a longtemps été la règle en agriculture.

Ainsi, les herbicides parviennent jusqu'au sol et touchent bactéries, champignons, algues, vers de terre et insectes. Ces dégradations cumulées ont un effet nocif sur la fertilité du sol. Les vers de terre, agents actifs de la fertilité, sont particulièrement atteints par les herbicides via l'eau polluée qui imbibe le sol.

Les morts de mammifères imputables aux herbicides sont généralement la conséquence de l'ingestion d'une nourriture contaminée. Des mortalités massives ont été observées lors de grandes opérations de lutte menées avec des organochlorés. Pour ce qui est des oiseaux, de nombreux cas mortels ont été recensés par ingestion directe de granulés ou d'insectes ayant ingéré des toxiques [17].

1.9. Devenir des herbicides dans les différents compartiments de l'environnement

Bien que la plupart des traitements soit appliquée sur les parties aériennes des plantes, une bonne partie du produit atteint toujours le sol. Durant les épisodes pluvieux, les herbicides présents sur les plantes ou adsorbés sur les particules du sol, peuvent rejoindre les écosystèmes aquatiques par l'intermédiaire des phénomènes de ruissellement et par conséquent impliquer une pollution des eaux des nappes phréatiques [17].

Les herbicides sont libérés dans l'environnement sous l'effet d'activités anthropiques. Ils peuvent contribuer à deux formes de pollution, soit la pollution ponctuelle et la pollution diffuse. Une source de pollution est dite ponctuelle s'il s'agit par exemple d'un tuyau du

système urbain de captage des eaux d'où se déverse, à un endroit précis, une eau contaminée par des herbicides. Une source de pollution est dite diffuse lorsque, par exemple, le phénomène d'érosion d'une terre agricole provoque le ruissellement du sol (contaminé par des herbicides) un peu partout dans l'environnement [19].

Les herbicides se dégradent plus ou moins rapidement après leur application dans le milieu : ils participent en partie au métabolisme dans la plante cible. D'après les études réalisées en milieu tempéré, une faible part est exportée par volatilisation dans l'air, par ruissellement par les pluies ou par lessivage dans les couches inférieures du sol ; une part est adsorbée par les argiles et les matières organiques du sol avant de subir une dégradation biochimique et microbiologique [11]. Le type de dégradation, son importance et sa durée dépendent de la matière active. Cette dernière peut se volatiliser, ruisseler ou être lessivée et ainsi atteindre les eaux de surface ou souterraines, elle peut aussi être absorbés par des plantes et des organismes du sol [20]. La figure (1.1) illustre le parcours effectué par certains herbicides dans un environnement schématisé.

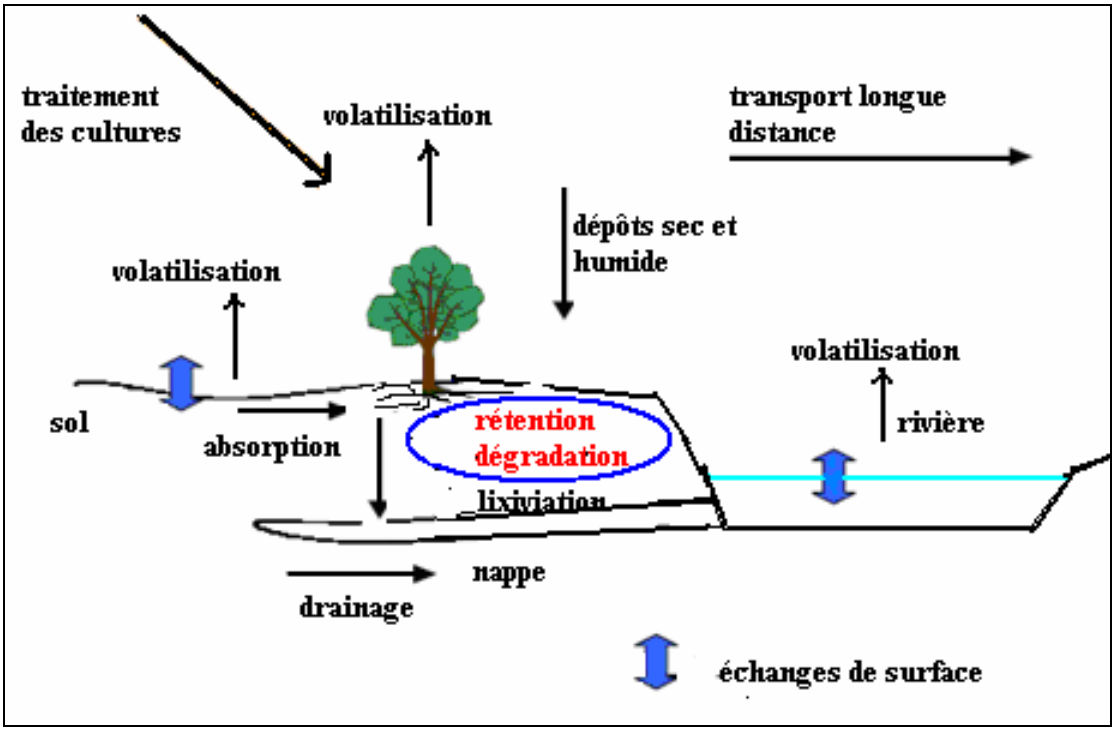


Figure 1.1. *Devenir des herbicides dans l'environnement [20].*

Les propriétés intrinsèques des produits phytosanitaires, celles du sol, les paramètres et techniques d'application, les pratiques culturales ainsi que les conditions climatiques et hydrologiques interviennent dans leur devenir dans l'environnement et doivent être considérés dans l'évaluation de leur probabilité d'occurrence et de leur risque potentiel de contamination.

Une des principales caractéristiques qui influence les risques de contamination du milieu par les produits phytosanitaires est leur persistance plus ou moins longue dans un environnement donné. On désigne sous ce terme la durée pendant laquelle une substance est décelable dans le milieu considéré [15].

1.9.1. Transport et dispersion des herbicides dans l'environnement

Le transport et la dispersion des herbicides dans l'environnement sont fonction de leurs propriétés chimiques. La volatilité, la solubilité dans l'eau, la capacité à se fixer aux matières complexantes du sol (coefficient de partage carbone organique-eau (K_{oc})) déterminent le compartiment dans lequel le produit va se retrouver préférentiellement (hydrophobie, ou hydrophilie) d'une molécule [15].

Les herbicides migrent essentiellement verticalement. Avant d'atteindre la nappe phréatique, plusieurs processus physiques, chimiques et biologiques complexes interviennent le long du leur parcours [21].

Les principaux modes de dispersion des pesticides dans l'environnement sont :

- La diffusion par infiltration entraîne une contamination du sol au-dessous du site d'entreposage. Elle peut provoquer la contamination des eaux souterraines et, si la diffusion se poursuit, la contamination des eaux de surface (par exemple des lacs et des cours d'eau).

- La dispersion sous l'effet du vent a pour effet de contaminer la surface de la zone proche du site (dispersion éolienne).
- La dispersion des pesticides par les eaux de ruissellement.
- La lixiviation dans les eaux souterraines et la dispersion dans le sous-sol [22].

Certains pesticides sont transportés par le vent sous forme de particules, de vapeur ou de gouttelettes, ce qui risque de les entraîner le long de grandes distances depuis leur source

d'origine. Par la suite, la pluie dépose ces contaminants sur le sol ou dans les cours d'eau, où certains d'entre eux s'accumulent et se transforment [19].

1.9.1.1. Transport et transfert vers les eaux souterraines

Le transfert des produits phytosanitaires vers les eaux souterraines ou lixiviation, concerne les molécules qui sont en solution dans la phase aqueuse du sol ou qui sont adsorbées sur les particules solides véhiculées par un flux d'eau vertical. Ces transferts de solutés varient en fonction des caractéristiques du produit phytosanitaire, des propriétés du sol, de la vitesse d'infiltration par exemple et de l'épaisseur de la zone non saturée [8].

Le transfert est représenté par le passage des composés phytosanitaires de la zone non saturée comprenant le sol à la zone saturée ou zone aquifère [23]. Le degré et la facilité du transport des pesticides dépendent de cinq facteurs principaux. Ils incluent la période, la fréquence, l'emplacement et la quantité de pesticide, le type de formulation, et la méthode d'application [9].

1.9.1.2. Transfert vers les eaux de surface

Le transfert de produits phytosanitaires vers les eaux de surface se fait essentiellement par ruissellement et dérive. Les produits phytosanitaires vont pouvoir être transportés de deux façons: en solution dans l'eau qui ruisselle ou accrochés à des particules de sol qui sont arrachées par l'eau qui ruisselle. Si le parcours qu'emprunte l'eau le permet, en l'absence de zones d'infiltration notamment, les substances actives se retrouveront dans les eaux de surface [8].

De nombreux travaux ont été réalisés d'une part pour comprendre les processus et les facteurs intervenant dans la genèse et la propagation du ruissellement et d'autre part pour prévoir les risques de contamination des eaux de surface [17].

1.9.1.3. Transport et dispersion dans le sol

L'eau est le principal vecteur de migration des produits phytosanitaires et à ce transport par l'eau se greffent des processus d'adsorption/désorption et des processus de dégradation, qui peuvent freiner ou parfois accélérer la migration. Si le principe de la dose juste au bon moment n'est pas respecté, et si les sols n'ont pas une capacité de rétention

suffisante, il est admis que les herbicides aient une grande probabilité d'être entraînés par les eaux pluviales vers les cours d'eau et les nappes d'eau souterraine [19, 24].

1.9.2. Présence des herbicides dans les eaux

Un certain nombre d'actions préventives devrait être entrepris, mais a priori n'évite pas la présence des pesticides dans les milieux aquatiques pour les raisons suivants:

- Les herbicides sont libérés dans le milieu par des utilisateurs variés, principalement l'agriculture en termes de tonnage, mais aussi le secteur non agricole où l'on relève de nombreuses situations à risques.
- Une importante cause de « fuite » d'un herbicide réside dans l'insuffisance des précautions de manipulations. De plus sur le terrain, la nécessité du traitement, les climatiques d'application, l'état et le réglage de l'appareil de traitement pèsent également beaucoup dans les quantités migrant vers les eaux.
- Les modes d'application liés aux produits, la capacité de rétention des terrains, les protections naturelles (couverture de nappes, bordures de cours d'eau ...), sont autant de facteurs conditionnant le taux d'entraînement d'herbicides vers les eaux.

A noter cependant que certaines molécules seulement et leurs dérivés sont en pratique analysables dans les eaux ; de plus certains herbicides ne sont pas quantifiables à des seuils suffisamment bas au regard des limites de qualité environnementale ou sanitaire, et les incertitudes sont parfois fortes (de l'ordre de 30%) [7].

1.9.2.1. Présence dans les eaux souterraines

Dans la plupart des cas, les contaminants provenant des pratiques agricoles sont présents dans les eaux souterraines en faibles concentrations et leur détection n'a été possible que grâce au développement de la chimie analytique durant ces dernières décennies. Ces produits peuvent migrer sur de grandes distances sans que leur toxicité soit diminuée par des processus d'atténuation. Quoique les composés organiques soient généralement moins solubles dans l'eau souterraine que les composés inorganiques, leurs concentrations dépassent souvent les normes de potabilité et les risques auxquels ils exposent la santé humaine sont non négligeables [21].

Aux États Unis, 39 à 50 pesticides ont été détectés dans des puits de 24 états. L'aldicarbe, l'atrazine et le carbofurane sont des pesticides fréquemment détectés et observés dans les eaux souterraines. En Europe, les herbicides triazines et leurs dérivés sont souvent rencontrés dans les eaux souterraines des aquifères [21].

Des analyses effectuées sur des échantillons d'eau prélevés dans la région de Staoueli (Alger) ont montré que dans plus de 30% des échantillons, la concentration de certaines molécules organochlorées et des organophosphorés, dépasse les valeurs guides préconisées par l'OMS [1].

L'Institut Français de l'Environnement (IFEN) a publié en 2002 son 6ème bilan annuel sur les pesticides dans les eaux de surface (y compris les eaux littorales) et les eaux souterraines, et qui met en évidence la présence de pesticides dans les trois quarts des points de mesure de la qualité des milieux aquatiques. Sur environ 400 substances recherchées, 201 ont été décelée dans les eaux de surface et 123 dans les eaux souterraines. Les herbicides et particulièrement les triazines sont les composés les plus retrouvés dans les eaux [25].

1.9.2.2. Présence dans l'eau potable

La problématique de la contamination de l'eau, tant en milieu naturel qu'urbain, est ressortie comme une des préoccupations majeures actuelles. Selon plusieurs groupes, l'eau potable est constamment soumise à de multiples expositions aux pesticides, que ce soit par contact avec l'air, par ruissellement ou à la suite des précipitations [7, 19].

Les quantités trop élevées sont susceptibles de perturber le milieu aquatique ou de dépasser les seuils admissibles pour la production d'eau potable. Les normes françaises en vigueur concernant le taux des pesticides dans les eaux sont conformes à la directive européenne n° 98/83/CE qui limite la concentration maximale admissible (CMA) pour chaque substance à 0,1 $\mu g.L^{-1}$ (sauf pour l'aldrine, le dieldrine, l'heptachlore et l'epoxyde díheptachlore pour lesquelles la CMA est de 0,03 $\mu g.L^{-1}$) et la concentration totale en pesticides à 0,5 $\mu g.L^{-1}$ [5-7]. C'est pourquoi, actuellement, de nombreux travaux de recherche portent sur l'étude du devenir des pesticides dans les eaux et les sols, ou sur les moyens de diminuer ces contaminations, ainsi que sur la biodégradation de ces composés [5].

1.9.3. Présence dans le sol

Les herbicides liquides s'écoulent dans le sol et se dissolvent dans l'eau du sol. Les herbicides solides se dispersent d'ordinaire tout d'abord depuis l'entrepôt à la surface du sol (par exemple sous l'effet du vent ou du ruissellement) et risquent ensuite de s'infiltrer dans le sol après dissolution dans les eaux fluviales. Dans les deux cas, les herbicides finiront toujours par se diluer dans l'eau du sol. La concentration maximum d'herbicide dans le sol dépend de sa solubilité dans l'eau [22].

1.10. Conclusion

Comprendre et prévoir les risques de contamination des eaux impliquent que soient identifiées et décrites les voies de dissémination des produits : volatilisation, transferts associés à la circulation de l'eau, adsorption par le sol, transformation physico-chimique ou biologique.

Les mécanismes impliqués sont encore mal connus et constituent un objet de recherche majeur pour la chimie du sol. Ces questions sont compliquées par le fait que les herbicides appartiennent à des familles chimiques très diverses, et que les molécules actives soient en général accompagnées d'additifs ou d'adjuvants de formulation qui peuvent modifier le comportement de la molécule active.

En raison de sa position d'interface dans l'environnement entre l'atmosphère et les eaux souterraines, le sol joue un rôle déterminant dans le devenir des herbicides. Il apparaît donc nécessaire d'étudier le devenir des herbicides dans les sols afin de mieux en mesurer l'impact sur l'environnement.

Chapitre 2 : Le sol acteur important dans le devenir des herbicides

2.1. Introduction

La mesure de la persistance d'un herbicide dans un sol est une donnée essentielle pour évaluer ses possibilités de transfert par l'eau et vers les sources d'eau adjacentes [24]. La dégradation et l'immobilisation influent sur la concentration de l'herbicide dans le sol, et donc sur les quantités des résidus susceptibles de migrer vers la nappe phréatique [3].

Le sol est certainement la composante de l'environnement la plus mal connue alors qu'il constitue le support direct de la plupart des activités humaines. Ce n'est que récemment, et souvent à la suite de la mise en évidence de la pollution des sols par les activités industrielles ou agricoles, que l'on ait pris conscience de l'importance des fonctions du sol et de la nécessité de les sauvegarder. En effet, le sol joue un rôle essentiel comme interface de l'environnement vis-à-vis des principales pollutions provoquées par l'homme [5-26] (figure 2.1).

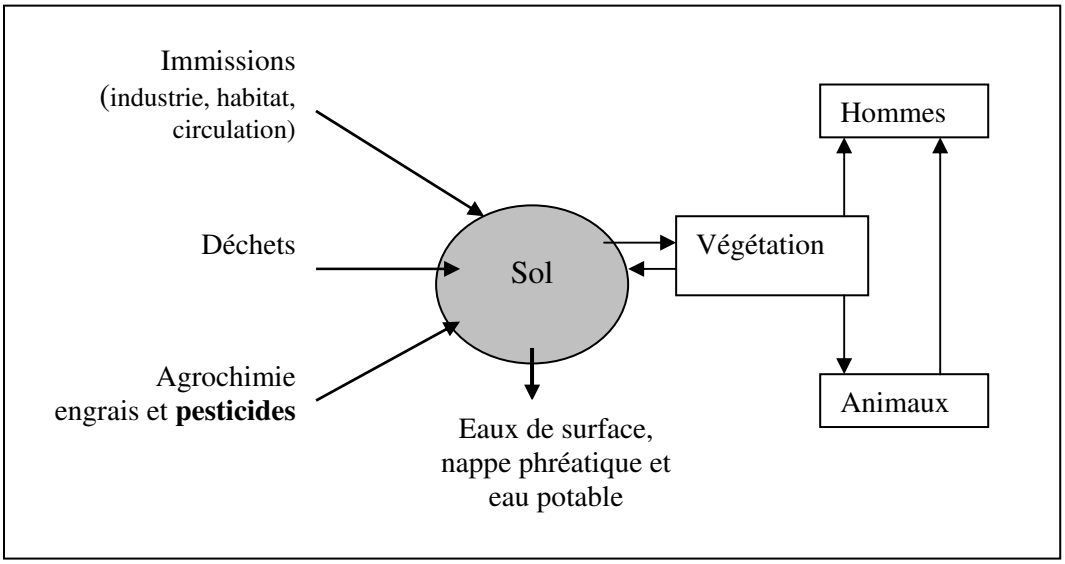


Figure 2.1. *Le sol, réservoir, tampon et transformateur des polluants [27].*

2.2. Composition du sol

Le sol peut être défini comme la couche supérieure de la croûte terrestre composée de particules minérales, de matière organique, d'eau, d'air, et d'organismes formant la pédosphère. Celle-ci comprend la couche extérieure, souvent meuble, de la surface de la terre y compris les matières premières qu'elle contient et la nappe phréatique ; son épaisseur est de quelques décimètres à quelques mètres. Ainsi le sol est le matériau de la surface terrestre situé entre l'air d'un côté et la roche en sous-sol de l'autre [27, 28].

En dehors des constituants primaires issus de la roche mère (silicates, carbonates), le sol comprend des constituants secondaires minéraux (argiles, oxydes, hydroxydes) et des constituants organiques formés à partir des résidus végétaux et animaux (humus). Ces divers constituants ont des propriétés de surface et de charge qui leur confèrent de remarquables capacités de rétention [5].

2.2.1. Fraction minérale : les argiles

La partie minérale du sol est essentiellement constituée de quartz, de feldspath, d'argiles et d'oxydes minéraux.

Les constituants minéraux du sol sont issus de la dégradation des roches. Cette dégradation se fait par désagrégation mécanique qui donne des fragments, et par altération chimique qui produit des ions solubles (cations alcalins et alcalino-terreux, silicates,...), des gels colloïdaux, des argiles et autres constituants cristallins ou amorphes (oxyhydroxydes de fer, d'aluminium, de manganèse et de silicium) [5].

Les argiles sont des hydroaluminosilicates constitués en couches ; ils sont réactifs et peuvent gonfler par ajout de molécules d'eau dans leur structure. Ils sont en général caractérisés par des particules de petites dimensions. Les argiles peuvent fixer des cations qui sont faiblement liés à la surface ou entre les couches des structures aluminosilicates. Leur structure cristalline conditionne leurs propriétés chimiques. Elles sont constituées d'une superposition de feuillets de 7 à 10 Å d'épaisseur. Ces feuillets sont composés de couches de tétraèdres SiO_4 (couches T) et de couches d'octaèdres AlO_6 (couches O) en alternance. Ils

sont séparés par des espaces interfoliaires dans lesquels se placent divers cations. Quatre ions principaux forment la trame structurale des feuillets : Si^{4+}, Al^{3+}, O^{2-} et OH^- [27, 29, 30].

2.2.1.1. Les différentes argiles

Les différentes argiles (illites, smectites, kaolinites,…) se distinguent par la structure et la composition chimique des feuillets et par les espaces interfoliaires qui varient : espacement et nature des éléments intercalés (eau, cations divers tels que K^+, Na^+, Ca^{2+}) [5].

Les minéraux argileux rencontrés dans un sol dépendent du type de sol et de la profondeur. L'illite ($Al_2\ Si_{4-x}\ Al_x\ (OH)_4\ K_x$, x ≈0.9) est le minéral argileux le plus abondant suivi de la chlorite, des smectites ($(Si_{4-y}\ Al_y)\ (Al_{2-x}\ Mg_x)\ O_{10}(OH)_2\ Ca_{(x+y)/2}$ avec $0.3<x+y<0.6$), de la vermiculite et de kaolinite (composition $Al_2\ Si_2O_5\ (OH)_4$) dont la montmorillonite ($Al_2Si_4O_{10}\ (OH)_2$) est la plus répandue. Les oxyhydroxydes de fer sont essentiellement la goethite de couleur ocre (α FeOOH) et l'hématite rouge (α-Fe_2O_3). Ils assurent les liaisons entre les argiles et l'humus [5].

2.2.1.2. Propriétés des argiles

Du fait de leurs propriétés physico-chimiques, les argiles jouent un rôle fondamental dans les processus intervenant dans les sols. Ces propriétés résultent à la fois des caractéristiques intrinsèques aux argiles (composition chimique, structure et morphologie) et des conditions physico-chimiques dans lesquelles elles se trouvent [5].

La structure des argiles conduit aux caractéristiques et propriétés générales suivantes :

- très grande surface spécifique [27].
- La présence de charges électriques qui conditionne la réactivité physico-chimique des constituants avec les ions en solution ou d'autres constituants (molécules organiques ionisables) [5].
- Les argiles apportent une contribution importante à l'effet tampon du sol et, comme elles stockent les cations des substances nutritives (K^+, Mg^{2+} et Ca^{2+}), elles ont en outre une action déterminante sur sa fertilité [27].

- Les minéraux argileux peuvent fixer puis larguer des cations métalliques. Leur capacité d'échange cationique dépend du type d'argile : elle est relativement faible pour les illites et la kaolinite (3-40 méq/100g) mais importante pour les smectites (70-130 méq /100g) [29].

2.2.2. La fraction organique

La fraction organique peut être définie comme une matière hydrocarbonée provenant des êtres vivants végétaux et animaux. Elle est composée d'éléments principaux (C, H, O, N) et d'éléments secondaires (S, P, K, Ca, Mg) [31, 32]. La matière organique des sols résultant de la biodégradation et de la décomposition chimique des plantes et animaux morts au niveau des sols est appelée humus [26]. La matière organique totale peut se diviser en plusieurs catégories :

- les organismes vivants constituant la biomasse (racines, faune du sol, microorganisme…),
- les composés en voie de dégradation (cellulose, hémicellulose, lignine, protéines,…),
- les substances humiques. Les sols agricoles en contiennent normalement 1 à 2%, les sols noirs de 2 à 7 %, les prairies 10% et les sols marécageux de 10 à 20 % [27].

2.2.2.1. Les organismes vivants

Bien que très petits, les micro-organismes vivants ont une importance dans le sol qui est de loin supérieure à leur taille. Ils décomposent les résidus animaux, synthétisent l'humus et les aliments de cycles tels que le carbone et l'azote. Les sous-produits chimiques des réactions microbiennes lient ensemble les particules du sol sous forme d'agrégats stables résistant à l'érosion.

L'activité biologique des organismes vivants du sol contribue à construire et à maintenir la structure du sol et à le garder meuble. Les fourmis, les insectes et les vers de terre par exemple, creusent des tunnels (macropores) qui permettent à l'eau de pénétrer dans le sol et d'y circuler rapidement.

2.2.2.2. La lignine

Les matières végétales constituent la principale source de carbone du sol. Certains composés tels que la cellulose ou les hémicelluloses sont facilement décomposables et disparaissent rapidement contrairement aux lignines très résistantes aux attaques fongiques et bactériennes. Très répandue dans certains tissus végétaux, la lignine représente une fraction souvent importante de la masse végétale (18 à 35 % dans les bois, 20 à 30 % dans les pailles) [32].

2.2.2.3. Les substances humiques

L'humus est le composé final de la dégradation de la matière organique. C'est un composé organique stable à noyaux aromatiques et, comme la lignine, riche en radicaux libres. Il est la source naturelle d'azote la plus importante, et régularise l'agencement du sol en eau, en air et en chaleur [27].

Il comprend des acides fulviques (solubles en milieu aqueux quelque soit le pH) et humiques (solubles en milieu alcalin), ainsi que l'humine (totalement insoluble quelque soit le pH). Il comprend également des composés de masse moléculaire élevée. L'humus est généralement associé aux minéraux argileux et forme les complexes argilo-humiques qui jouent un rôle essentiel dans la structure du sol, ses propriétés mécaniques, physiques, et chimiques [5].

Les composant de l'humus consistent en des segments de polymères (de masse molaire de 2000 à 500000 g/mol) de plantes relativement non altérés qui ont été oxydées en acides carboxyliques à un bout ou plus des segments [31, 32].

2.3. Devenir des herbicides dans le sol

Le sol est un compartiment clé dans le devenir des herbicides dans l'environnement : une grande proportion des pesticides appliqués lors du traitement des cultures arrive au sol par application directe et/ou par lessivage du feuillage [33]. Leur dispersion vers d'autres compartiments de l'environnement (eau, plante et atmosphère) dépendra donc de leur comportement dans les sols, et en particulier de l'intensité de leur rétention [34].

L’adsorption/désorption des herbicides est l’un des processus les plus importants qui influencent leur devenir dans l’environnement. C’est un processus primordial dans tous les modes de transfert des polluants organiques.

Les herbicides peuvent être transformés dans les sols par dégradation chimique ou biologique. Les réactions chimiques qui affectent les herbicides dans le sol sont en général des hydrolyses, des oxydoréductions ou des réactions de substitution nucléophiles par des groupements actifs présents sur la matière organique [11].

Il est nécessaire de connaître la vitesse de dissipation des herbicides dans l’environnement. La dissipation peut se faire selon deux voies : la dégradation qui conduit à une transformation de la molécule organique pouvant aller jusqu'à la minéralisation, et le passage dans un autre compartiment de l'environnement [16].

Deux caractéristiques de ces molécules permettent d'évaluer l'importance de ces voies de dissipation au niveau de la parcelle agricole : la persistance (relative aux voies de dégradation) et la mobilité (relative aux mouvements des herbicides au sein d'un même milieu ou d'un milieu à l'autre) [16].

2.3.1. Rétention des herbicides dans le sol

La rétention est le transfert d’un composé de la phase liquide ou gazeuse vers la phase solide imputable à des phénomènes réversibles ou irréversibles appelés sorption. Par sorption, sont désignés les mécanismes d’adsorption, d’absorption et de précipitation difficilement identifiables séparément [23]. En général, la contribution la plus importante concerne les phénomènes physico-chimiques d’adsorption et de désorption [33].

La rétention englobe aussi les processus d’adsorption sur le sol lui-même, par les micro-organismes du sol, ainsi que sur les plantes. La rétention contrôle et est contrôlée par des procédés de transformation chimique ou biologique ; elle influence les transports des herbicides vers l’atmosphère, les eaux de surface les eaux souterraines [35].

La rétention des herbicides dans les sols va conditionner leur disponibilité assimilée à leur capacité à se trouver dans une phase fluide (en particulier la solution du sol), à être mobilisé dans le sol, mais aussi à être dégradé par la microflore ou absorbé par les plantes.

Cette disponibilité est donc interprétable en termes de mobilité dont l'évaluation constitue une étape clé dans l'estimation des risques de contamination et des impacts environnementaux des herbicides [33].

Les processus de rétention des herbicides dans le sol réduisent leur mobilité et diminuent ainsi, au moins temporairement, leur transfert vers l'air ou l'eau [36].

La rétention des herbicides dans les sols dépend fortement de la molécule étudiée et des différents constituants du sol. Les premières études sur la rétention des pesticides ont montré qu'elle est affectée par les propriétés physico-chimiques du sol telles que le pH, la capacité d'échange de cations, la surface spécifique, le taux d'humidité, la quantité d'argiles, d'oxydes et de matière organique.

D'une façon générale, les composés anioniques et les bases faibles seront peu fixés, exemple des triazines, des urées et des carbamates. Les composés cationiques tel que le paraquat et le diquat) seront par contre beaucoup plus retenus, comme le seront aussi les composés organophosphorés (glyphosate) ou organochlorés (diméthomorphe). Dans ce dernier cas d'ailleurs, les liaisons hydrophobes viennent renforcer les liaisons avec le sol, préférentiellement avec la phase organique [5].

Par ailleurs certaines molécules sont résistantes à toute action de dégradation. Les polluants qui sont piégés dans les pores du sol, trop étroits pour que les bactéries puissent y pénétrer, deviennent inaccessibles aux micro-organismes et s'accumulent. Les produits phytosanitaires peuvent aussi être complexés avec des polymères organiques résistants à la biotransformation, cas de lignines et de composés humiques [11].

L'accumulation peut aussi être due à des conditions non favorables au développement des micro-organismes (manque de nutriment par exemple). Les herbicides et leurs produits de dégradation peuvent aussi être piégés temporairement par les animaux ou les végétaux. C'est le phénomène de bioaccumulation [11].

2.3.1.1. Définitions

L'adsorption est définie comme la fixation, par réaction physico-chimique, de composés en solution à la surface de particules solides. Ce processus est toujours exothermique. Il peut être irréversible (chimisorption) ou réversible (physisorption) [37-40].

L'adsorption sensu stricto est définie comme un phénomène interfacial rapide. Cependant, plusieurs auteurs ont mis en évidence l'occurrence de cinétiques d'adsorption lente. Elles seraient régulées par la diffusion moléculaire du pesticide dans la matrice du sol et entraineraient une incomplète réversibilité. Dans la littérature, les deux phénomènes « adsorption » et « diffusion » sont confondus sous le terme de sorption [38].

La surface du matériau sur lequel prend place l'adsorption est le plus souvent désignée comme le substrat. Les liaisons substrat-molécules adsorbées sont dans de nombreux cas plus fortes que les liaisons entre molécules adsorbées [40].

Une manière simple de quantifier l'adsorption consiste à écrire le coefficient de distribution (K_d) entre l'adsorbant (sol) et la phase liquide (herbicide) [11]:

$$K_d = \frac{\text{quantité d'herbicides adsorbée par unité de masse d'adsorbant}}{\text{concentration d'herbicide dans la phase liquide à l'équilibre}} \qquad \text{Eq.2.1}$$

Dans le cas de rétention de composés organiques par les sols, le coefficient de distribution est supposé lié à la teneur du sol en carbone organique ce qui signifie que l'adsorption est principalement due à la matière organique; de ce fait, on obtient le K_{OC}, appelé coefficient d'adsorption par le carbone organique défini par [16] :

$$K_{OC} = \frac{K_d \times 100}{\text{fraction de carbone organique dans le sol (\%)}} \qquad \text{Eq.2.2}$$

Ces coefficients peuvent être utilisés dans le cadre de modèle de transport dans les sols.

2.3.1.2. Facteurs influençant l'adsorption

Le phénomène d'adsorption est directement lié aux caractéristiques de la molécule et à celles de l'adsorbant. Différentes interactions ou liaisons peuvent s'établir entre une molécule organique et un support d'adsorption ; il peut s'agir de forces de Van Der Waals, de liaisons

hydrogène, d'interactions dipôle-dipôle, de liaisons ioniques, liaisons covalentes ou d'effet de protonation. On peut également rencontrer des interactions hydrophobes [10]. Etant donnée la grande diversité de la structure moléculaire des herbicides et des constituants du sol, les liaisons sol/herbicides peuvent être classées selon les catégories suivantes [5] :

- *liaisons ioniques et/ou sorption par échange d'ions* : ces liaisons s'établissent entre des cations (ou anions) organiques et des charges négatives (ou positives) situées à la surface de l'adsorbant. Elles se forment donc lorsque les herbicides existent sous forme d'ions (diquat, paraquat,…) ou lorsque la forme ionique ou neutre des molécules dépend de l'acidité du milieu (s-triazines,…);
- *liaisons de coordination* entre des atomes donneurs des herbicides (azote ou oxygène) et les atomes accepteurs (métaux de transition ou cations échangeables). Ce type de liaison a été mis en évidence dans le cas du linuron et dans le cas de l'interaction de montmorillonites saturées par différents cations avec l'aminotriazole ;
- *liaisons hydrogène* : ce sont des liaisons faibles qui peuvent être formées avec les molécules d'eau d'hydratation des cations échangeables ou avec les groupements de l'adsorbant. Il faut noter l'absence de preuves expérimentales directes de l'existence de ces liaisons dans le cas de pesticides adsorbés ;
- *liaisons de Van Der Waals* : ces liaisons résultent de l'attraction existant entre les dipôles constitués par la molécule pesticide et l'adsorbant. Ce type de liaison ou d'attraction traduit une sorption non spécifique. Dans le cas de pesticides non polaires, les molécules tendent à former des liaisons de type hydrophobe qui sont également des liaisons de Van Der Waals.

Il est souvent difficile d'étudier les interactions entre les pesticides et le sol en raison de l'existence simultanée de plusieurs types de liaisons. De ce fait, il est également difficile de généraliser les comportements des différents pesticides et de prévoir leur transfert ou leur fixation dans les sols [7].

Ainsi, divers facteurs agissent sur l'adsorption d'un herbicide par le sol. Ce sont: la température, les pH du sol et de l'eau, la distribution de taille des particules et la surface spécifique des solides, les particules en suspension dans les eaux superficielles, le rapport sol/eau, les propriétés physiques de l'adsorbant, et la composition du sol (matière organique, argile ou autre constituant, etc.) [16].

a) Influence des propriétés de la molécule

Les propriétés moléculaires de l'herbicide jouent un rôle important dans les phénomènes d'adsorption.

L'adsorption des pesticides sur les particules colloïdales du sol est affectée par les facteurs suivants : la composition chimique, la taille et la configuration des molécules du pesticide, leur acidité ou basicité, leur solubilité dans l'eau et la polarité des molécules [21].

Ainsi, les propriétés suivantes sont déterminantes :

- la structure électronique de la molécule. Les herbicides polaires ou cationiques vont s'adsorber facilement sur un site chargé négativement. C'est essentiellement la matière organique solide du sol qui retient les herbicides par adsorption. Si la fraction minérale est élevée et la fraction de matière organique est inférieure à 5%, ce sont les argiles qui font lieu de site d'adsorption et la mobilité des herbicides est réduite [11] ;

- la solvatation des molécules par l'eau ou les solvants organiques. Plusieurs auteurs rapportent que l'adsorption des pesticides hydrophobes augmente avec la teneur en carbone organique du sol (matière organique) et en minéraux argileux (dans ce dernier cas, pour les pesticides chargés) [21].

- La solubilité du composé dans l'eau. C'est une caractéristique dominante dans les interactions des sols avec certaines familles de composés. En effet, les s-triazines et les urées substituées par exemple présentent une relation entre solubilité dans l'eau et adsorbabilité sur les argiles [38].

b) Influence des propriétés des matériaux adsorbants du sol

Les propriétés des matériaux adsorbants sont complémentaires des propriétés moléculaires et contribuent en partie à déterminer la nature des liaisons entre les molécules de pesticides el la surface de l'adsorbant. L'adsorption va dépendre de la composition du sol et de sa teneur en minéraux (argile, oxyde, hydroxydes et allophanes (aluminosilicates hydratés)), et de sa composition en constituants organiques [35] :

- La surface spécifique d'adsorption étant inversement proportionnelle à la taille des particules, les sols riches en argile présenteraient des capacités supérieures

d'adsorption. D'autre part, les sols dont les particules ont un diamètre élevé vont contenir plus d'espace vide (pore) et la capacité pour contenir de l'eau ou de l'air sera plus importante, privilégiant la mobilité des herbicides via les phases gazeuse et liquide [11].

- Les minéraux argileux selon leur nature, leur charge électrique totale, la présence et la nature des cations échangeables à leur surface, revêtent une certaine importance dans le cas d'interaction, notamment avec des pesticides cationiques [38]. Des travaux ont montré que les propriétés d'adsorption des argiles provenaient très souvent de la présence d'hydroxydes amorphes sur ces surfaces [35].

- Les allophanes (aluminosilicates hydratés) possèdent une aire spécifique élevée (environ 500 m^2/g) et leurs charges positives ou négatives leur confèrent des propriétés d'échange d'ions [35].

- Le contenu et la nature de la matière organique (MO) du sol jouent un rôle majeur dans le devenir des pesticides [38]. De manière générale, l'adsorption des pesticides est significativement plus importante pour les sols dont la teneur en carbone organique est la plus forte. Celle-ci est essentiellement responsable de la rétention des matières actives non ioniques [35].

c) Influence des paramètres physicochimiques du sol

La rétention des herbicides dans les sols et donc leur disponibilité pour une possible dégradation, leur biodisponibilité et la contamination des eaux souterraines ou de surface ont fait l'objet de nombreuses études. Il faut cependant noter que la majorité de ces études est quantitative et ne donne pas d'information ni sur les mécanismes de sorption ni sur le type d'interaction entre l'herbicide et la surface du sol. De plus, il est souvent difficile de comparer les résultats entre eux car les expériences sont souvent menées dans des conditions physico-chimiques différentes [5, 37].

Cette "non- reproductibilité" a deux origines, la première est liée au fait que les substrats étudiés soient très hétérogènes car l'échantillonnage représentatif d'un sol ou d'un autre type de substrat n'est pas facilement réalisable; la deuxième est due au fait que de très

nombreux paramètres influencent l'adsorption, mais hélas ne peuvent pas être tous pris en compte [35].

Les recherches bibliographiques indiquent que les facteurs les plus importants sont le pH, la température [21], la capacité d'échange de cations, la matière organique et la granulométrie dans le cas de sols ou de sédiments [35].

- ***Influence du pH***

Un changement de pH peut altérer la charge nette des pesticides ionisables et/ou des composants du sol, modifiant directement les interactions de sorption. Des variations de pH peuvent également modifier l'adsorption en jouant sur le degré d'agrégation du sol. Ainsi, un pH élevé associé à la présence de cations monovalents et une conductivité ionique faible entraînent une dispersion des argiles et des substances humiques [38]. Les valeurs de pH rencontrées pour les sols vont de 4.5 à 8.5 [35].

La majorité des études montrent que la rétention est maximale lorsque le pH du sol est égal au pKa (constante d'acidité) de l'herbicide. Toutefois, il ne faut pas confondre le pH de l'eau et le pH à la surface des sédiments. En général, ce dernier est inférieur d'environ deux unités du premier car il dépend de la quantité de groupements carboxyliques. Le pH reste cependant un facteur limitant du milieu car il ne peut pas être facilement modifié [39].

- ***Influence de la capacité d'échange cationique (CEC)***

La capacité d'échange cationique (CEC) mesure la capacité du sol à retenir les éléments nutritifs comme le potassium, le magnésium, le calcium et d'autres ions chargés positivement comme le sodium et l'hydrogène. Elle dépend de la quantité et du type d'argiles présents dans le sol, ainsi que de la matière organique présente.

Par exemple, on s'attend à ce qu'un sol ayant une texture de limon et d'argile ait une CEC plus élevée qu'un sol sableux. Même si les sols avec une CEC plus élevée peuvent retenir plus d'éléments nutritifs, une bonne gestion du sol est quand même requise pour les rendre productifs. Les MO humifiées présentent des propriétés colloïdales et des charges négatives, c'est pourquoi le "complexe argilo-hymique " a la

propriété de retenir des cations provenant de la solution du sol. Il n'existe pas de règle générale qui lie la nature du cation à son pouvoir adsorbant mais notons que l'adsorption dépend de l'électronégativité du cation compensateur [39].

Il faut noter aussi que la CEC ne permet d'obtenir qu'un ordre de grandeur du nombre de sites de surface du sol, car elle varie avec le pH, avec la nature du cation saturant et avec les conditions opératoires [41].

- ***Influence de la température***

La solubilité d'un composé est fonction de la température, de la pression de vapeur mais aussi de l'excitation moléculaire. La solubilité augmente souvent avec la température et, l'adsorption chimique étant un phénomène exothermique, devrait théoriquement diminuer lorsque la température augmente. Cependant du fait que l'agitation moléculaire augmente avec la température, la probabilité de choc est multipliée et l'adsorption est favorisée [35, 38].

- ***Substances humiques dissoutes***

Les études montrent que les substances humiques dissoutes affectent, par des réactions de complexation la mobilité des substances hydrophobes en faibles concentrations dans le sol [21].

- ***L'état d'hydratation***

Une variation de l'état d'hydratation peut modifier l'agrégation de l'adsorbant et augmenter ou diminuer les surfaces accessibles aux molécules de soluté. Cette augmentation est attribuée à l'effet de l'acidité de la surface de l'argile qui est moins neutralisée dans les échantillons à faibles teneurs en eau. [35].

2.3.1.3. Mécanismes d'adsorption

Deux mécanismes fondamentaux sont impliqués dans les phénomènes d'adsorption/désorption [16] :

- ***la chimisorption,*** qui implique des liaisons de forte énergie (liaisons covalentes et hydrogènes) [16]. Celles-ci étant généralement lentes et n'aboutissant pas à l'équilibre [21] se rencontrent surtout dans le cas de pesticides ioniques et particulièrement avec des sols argileux [16];
- ***la physisorption***, qui correspond aux liaisons de faible énergie type Van der Waals (mettant en jeu des moments dipolaires). La physisorption assure un équilibre chimique local dans lequel l'adsorption se fait d'une façon instantanée et réversible. Ce type d'adsorption est principalement responsable de la rétention des pesticides dans la zone saturée d'un aquifère [21].

Pour mieux qualifier la rétention, il convient de s'intéresser aux phénomènes se produisant à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire aux mécanismes d'adsorption. Les liaisons composé/adsorbant sont:

- liaisons de fortes énergie (>80KJ/mole) : liaisons ioniques et échanges de ligands ;
- liaisons de faibles énergie (<80KJ/mole) : interactions dipôle -dipôle, liaisons hydrogène, interactions hydrophobes [39].

Ainsi on distingue quatre mécanismes principaux [39]:

a) adsorption par liaison chimique ou échange d'ions

Ce mécanisme ne concerne que les produits phytosanitaires sous forme cationique ou ceux qui peuvent le devenir comme les bases faibles. Il s'agit d'une interaction entre la molécule et les groupements phénoliques et carbonyliques ionisés ou facilement ionisables des substances humiques. Ces liaisons sont très souvent peu réactives.

b) adsorption par liaisons hydrogène

Certaines substances humiques peuvent présenter à leur surface de nombreuses fonctions oxygénées et hydroxyles. Elles peuvent interagir par liaison hydrogène avec les groupes complémentaires des herbicides, bien qu'il y ait une forte compétition avec les molécules d'eau pour ces sites d'adsorption.

Ce type d'interaction pourrait jouer un rôle très important dans la rétention de plusieurs herbicides polaires et neutres, mais aussi des molécules acides et anioniques pour certaines valeurs de pH.

c) adsorption par les forces de Van Der Waals

Les forces de Van Der Waals sont des forces attractives induites par le mouvement des électrons d'un atome ou d'une molécule. Des dipôles ainsi créés, résultent de faibles forces d'attraction (énergie de l'ordre de 4.18 à 8.36 KJ/mol) [32].

Leur action s'additionne à d'autres types d'interactions plus fortes. Dans le cas de molécules non ioniques et apolaires, leur participation à la rétention n'est pas négligeable. Ces forces sont additives : si la molécule et assez volumineuse et qu'elle s'adapte à la surface de l'adsorbant, alors leur rôle peut devenir important.

d) adsorption hydrophobe

Ce type de mécanisme concerne en particulier les composés non ionique et apolaire [39]. La principale caractéristique de la sorption hydrophobe est la faible interaction entre le soluté et le solvant [32]. Deux approches sont suggérées.

- Certains auteurs proposent un mécanisme d'adsorption hydrophobe indépendant du pH. Les molécules apolaires interagissent avec les sites hydrophobes du substrat comme les chaînes aliphatiques, les fractions lipidiques et les dérivés de la lignine (riches en carbone avec peu de groupes fonctionnels). Ces sites sont relativement accessibles car il n'y a quasiment aucune compétition avec les molécules d'eau [39].

- D'autres auteurs ne parlent pas d'adsorption mais de partage(ou adsorption liquide-liquide). Ils assimilent la surface de l'adsorbant à un solvant liquide non miscible à l'eau. Le composé se distribue dans les deux phases. Beaucoup de relations ont été établies mais aucune ne donne des résultats vraiment satisfaisants [39].

D'autres types de mécanisme peuvent intervenir dans l'adsorption. On peut citer entre autres : le transfert de charges, la création de liaisons covalentes ou de coordination, l'échange de ligand et la séquestration. Cependant, ces mécanismes sont beaucoup plus spécifiques à certains produits et substrats.

2.3.1.4. Modèles d'adsorption

Les modèles utilisés pour décrire le processus d'adsorption sont souvent très simplifiées, mais reposent sur les deux hypothèses suivantes [39]:

- L'équilibre d'adsorption s'établit instantanément ;
- Le mécanisme est totalement réversible.

La mesure des quantités adsorbées à l'équilibre pour différentes concentrations de l'herbicide en solution est fréquemment utilisée pour décrire les phénomènes d'adsorption. Les mesures sont effectuées à température constante et les courbes obtenues sont appelées «isothermes». Ces isothermes peuvent être décrites par le modèle de Freundlich, de Langmuir ou par une expression polynomiale de la concentration à l'équilibre [16].

a) Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich bien qu'empirique demeure la meilleure approche comme cela a été démontré par O'Connor et Connolly (1980). Weber et Miller (1989) eux aussi montrent que l'équation de Freundlich est applicable à l'adsorption des pesticides. Le modèle non linéaire de Freundlich est définit par l'équation suivante [16] :

$$\frac{X}{m} = K_f C e^{n} \qquad \text{Eq.2.3}$$

Où

X: représente la quantité de pesticide adsorbée (mg) ; m: la masse de l'adsorbant (g) ; Ce: la concentration en phase liquide à l'équilibre ; K_f, n: coefficients de Freundlich représentant respectivement la capacité d'adsorption et son intensité.

La conversion logarithmique de la relation (équation 2.3) prend la forme suivante :

$$\text{Log}\frac{X}{m} = \text{Log}\, K_f + n\, \text{Log}\, Ce \qquad \text{Eq.2.4}$$

Il s'agit d'une équation de la forme $y = a\,x + b$, où l'ordonnée à l'origine de la droite est égale au terme Log K_f, et la pente est égale à n [42].

Les valeurs de n sont souvent voisines de l'unité ou légèrement inférieures (figure2.2).

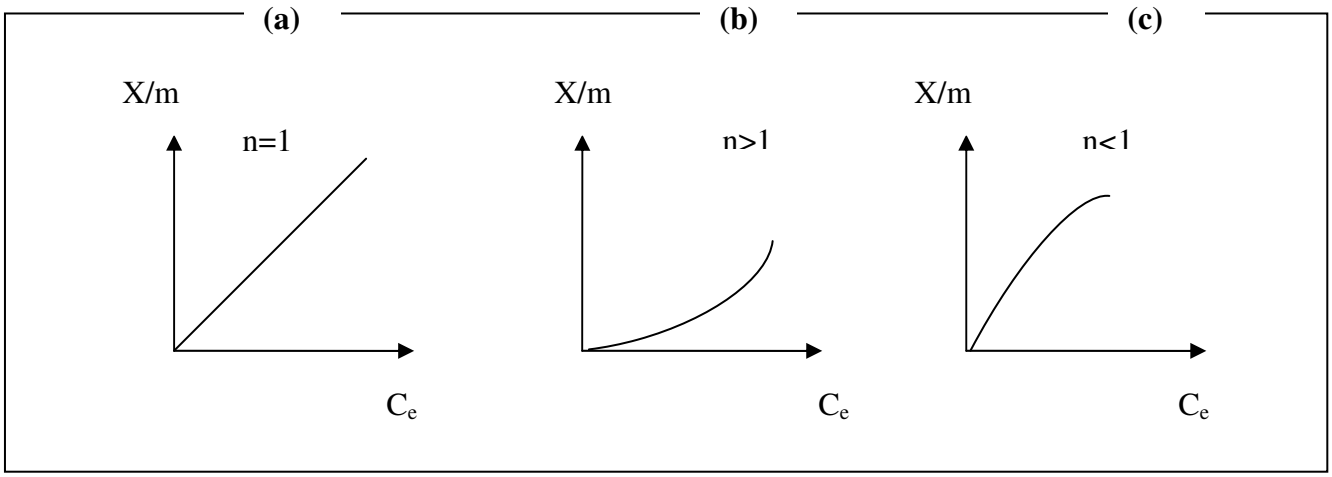


Figure 2.2. *Isotherme d'adsorption de Freundlich [38].*

(a) adsorption linéaire, (b) adsorption défavorable et (c) adsorption favorable.

L'isotherme est linéaire quand n est égal à l'unité, ceci signifie que la quantité adsorbée est directement proportionnelle à la concentration de la solution à l'équilibre. Par conséquent, tous les sites de l'adsorbant présentent la même énergie potentielle et le paramètre K_f correspond au coefficient de partage K_d (adsorbant/solvant) [9]. Ce cas correspond aux très faibles concentrations d'herbicide en solution. L'adsorption est décrire par le modèle linéaire de Freundlich analogue à la loi de Henry [38] :

$$\frac{X}{m} = K_d Ce \qquad \text{Eq.2.5}$$

Où K_d est le coefficient de distribution de la molécule entre la phase solide et liquide.

Les conditions restrictives d'application du modèle de Freundlich sont:

- La concentration dans l'adsorbant varie beaucoup moins vite que la concentration dans la solution ; elle est plus intense pour les solutions diluées que pour les solutions concentrées,
- Cette loi n'est suivie que pour des concentrations modérées.
- La surface adsorbante n'est pas saturée.
- Le phénomène est réversible.

- Si la concentration diminue, il y a désorption.
- Les équilibres successifs des échanges des cations s'effectuent suivant la relation de Freundlich.

Cette isotherme peut se révéler comme une bonne description analytique des isothermes d'adsorption pour les ions.

b) Le modèle de Langmuir

Le modèle d'adsorption de Langmuir a été développé selon le concept que le nombre de sites potentiels de fixation ou de sorption d'un soluté sur la matrice ou les particules solide d'un sol soit limité.

L'isotherme de Langmuir s'exprime selon la relation suivante [42] :

$$\frac{X}{m} = \frac{\alpha \beta Ce}{1 + \alpha Ce} \qquad \text{Eq.2.6}$$

Où β représente la concentration adsorbée maximale possible, et α la constante d'équilibre d'adsorption.

L'établissement de cette loi est fait à partir de certaines hypothèses appelées hypothèses de Langmuir :

- Le nombre de sites d'adsorption à la surface du solide est fixe et le recouvrement de surface s'effectue en couche monomoléculaire.
- L'enthalpie d'adsorption est identique pour chaque site d'adsorption.
- Il n'y a pas de gênes stériques des molécules adsorbées sur deux sites voisins.
- A l'équilibre, la vitesse d'adsorption est égale à la vitesse de désorption (équilibre dynamique d'adsorption, désorption dont la constante est α).

Il existe d'autres modèles d'isotherme, mais nous n'avons développé ici que les modèles les plus fréquemment applicables à l'adsorption des herbicides.

2.3.2. La dégradation

En général, la dégradation est considérée comme le principal phénomène responsable de la disparition de la plupart des herbicides dans le sol [7]. La dégradation d'un herbicide se produit quand ce dernier est décomposé à de plus petits composés et éventuellement au dioxyde de carbone et l'eau à travers des réactions photochimique, chimique et biologique [6]. Les produits de dégradation sont appelés métabolites, chacun de ces derniers possède ses propres propriétés chimiques incluant toxicité, capacité d'adsorption et résistance à la dégradation. Dans certains cas les métabolites peuvent être plus toxiques et/ou persistants que l'herbicide lui-même. Dans la plupart des cas, la nature de ces métabolites est inconnue [15, 24].

Tous les sols n'ont pas la même capacité de dégradation. Ce potentiel est fonction de la composition physico-chimique du sol et de la composition de la microflore présente [11]. Certaines conditions telles qu'un pH acide ou de basses températures sont de nature à augmenter la persistance des herbicides dans le sol. Par conséquent, pour connaître la persistance d'un produit dans le sol, il faut connaître la vitesse avec laquelle ce produit se dégrade [7].

2.3.2.1. Cinétique de dégradation

La vitesse de dégradation est donnée par la durée de demi-vie qui désigne le temps nécessaire pour que la moitié de la dose initiale soit dégradée [23].

La vitesse avec laquelle un pesticide est dégradé est d'une part fonction de sa structure moléculaire et d'autre part influencée par les facteurs du sol et du climat. Ainsi l'étude de la persistance d'un pesticide déterminé dans un champ est spécifique à un lieu et une saison déterminés. En général, la vitesse de dissipation des herbicides est influencée par plusieurs facteurs, à savoir :

- la concentration et la fréquence d'application du produit,
- le type du sol,
- le pH du sol,
- la température,

- l'humidité,
- la distribution de l'herbicide dans le sol,
- la répétition des traitements,
- la formulation de l'herbicide,
- la combinaison des herbicides et le type de culture [7].

Pour des raisons de simplicité, les résultats de la dégradation dans le sol sont souvent interprétés par des équations de réactions du premier ordre. Certains auteurs ont justifié l'application de la cinétique de réaction du premier ordre par la présence des molécules herbicides dans le sol en faibles quantités par rapport aux autres composés (sol, micro-organismes) [7].

2.3.2.2. Type de dégradation

Dès leur application, les produits phytosanitaires subissent des processus biotiques et abiotiques qui amènent à leur dégradation plus ou mois complète [23].

a) Dégradation abiotique

La dégradation abiotique concerne les réactions se développant dans la solution du sol ou sur la surface des colloïdes. Les différents types de réactions qui interviennent dans cette dégradation sont :

- **Dégradation chimique**

La dégradation chimique est une décomposition conduite par des réactions chimiques incluant l'hydrolyse (réaction avec l'eau), l'oxydation (réaction avec l'oxygène) et la dissociation (libération d'ammonium et d'autres groupes chimiques de la molécule mère) [24]. Ces mécanismes, en concurrence avec les processus de dégradation biotique dans les premiers centimètres du sol, sont prépondérants en profondeur [23].

- **Photodégradation**

La principale transformation d'ordre physique est la photodécomposition par les rayonnements ultraviolets, la plupart des molécules phytosanitaires ayant un maximum d'absorption compris entre 200 et 400 nm [23].

L'intensité du rayonnement ultraviolet varie avec de nombreux facteurs y compris la latitude, la saison, le temps du séjour, la pollution et l'éclipse par le sol, les plantes, etc. Les études de la photodégradation des herbicides se font généralement sous irradiation par des lampes UV. Le taux de photodégradation déterminé dans le laboratoire peut surestimer l'importance de ce processus dans les champs [24].

b) Dégradation biologique

Cette dégradation est liée à l'activité enzymatique des micro-organismes dans le sol. En effet, sur la partie superficielle du sol les micro-organismes occupent généralement un volume faible (moins de 0.1%) mais ils sont responsables d'un grand nombre de transformations dans la nature [7].

Tenant compte de l'importance du rôle des micro-organismes, tout facteur favorable à leur développement contribuera à une dégradation plus rapide des herbicides [7].

- **Dégradation microbiologique**

La dégradation microbiologique est une consommation par des micro-organismes. Différents microbes peuvent dégrader différents herbicides, et par conséquent, le taux de dégradation microbiologique dépend de la population microbienne dans une situation donnée [24]. Il s'agit de l'élimination complète de la molécule avec comme seuls rejets des produits simples tels que H_2O, CO_2, CH_4, etc. Si l'étape ultime est la formation de dioxyde de carbone, il s'agit de la minéralisation du produit. La flore microbienne utilise ces produits organiques comme source de carbone [11].

L'oxygène dissous dans l'eau contenue dans le sol est utilisé par les bactéries comme accepteur final d'électrons, permettant ainsi leur métabolisme en milieu aérobie.

La température et l'humidité sont également des facteurs importants de l'activité microbienne et par conséquent de la dégradation des herbicides. La dégradation augmente

avec la température dans une gamme de 0 à 30°C, et une humidité de 85 à 100 % est plus favorable [11, 24].

La biodégradation est liée à de nombreux paramètres et caractéristiques physicochimiques et comportementaux du sol ou du milieu aquifère récepteur [42].

2.3.3. Mobilité des herbicides dans le sol

La mobilité de substances organiques actives dans le sol dépend de leur capacité à se fixer au complexe argilo-humique d'un sol donné. Cette propriété peut être étudiée et mesurée grâce à des tests sur colonnes ou par des mesures de constantes d'adsorption qui caractérisent alors indirectement la mobilité d'une substance active dans un sol donné [8].

La mobilité est fonction des paramètres du sol (K_{oc}, micro-organismes, etc.) de sa texture, de sa porosité, de sa densité, du taux d'humidité dans les différentes couches du sol, des vélocités des courants d'eau et de la stabilité des agrégats. Elle dépend aussi de la substance active (solubilité dans l'eau, temps de demi-vie, et des phénomènes d'adsorption/désorption) [16].

Ainsi, les herbicides présentent une faible mobilité lorsqu'ils ont un K_{oc} fort (K_{oc} > 1000) ce qui va de paire avec une forte adsorption. Dans ce cas, les produits sont adsorbés soit par le sol, soit sur des sédiments ce qui permet un transport de ces produits dans le milieu aquatique sous forme adsorbée par ruissellement et drainage. Inversement, les herbicides présentent une forte mobilité lorsqu'ils ont un K_{oc} faible, ce qui va de paire avec une faible adsorption ou une grande capacité à se désorber. Dans ce cas, les polluants sont présents sous forme dissoute dans le milieu aquatique et peuvent subir différents processus de transfert comme le ruissellement, les infiltrations, le lessivage ou encore les courants ascendants par capillarité [16].

2.4. Synthèse bibliographique

Le tableau 2.1 résume les valeurs des coefficients d'adsorption de quelques herbicides issues de la littérature pour différents types de sols.

Tableau 2.1. *Coefficients d'adsorption de quelques herbicides*.

Auteurs	**Herbicide**	**sol**					**K_f**	**n**	**K_d**	**K_{OC}**
		pH	**%CO**	**%A**	**%L**	**%S**				
Laure (2001)	glyphosate	4.8	1.06	4.2	6.2	89.6	36	0.82	33.5	1800
		8.3	1.35	37.6	26.2	12.6	49.5	0.84	49.1	3633
		6.3	1.0	27.4	32.9	39.5	436.9	0.95	272	4692
Mercilon (2006)		7.38	0.98	58	35.4	6.6	839	4.2	3.71	-
		4.79	6.6	18	57.4	24.6	0.015	0.47	12.1	-
		7.76	1.52	34	48.6	17.4	1.66	3.2	16.6	-
Neera (2002)	terbutulazine	7.3	1.9	28	58	14	-	-	1.74	-
		7.5	1	14	79	6	-	-	1.21	-
Vischetti (2002)	métobromuron	7.5	1.62	28	23	49	-	<1	-	181
	actonifen						-	<1	-	6778
Cindy (2004)	trifluralin	5.54	3.53	6.2	18.5	75.4	-	-	293	-
		5.13	4.23	7	17.3	75.7	-	-	194	-
		4.87	2.7	6.9	23.7	69.4	-	-	201	-
		7.89	3.74	20.7	31.3	48	-	-	211	-
		4.73	1.75	5.7	12.7	81.7	-	-	105	-
Selim (2003)	métribuzine	LIMONEUX FIN					0.43		1.15	
Stenrød (2007)		5.9	0.67	4.3	49	46.8	-	-	0.36	-
Kim.J.H (1998)		ARGILO-LIMONEUX FIN					-	-	-	96
Kaushik (2007)		6.75	0.17	19.8	50	30.2	0.27	1	0.28	54.9

CO : carbone organique ; A : argile ; L : limon ; S : sable.

2.5. Objectif de l'étude

L'objectif de ce travail consiste en la caractérisation de la rétention d'un herbicide dans des sols agricoles de trois régions différentes de l'Algérie : un sol de Batna, un sol de la région d'Oran et un sol de Ghardaïa. Cette caractérisation permettra l'évaluation du risque de contamination des sources d'eaux adjacentes par les herbicides. Le choix a été porté sur la métribuzine, herbicide fréquemment utilisé par les agriculteurs en Algérie.

2.5.1. La métribuzine

La métribuzine est un herbicide systémique sélectif, sa matière active est homologuée pour utilisation sur certains végétaux (luzerne, asperge, orge, carotte, pois-chiche, féverole, maïs de grande culture, lentilles, pois, pomme-de-terre, soja, lupin blanc doux, tomate et blé), les arbres fruitiers (pommier, abricotier, cerisier, pêcher, poirier et prunier) et les brise-vents pour combattre les graminées annuelles et les dicotylédones [43].

2.5.1.1. Utilisation et mode d'action

La métribuzine est un herbicide, appartenant à la famille des triazines, employé en prélevée et en post-levée pour lutter contre les mauvaises herbes qui parasitent diverses cultures agricoles [44]. Les herbicides de prélevée sont très dépendants de l'état physique du sol [45]:

- Les applications seront peu régulières sur un sol trop motteux et la détérioration des mottes laissera apparaître du sol qui n'aura pas reçu de produit.

- Si le sol est couvert par un paillis dense, la pulvérisation sera captée et n'atteindra pas la zone racinaire.

- Leur disponibilité dans la solution du sol dépend de la texture. Dans un sol riche en argile ou en matière organique, la dose d'emploi doit être augmentée. Dans un sol sableux, les risques de phytotoxicité sont accrus puisque tout le produit apporté est disponible.

- Ces pulvérisations ne diffusent convenablement en surface que si l'humidité du sol est suffisante [11].

Les triazines pénètrent essentiellement par les racines et exercent leur action au niveau des feuilles en bloquant la photosynthèse après un transport par la sève brute [17, 45]. Elles constituent actuellement la famille d'herbicides la plus importante [6].

2.5.1.2. Spécialités commerciales à base de métribuzine

La métribuzine utilisée dans notre travail est un herbicide commercialisé sous forme de poudre soluble dans l'eau de spécialité commerciale à base de metribuzina à 70g de matière active par 100g d'herbicide. La dose homologuée est de 0,07 à 1,05 Kg/ha [46, 47].

2.5.1.3. Propriétés physico-chimiques et environnementales de la métribuzine

La métribuzine est un herbicide de la famille triazine, donc des hétérocycles à six chaînons comprenant trois atomes de carbone et trois atomes d'azote.

La métribuzine ($C_8H_{14}N_4OS$) (figure 2.3) est une molécule aromatique, qui possède un groupement amine, un groupement soufre, un groupement cétone et 1, 2, 4-triazine. Son nom chimique est *4-amino-6-tert-butyl-4,5-dihydro-3-méthylthio-1,2,4-triazin-5-one*.

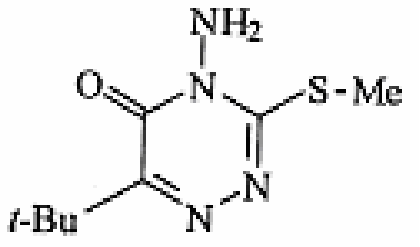


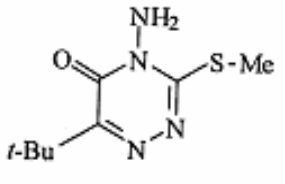
Figure 2.3. *Structure chimique de la métribuzine.*

La métribuzine est une base faible avec un pKa de 1.0 à 21.8°C [48] et fortement hydrosoluble (solubilité maximale à 20° : 1.05 g/l); sa pression de vapeur à 20°C est inférieure à 1.3×10^{-3} Pa. Le logarithme de son coefficient de partage octanol-eau est de 1.7,

par conséquent, il est peu probable que cette substance produise une bioaccumulation importante [44, 50, 51].

Les principales caractéristiques physico-chimiques et environnementales de la métribuzine sont données par le tableau 2.2.

Tableau 2.2. *Principales propriétés physico-chimiques et environnementales de la métribuzine*.

Fonction	herbicide
Numéro CAS	21087-64-9
Famille chimique	Triazine
Matière active	Métribuzine
Nom chimique : IUPEC	4-amino-6-*tert*-butyl-4,5-dihydro-3-méthylthio-1,2,4-triazin-5-one.
Formule brute	$C_8H_{14}N_4OS$
Structure chimique	
Masse molaire (g/mole)	214,3
Solubilité dans l'eau à 20°C (g/l)	1.05[(1)]
K_{OW} (log) à pH=5.6 et à 20°C	1,6
Pression de vapeur à 20°C (mP)	1,3
DT_{50} photodégradation sol (jour)	5-20[(2)]
LD_{50} (mg/Kg)	1090-2300
pKa	1.0

[(1)] *moyennement soluble.* [(2)] *assez dégradable.*

2.5.1.4. Comportement de la métribuzine dans l'environnement

Au niveau de sa dispersion dans l'environnement, la métribuzine présente des qualités intéressantes lorsqu'utilisée avec un surfactant approprié. Le degré de la lixiviation dans la nappe phréatique est une fonction inverse de la teneur du sol en matières organiques [44]. Les demi-vies mesurées ont été indiquées entre 5 et 50 jours [46].

a) Comportement de la métribuzine dans l'eau

Aujourd'hui, les herbicides sont reconnus comme des substances chimiques relativement dangereuses pour les écosystèmes [4]. La concentration maximale de la métribuzine dans l'eau potable est fixée à 0,08 mg/l [14, 44]. Sa demi-vie dans les eaux stagnantes est d'environ sept jours [44].

Les types les plus communs d'herbicides trouvés dans l'eau extérieure des Etats-Unis et du Canada sont l'atrazine et la métribuzine [9, 49].

b) Comportement dans les sols

Métribuzine est de persistance modérée dans le sol. La demi-vie de la métribuzine dans le sol change selon son type et les conditions climatiques [49]. La métribuzine est faiblement absorbée dans les sols, donc son potentiel de lixiviation vers les eaux souterraines est élevé [45], ce sont les microorganismes qui dégradent la métribuzine non absorbée par les plantes et non adsorbée par le sol. Les pertes par la volatilisation et/ou photodégradation sont négligeables [49].

2.5.1.5. Rétention de la métribuzine

L'adsorption de la métribuzine par le sol a été étudiée par plusieurs auteurs. Il a été montré que l'adsorption dépendait des propriétés physico-chimiques des sols.

La métribuzine est faiblement adsorbée par les sols à fortes teneurs en argile ou en matières organiques; le degré d'adsorption diminue avec une augmentation du pH, mais dépend la plupart du temps du type de sol [9, 25, 44, 52].

a) Adsorption sur les argiles

Les argiles sont des aluminosilicates constitués en couches. Ils sont en général caractérisés par des particules de petites dimensions et donc de grande surface spécifique [28, 16]. L'adsorption de la métribuzine sur les minéraux argileux dépend de la nature de l'argile et augmente avec l'augmentation de la surface spécifique du sol [45].

b) Adsorption sur les constituants organiques des sols

La métribuzine est fortement adsorbée sur la matière organique [45]. Le paramètre permettant l'évaluation de l'adsorption d'un composé est donc le coefficient de partage entre le carbone organique et l'eau (K_{OC}). Dans le cas de la métribuzine, les coefficients de sorption changent de 0,56 dans un sol pauvre en matière organique à 31,7 dans un sol contenant 60% de matière organique [46].

Une meilleure compréhension de la structure chimique des matières organiques doit nous aider à mieux élucider le comportement des polluants dans les sols [53].

Les informations détaillées sur les mécanismes d'adsorption de la métribuzine sur les particules de sol sont limitées. Cette adsorption est due à des groupements méthylthio et du groupe amine aux positions C_3 et N_4 de la molécule (figure.2.2). Ces groupements influencent sur la densité d'électron de la molécule et la formation des liaisons entre l'herbicide et les particules de sol. La protonation de la base faible de la métribuzine est possible à des valeurs faibles du pH de sol. Mallawantantri et Mulla (1992) ont suggéré un mécanisme d'adsorption sur la matière organique du sol par la formation de liaison hydrogène [9].

2.5.1.6. Dégradation de la métribuzine

La décomposition de la métribuzine dans l'environnement est due en grande partie aux processus microbiologiques et chimiques et la dégradation microbienne est la principale voie d'élimination de la métribuzine du sol [44, 46, 48, 54]. Elle serait rapidement détoxifiée par désamination par le champignon du sol [45].

La dégradation de la métribuzine augmente avec l'augmentation du pH. En conséquence, le pH est directement lié à sa phytotoxicité et sa mobilité vers les écosystèmes.

Par ailleurs, comme l'adsorption augmente graduellement quand le pH diminue jusqu'au pKa de la métribuzine (la protonation du groupement amine due à l'adsorption de la métribuzine sur la matière organique) [9].

La figure 2.4 montre les métabolites de dégradation de la métribuzine dans les sols. Les métabolites de la métribuzine sont la déaminométribuzine (DA), la déaminodiketométribuzine (DADK) et la dikétométribuzine (DK) [48,55-57].

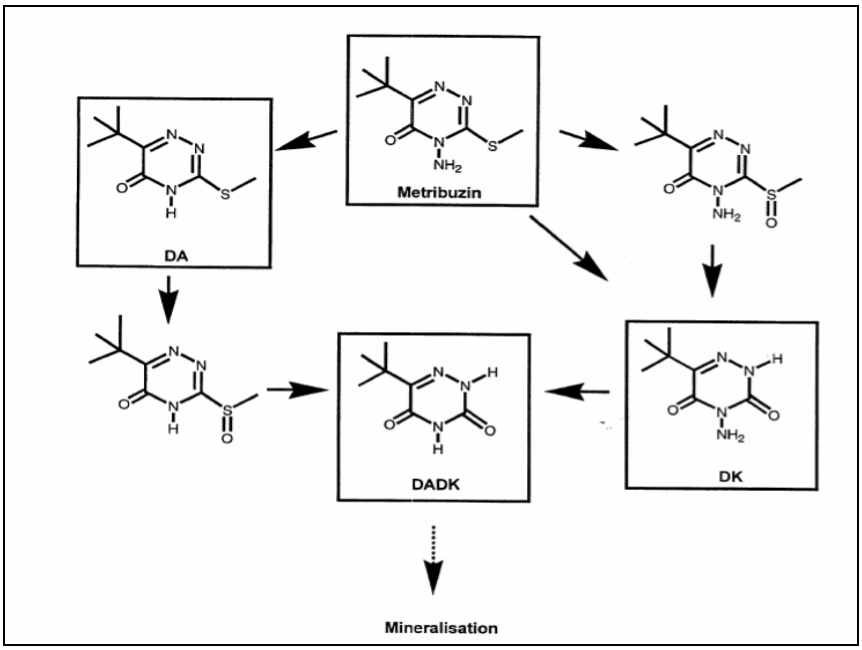


Figure 2.4. *Dégradation de la métribuzine dans les sols [48, 57].*

2.5.2. Effets sur la santé

Les herbicides sont connus comme étant des substances chimiques relativement dangereuses pour la santé humaine. Cependant, ce ne sont pas tous les herbicides qui ont la même toxicité pour l'environnement [4].

Des rapports indiquent que des rats ayant reçu par sonde gastrique 1 à 200 mg/kg p.c. de métribuzine marquée radioactivement, ont été éliminés à environ 80 % la première journée suivant l'administration, à 95 % après la deuxième journée. Des quantités pratiquement égales ont été trouvées dans l'urine et les matières fécales [44].

Dans une étude examinée par la DAMSN (la Direction des Aliments du Ministère de la Santé Nationale du Canada), on a administré pendant deux années à des chiens beagle (quatre mâles et quatre femelles par groupe) des aliments renfermant 0, 25, 100 ou 1500 ppm de métribuzine (pure à 99.5 %). Les auteurs rapportent que ces doses correspondent à 0, 0.83, 3.5 ou 55.5 mg/kg p.c. par jour, respectivement, à partir de données sur la consommation et le poids. Dans une étude échelonnée sur deux années et portant sur l'effet cancérogène de cette substance chez des souris albinos CD-1, des animaux (50 % par sexe et par dose) ont reçu des aliments renfermant 200, 800 ou 3200 ppm (partie par million). On n'a décelé aucune hausse significative d'un type spécifique de tumeurs à aucune des doses.

La métribuzine ne s'est pas avérée mutagène dans plusieurs essais bactériens ou dans des essais sur la mutation microbienne ponctuelle. Les résultats d'un essai de mortalité dominante chez la souris ont été négatifs. La métribuzine n'a induit aucune anomalie chromosomique dans la spermatogonie du hamster [44].

Chapitre 3 : Mise en œuvre des échantillons

3.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les méthodes d'analyse, les réactifs utilisés et les procédures expérimentales utilisés lors de l'analyse physico-chimique des sols. En effet, l'étape initiale de l'étude du comportement de polluants dans les sols consiste à analyser les échantillons prélevés. Trois sols algériens de trois différentes provenances sont utilisés dans ce travail : un sol agricole de la région de Batna, un deuxième, agricole aussi, de la région d'Oran et du sable de la région de Ghardaïa. Ce dernier a été quand même étudié, quoique très pauvre en matière organique en raison de l'expansion de l'agriculture sous serres dans le sud algérien, pouvant constituer également un risque de contamination par les herbicides.

3.2. Matériels et méthodes

3.2.1. Échantillonnage et préparation des échantillons de sol

Les échantillons des sols ont été prélevés sur des parcelles non traitée et dans l'horizon, à l'aide d'une sonde ou d'un plantoir (pas de bêche), enfoncé verticalement (pour respecter la proportion des horizons) et à une profondeur constante (20cm) (voir figure 3.1).

A la réception de l'échantillon, les grosses mottes de terre sont brisées et séchées à l'air ambiant (ou à l'étuve à 37 °C) dans une pièce libre de poussière ; après séchage, les roches et les débris végétaux sont enlevées et les agrégats (les agrégats sont des particules secondaires formées à partir de la combinaison de particules minérales et de substances organiques et inorganiques [20]) réduits à l'aide d'un broyeur ou d'un mortier. Les échantillons sont tamisés à 2 mm (figure 3.2) pour l'analyse de tous les éléments [58].



Porte-échantillon

Tube contenant
l'échantillon du sol

Figure 3.1. *Matériel utilisé pour le prélèvement de l'échantillon.*

Les échantillons ont été conservés à la température ambiante dans des contenants en plastique ou dans des boîtes de carton ciré, exempts de contamination. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 6 mois [58].



Sol de Batna **Sol d'Oran** **Sol de Ghardaïa**

Figure 3.2. *Sols utilisés après tamisage*

3.2.2. Analyse granulométrique du sol

L'analyse granulométrique a pour but de quantifier les particules minérales élémentaires groupées en classes, et de définir la composition granulométrique d'un sol. Elle permet de classer les partiales minérales constitutives des agrégats en un certain nombre de fractions par catégorie de diamètre. On suppose que ces particules minérales sont sphériques [59].

L'association internationale de la science du sol a adopté on 1926 l'échelle d'ATTERBERG qui classe les particules constituant la terre fine (<2mm) comme suit [31], (tableau 3.1):

Tableau 3.1. *Classes des particules constituant la terre fine selon l'échelle d'ATTERBERG.*

Particules	Argiles	Limons Fins	Limons Grossiers	Sables Fins	Sables Grossiers
Diamètre (µm)	0 – 2	2 – 20	20 – 50	50 - 200	200 - 2000

La granulométrie est déterminée suivant la méthode internationale de la pipette Robinson. Il s'agit de réaliser une dispersion de l'échantillon par agitation dans une solution alcaline. Après dispersion, l'échantillon est abandonné au repos pour permettre la sédimentation des particules. Il est cependant nécessaire de détruire au préalable le calcaire s'il est présent dans le sol (attaque par HCl), et la matière organique (oxydation par H_2O_2) qui jouent le rôle de ciment (figure.3.3).

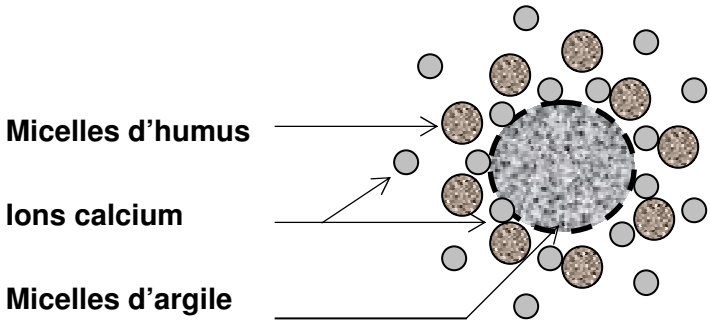


Figure.3.3. *Le complexe argilo-humique.*

L'analyse par sédimentation est basée sur la loi de Stokes qui lie la vitesse de chute d'une particule à son diamètre [60]. La force qui s'applique à la particule due à la pesanteur peut s'exprimer comme suit :

$$F = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{X}{8}^{3}\right)(d_s - d_l)\times g \qquad \text{Eq.3.1}$$

Où :

X : diamètre de la particule ; g : accélération de la pesanteur ; d_s : masse volumique moyenne des particules de sol (g/cm^3) ; d_l : masse volumique du liquide contenant la suspension du sol, soit $1 g/cm^3$ pour l'eau.

La deuxième force qui s'applique sur la particule est une force de freinage (de bas en haut) due à la viscosité du fluide :

$$F = 6\pi X\eta.v \qquad \text{Eq.3.2}$$

v : vitesse de chute (cm/s) ; η : viscosité cinématique du fluide (poise ou g/cm/s), facteur dépendant de la température.

Cette particule solide atteint une vitesse de chute limite quand les deux forces s'équilibrent, ce qui conduit à :

$$v = g(d_s - d_l)\frac{X^2}{36\eta} \qquad \text{Eq.3.3}$$

L'application de cette formule est possible grâce aux hypothèses suivantes :

- La vitesse limite des particules est atteinte très rapidement.
- La force de freinage est due à la viscosité uniquement.
- Les particules sont sphériques et « lisses ».
- Les particules n'interagissent pas pendant la sédimentation.

Le temps de sédimentation pour une hauteur donné peut être calculé par la relation suivante :

$$t = \frac{h}{v} \qquad \text{Eq.3.4}$$

Où : h est la hauteur en cm et v, la vitesse en cm/seconde.

Le protocole de la méthode d'analyse granulométrique est rappelé en annexe 1.

3.2.3. Détermination de la teneur en matière organique

3.2.3.1. La matière organique du sol

Les débris végétaux de toute nature, feuilles et rameaux morts qui tombent sur le sol, constituent la source essentielle de la matière organique : dès leur arrivée au sol, ils sont plus ou moins rapidement décomposés par l'activité biologique.

La matière organique est ainsi peu à peu transformée et cela donne naissance d'une part à des éléments solubles ou gazeux comme l'ammoniac, l'acide nitreux et le gaz carbonique, et d'autre part à des complexes humiques (humus) qui se décomposeront, se minéraliseront très lentement, très progressivement [58].

Ainsi la matière organique est une composante essentielle du sol qui stocke et libère les éléments nutritifs assimilables par les végétaux, facilite l'infiltration de l'eau dans le sol, retient le carbone, stabilise le sol, réduit l'érosion et régularise l'action des herbicides [61].

La teneur en matière organique du sol n'est pas une donnée utilisée pour effectuer des recommandations de fertilisation, mais elle joue néanmoins un rôle important dans la fertilité du sol. Ainsi, en général, le carbone organique présent dans le sol est mesuré, puis le résultat obtenu est transformé pour obtenir la matière organique présente en admettant que le carbone organique de l'humus du sol constitue 58% de la matière organique [62].

3.2.3.2. Méthode Walkley et Black modifiée

La méthode Walkley-Black modifiée est utilisée dans ce travail pour déterminer la matière organique dans les sols par dosage du carbone organique présent. Elle ne peut cependant être utilisée si les sols contiennent plus de 20 % de matière organique [62].

- ***Principe de dosage***

Le principe du dosage repose sur l'oxydation du carbone de la matière organique par le bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) en excès, en milieu acide sulfurique.

$$2\,K_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4 + 3\,C_{sol} \rightarrow 2K_2SO_4 + 2Cr_2\left(SO_4\right)_3 + 8H_2O_{(g)} + 3CO_{2(g)} \qquad \text{Ré.3.5}$$

$$4\times(Cr^{+6}+3e^{-}\leftrightarrow Cr^{+3}):réduction/3\times(C\leftrightarrow C^{+4}+4e^{-}):oxydation$$

La quantité de $K_2Cr_2O_7$ utilisée doit excéder la quantité nécessaire pour l'oxydation du carbone organique (CO). L'excès de $K_2Cr_2O_7$ (n'ayant pas réagi) est ensuite dosé en retour par une solution titrée d'un réducteur qui est le sulfate ferreux ($FeSO_4$ sel de Mohr) en présence de ferroïne (indicateur d'oxydoréduction).

Ce dosage en retour permet donc de calculer la quantité de bichromate qui a été neutralisée par le carbone organique.

$$K_2Cr_2O_7+7H_2SO_4+6FeSO_4\leftrightarrow K_2SO_4+Cr_2(SO_4)_3+3Fe_2(SO_4)_3+7H_2O_{(g)} \qquad \text{Ré.3.6}$$

Le taux en carbone organique permet d'estimer le taux de matière organique (MO) en multipliant le résultat obtenu par 1,724 [62].

3.2.4. Détermination du pH

3.2.4.1. L'acidité et le pH des sols

Les sols ont une réaction neutre, acide ou basique. Leur degré d'acidité ou de basicité est exprimé par le pH. La mesure du pH constitue le test le plus sensible aux modifications survenant dans l'évolution d'un sol [58]. L'acidité du sol est déterminée par la concentration en ion H^+: on oppose l'acidité effective qui correspond à la concentration en ion H^+ libre existant dans la solution du sol (c'est le pH-eau) à l'acidité titrable (c'est le pH-KCl) qui est représentée par les ions H^+ échangeables, fixés par les colloïdes et constituant une réserve non disponible.

3.2.4.2. Principe

On réalise une mise en équilibre ionique entre la phase solide et la phase liquide. La mesure est effectuée dans des conditions déterminées (rapport masse de sol (g)/volume de solution (ml)=1/2.5) de la différence de potentiel existant entre une électrode de mesure et une électrode de référence plongées dans la solution aqueuse à l'aide d'un potentiomètre à haute impédance, communément appelé pH-mètre [63, 64].

3.2.5. Détermination du calcaire total : Méthode du calcimètre

3.2.5.1. Le calcaire dans le sol

Le calcaire peut se trouver dans le sol à l'état de fragments de dimensions quelconques depuis les blocs et les graviers jusqu'à la taille des colloïdes argileux.

Dans le sol, le calcaire est la source la plus fréquente du calcium, celui-ci étant fixé constitue le calcium échangeable du sol ; il est donc fourni au complexe par les solutions du sol dans lesquelles il se trouve à l'état de bicarbonate mais aussi de sulfate et parfois de nitrate [83]. On trouve le plus fréquemment les carbonates sous forme de calcite et d'aragonite ($CaCO_3$) mais on peut les trouver également sous forme de dolomite (Ca, Mg $(CO_3)_2$), de sidérite ($FeCO_3$) et, dans les sols arides des régions sèches, de carbonate de sodium (Na_2CO_3, 10 H_2O).

3.2.5.2. Principe

On décompose par un acide fort (acide chlorhydrique) les carbonates de calcium contenus dans l'échantillon de terre et on mesure le volume de gaz carbonique dégagé par la réaction à la température et à la pression atmosphérique :

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CO_2^{\uparrow} + CaCl_2 + H_2O \qquad \text{Ré.3.7}$$

Le volume de gaz carbonique dégagé lors de la réaction est mesuré à l'aide d'une burette à gaz, appelée calcimètre BERNARD. Un poids connu de carbonate de calcium pur pour analyses est traité de la même manière. En comparant les deux volumes, on détermine le taux de carbonate exprimé en carbonate de calcium dans l'échantillon du sol. La détermination des carbonates dans le sol s'applique à tous les types d'échantillons séchés à l'air et dont le pH est supérieur à 7.00.

Pour éviter de faire des corrections pour des différences de température et de pressions, toutes les mesures sont réalisées dans les mêmes conditions. La teneur en carbonates est exprimée par la concentration équivalente de carbonate de calcium ($CaCO_3$). En réalité, on mesure tous les carbonates et bicarbonates présents dans l'échantillon [58].

3.2.6. Détermination de la capacité d'échange cationique

3.2.6.1. Définition de la capacité d'échange cationique d'un sol

La capacité d'échange cationique (CEC) d'un sol est la quantité totale de cations que ce sol peut adsorber sur son complexe et échanger avec la solution environnante dans des conditions de pH bien définies.

Pour un sol, la capacité d'échange cationique est due aux substances colloïdales portant des charges négatives telles que les minéraux argileux, la matière organique et la silice colloïdale. Le total des charges négatives du sol disponibles (essentiellement dues au complexe argilo-humique) est également appelé le complexe adsorbant.

La CEC est généralement exprimé en milliéquivalents pour 100 grammes de sol sec [65]. Dans la plupart des cas, les valeurs varient entre 2 et 35 méq.$(100\ g)^{-1}$ selon le type de sol. Les sols avec une CEC élevée ont généralement des teneurs plus élevés d'argile et de matière organique.

Selon le système international d'unités, la CEC est exprimée en centimole de charges positives par kilogramme ($cmol^{+}.Kg^{-1}$), sachant que numériquement, 1 méq.$(100\ g)^{-1}$ équivaut 1 $cmol^{+}.Kg^{-1}$ [58].

3.2.6.2. Principe de la méthode à l'acétate d'ammonium

La détermination de la CEC d'un sol consiste à saturer son complexe adsorbant par un ion assez efficace équilibrant la charge de l'échangeur et cependant assez facile à déplacer par la suite et finalement à doser par les méthodes courantes de laboratoire. La méthode la plus ancienne et certainement la plus répandue est la méthode de Metson (1956).

Le sol est lessivé en colonne de percolation avec une solution aqueuse et molaire d'ammonium à pH = 7.0 de manière à provoquer un échange complet entre les cations de l'échantillon et les ions ammonium de la solution. La quantité totale d'ions ammonium (NH_4^+) retenus par le sol après rinçage à l'alcool éthylique (C_2H_5OH) de l'excès de l'acétate est considérée comme une estimation de la CEC. Les ions ammonium fixés sont extraits par une solution aqueuse et molaire de chlorure de potassium (KCl) et ensuite déterminés par

dosage. On peut déterminer éventuellement les cations extraits selon la méthode de dosage expliquée en annexe 1 [58, 65].

3.2.7. Dosage de la salinité totale

La conductivité électrique d'une solution du sol est un indice des teneurs en sels solubles dans ce sol, c'est-à-dire son degré de salinité. Elle exprime approximativement la concentration des solutés ionisables présents dans l'échantillon.

On mesure la conductivité avec un conductimètre. La mesure de la teneur en sels dans le sol est effectuée sur l'extrait à un rapport sol/eau de 1/5 (g/ml).

3.3. Méthodes de calculs et résultats

3.3.1. Granulométrie

Les particules sont supposées avoir toutes la même densité et une forme sphérique. La suspension de particules réalisée dans de l'hexamétaphosphate de sodium étant stabilisée dans des conditions bien définies, la séparation des différentes classes s'effectue par sédimentation gravitaire pour les fractions fines (<50µm) et par tamisage pour les fractions supérieures (selon la description donnée en annexe 1). Toutes les pesées sont réalisées à sec.

Soient :

- P : poids du sol (g).
- P_1 : poids d'argile + limon + hexamétaphosphates de sodium prélevé (g).
- P_2 : poids d'argile + hexamétaphosphates (g).
- P_H : poids d'hexamétaphosphates dans la suspension prélevée (g).
- P_3 : poids des sables fins (g).
- P_4 : poids des sables grossiers (g).
- V_1 : volume de la pipette (10 ml).
- V_2 : volume de la suspension (1000 ml).
- %MO : pourcentage de la matière organique (déterminé séparément).
- $\%CaCO_3$: pourcentage du calcaire (déterminé séparément).

$$\%\ \text{argile}\ (A) = (P_2 - P_H)\frac{V_2}{V_1} \times \frac{100}{P - \left[\frac{P}{100}(\%MO + \%CaCO_3)\right]}$$

$$\%\ \text{limons fins}\ (LF) = (P_1 - P_2)\frac{V_2}{V_1} \times \frac{100}{P - \left[\frac{P}{100}(\%MO + \%CaCO_3)\right]}$$

$$\%\ \text{sables fins}\ (SF) = P_3 \times \frac{100}{P - \left[\frac{P}{100}(\%MO + \%CaCO_3)\right]}$$

$$\%\ \text{sables grossiers}\ (SG) = P_4 \times \frac{100}{P - \left[\frac{P}{100}(\%MO + \%CaCO_3)\right]}$$

$$\%\ \text{limons grossiers}\ (LG) = 100 - (\%A + \%LF + \%SF + SG)$$

Les résultats obtenus peuvent être représentés sur le diagramme triangulaire des textures comme suit :

- Il faut porter sur les trois axes les pourcentages d'argile, de limons et de sables.
- Pour chacun des points ainsi trouvés, mener une parallèle à l'axe précédent selon le sens des aiguilles d'une montre.
- L'intersection de ces trois parallèles désigne la classe du sol, voir figure 3.4 pour le sol de Batna.

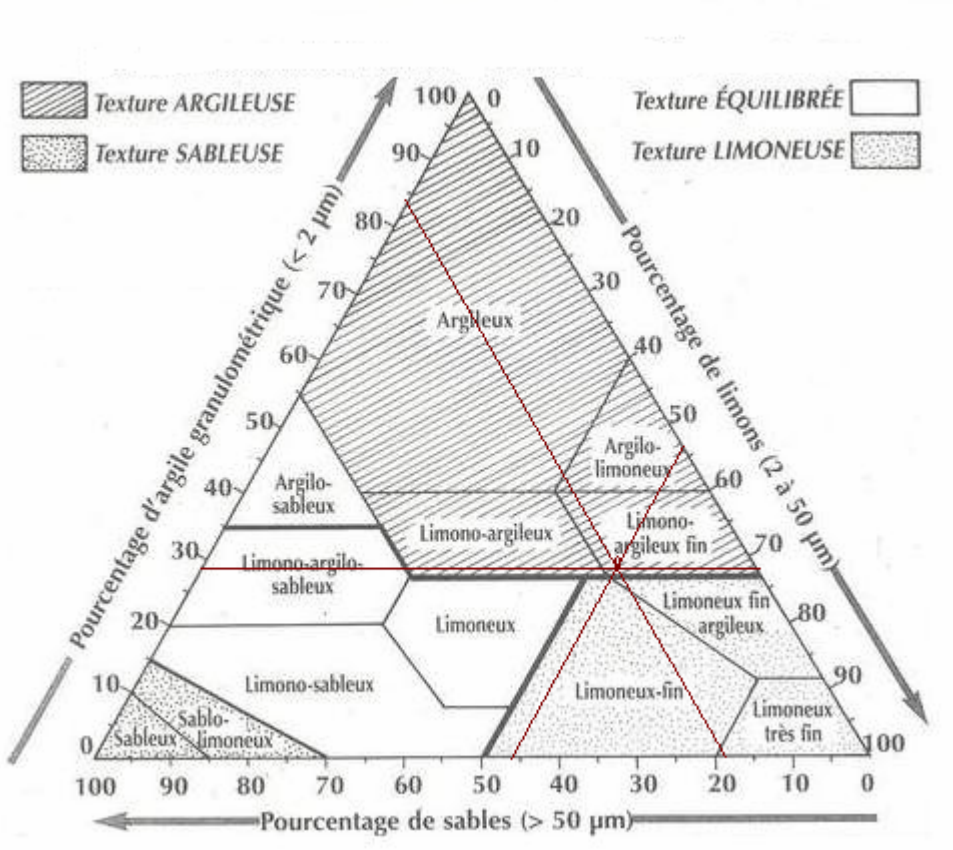


Figure 3.4. *Texture du sol de Batna (d'après le Soil Survey Manual-1951) [65].*

Les analyses granulométriques des sols montrent que la fraction prépondérante est celle des limons pour les sols de Batna et d'Oran, de sables pour celui de Ghardaïa. Les deux premiers ont des textures similaires, leur principale différence réside dans la fraction d'argile, même si elle paraît faible en poids (~ 2.2 %).

Selon le triangle textural, les sols de Batna et d'Oran sont classés respectivement comme des sols limono-argileux fin et limoneux, le sol de Ghardaïa est considérée comme sablo- limoneux**.**

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2. *Analyse granulométrique.*

région	% argile	% limon (LF+LG)	% sable (SF+SG)	Texture
Batna	28.42	53.43	18.15	Limono-argileux fin
Oran	26.21	49.07	24.72	Limoneux
Ghardaïa	4.91	15.6	79.49	Sablo- limoneux

LG et LF : limons grossiers (20<d<50 µm) et fins (2<d<20 µm)

SG et SF : sables grossiers (200<d<2000 µm) et fins (50<d<200 µm)

Argile : d < 2 µm

3.3.2. Matière organique

On rappelle le principe du dosage comme étant basé sur l'oxydation du carbone de la matière organique par le bichromate de potassium en excès, en milieu sulfurique. L'excès de bichromate non réduit est dosé par une solution de sel de Mohr (Fe^{2+}). Ce taux en carbone organique permet d'estimer le taux de matière organique en multipliant le résultat obtenu par 1.724.

Selon la stœchiométrie de la réaction (3.5), 1 ml de dichromate de potassium 1 N oxyde 3 mg de carbone.

$$\%\,\mathrm{CO} = \frac{\text{ml de dichromate de potassium 1N en excès} \times 0.003 \times 100}{\text{Poids du sol}\,(\mathrm{g})} \qquad \text{Eq.3.8}$$

Sachant que la matière organique (MO) = CO× 1,724

$$\%\,\mathrm{MO} = \frac{\text{ml de dichromate de potassium 1N en excès} \times 0.0067 \times 100}{\text{Poids du sol}\,(\mathrm{g})} \qquad \text{Eq.3.9}$$

Volume de bichromate en excès (V) = volume de sulfate ferreux utilisé comme témoin V_{FeSO4} (ml) – volume de sulfate ferreux utilisé pour l'oxydation de carbone organique de l'échantillon V'_{FeSO4} (ml).

La quantité de bichromate qui a réagi avec le carbone correspond au volume (V_{FeSO4} -V'_{FeSO4}).

Les volumes V'_{FeSO4} sont égaux à 3.2, 1.1 et 4 ml pour le sol de Batna, Oran et Ghardaïa respectivement (les calculs suivants représentent le sol de Batna).

Il y a donc ($3{,}2 \times 10^{-3} \times 3$) g de carbone qui a réagi (sachant que 1N de carbone $= \frac{12}{4}$ g/l).

$$\left.\begin{array}{l} 9.6 \times 10^{-3} \text{ g de CO} \rightarrow 1 \text{ g du sol} \\ \% \text{ CO} \quad \rightarrow 100 \text{ g du sol} \end{array}\right\} \Rightarrow \% \text{ CO} = 0.96$$

% CO est le pourcentage de CO qui a été dosé

$$\% \text{ MO} = 1.724 \% \text{ CO} = 2.149$$

Les mêmes calculs sont effectués pour les deux autres sols (sol de Ghardaïa : 0,738 % et sol d'Oran : 2,682 %).

Les résultats obtenus montrent que le sol de Ghardaïa est un sol pauvre en matière organique (inférieur à 2 %), mais les taux de la matière organique des sols de Batna et d'Oran sont relativement moyens (inférieur à 4 % et supérieur à 2 %) [65].

3.3.3. pH et conductivité

Les résultats du pH sont exprimés en unités de pH et sont lus directement sur le cadran du pH-mètre à 0,01 unité.

On mesure la conductivité avec un conductimètre à la température de 25 °C. Le tableau 3.3 regroupe les résultats de pH_{H2O} (1:2.5) et des conductivités (1:5).

Tableau 3.3. *Valeurs des pH (1:2.5) et des conductivités (1:5) des sols étudiés.*

Sol	Batna	Oran	Ghardaïa
pHeau	8.38	7.5	7.44
Conductivité ($\mu S.cm^{-1}$)	365.8	174	795

Les valeurs de pH_{eau} des sols montrent que les sols d'Oran et de Ghardaïa sont neutres (pH compris entre 6,5 et 7,5 fixés par le référentiel pédologique (INRA, 1995) [41]), en revanche le sol de Batna a un pH légèrement basique.

La valeur de la conductivité du sol de Ghardaïa est très élevée, ce qui est prédictible en raison de la nature du site (terre saline).

3.3.4. Calcaire total

De l'acide chlorhydrique est ajouté à un échantillon du sol, pour décomposer tous les carbonates présents. Le volume de gaz carbonique dégagé est mesuré à l'aide d'un calcimètre BERNARD.

Le pourcentage de calcaire est calculé d'après les relations suivantes :

$$\left.\begin{array}{l} 44 \text{ g de } CO_2 \rightarrow 22400 \text{ ml de } CO_2 \\ m_{CO_2} \rightarrow V_{CO_2} \end{array}\right\} \Rightarrow m_{CO_2} = V_{CO_2} \times \frac{44}{22400}$$

$$\left.\begin{array}{l} 100 \text{ g de } Ca\,CO_3 \rightarrow 44 \text{ g de } CO_2 \\ m_{CaCO_3} \rightarrow m_{CO_2} \end{array}\right\} \Rightarrow m_{CaCO_3} = m_{CO_2} \times \frac{100}{44}$$

Pour le sol de Batna le volume de CO_2 dégagé est de 30 ml à 22°C, il est nécessaire de connaître le volume qu'il occuperait à 0°C sous une pression de 760 mmHg.

- Pour les pays situés à moins de 400 m d'altitude, on peut négliger la correction de pression, l'erreur étant inférieure à 5 ‰.

  La formule de correction de la température, est :

$$V_0 = \frac{V}{1 + XT} \qquad \text{Eq.3.10}$$

  Dans laquelle V_0 est le volume cherché, V est le volume lu sur le tube (30 ml).

  X=1/273, T est la température du moment (22°C).

- Pour les pays dont l'altitude dépasse 400 m, il faut multiplier le résultat précédant par P/P_0.

  Avec : P_0=760 mmHg, P=la pression en fonction de l'altitude donnée par des tableaux Dans le cas du sol de Batna P=684 mmHg à l'altitude de 900 mètres.

  A partir de l'équation 3.10, on obtient : $V_0 = \frac{30}{1 + \frac{22}{273}} \times \frac{684}{760} = 24.986$ ml

  Donc m_{CaCO3} = 0,111 g soit % $CaCO_3$ = 21,1

Le tableau 3.4 regroupe les résultats pour les trois sols. Une teneur en $CaCO_3$ comprise entre 10 et 25 % indique une terre moyennement calcaire, donc les trois sols sont moyennement calcaires.

3.3.5. La capacité d'échange cationique (CEC)

$$CEC = X \times N \times \frac{V_1}{V_2} \times \frac{100}{P} \qquad (méq/100g \text{ de sol}) \qquad \text{Eq.3.11}$$

Où

X : volume d'H_2SO_4 utilisé pour l'essai à blanc (ml) ;

N : normalité d'H_2SO_4 ;

V_1 : volume total de KCl utilisé ;

V_2 : volume d'NH_4Cl mis dans le matras ;

P : poids de l'échantillon de sol.

Le sol de Batna ayant une texture de limon et d'argile, a une CEC plus élevée que celles des sols d'Oran et de Ghardaïa et donc peut retenir plus d'éléments nutritifs (tableau 3.4).

Ainsi, l'analyse physico-chimique des trois sols étudiés a permis la détermination des paramètres pouvant jouer un rôle déterminant dans le devenir de la métribuzine dans différentes régions agricole d'Algérie. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 3.4

Tableau 3.4 : *Caractéristiques physico-chimiques des sols étudiés (niveau 0-20 cm).*

Sol	Texture	Argile (%)	Limon (%)	Sable (%)	MO (%)	CEC (méq/100g)	$CaCO_3$ (%)	pH_{H2O} (1 :2,5)	Conductivité ($\mu S.cm^{-1}$)
Batna	Limoneux fin	28.42	53.43	18.15	2.15	16	21.15	8.38	365.8
Oran	Limono-argileux	26.21	49.07	24.72	2.63	14	19.5	7.5	174
Ghardaïa	Sablo- limoneux	4.91	15.60	79.49	0.73	7	22.21	7.44	795

Chapitre 4 : Etude du comportement de la métribuzine dans trois sols agricoles algériens

4.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les procédures expérimentales utilisés lors de l'étude de la rétention de la métribuzine par les sols, les méthodes d'analyse et les résultats obtenus ainsi que leurs interprétations.

L'étude expérimentale du comportement de la métribuzine dans les sols consiste à déterminer les isothermes d'adsorption de l'herbicide utilisé et les paramètres influençant .Il s'agit ensuite d'étudier la désorption et la dégradation.

La rétention a été étudiée par des expériences de sorption/désorption en colonne de laboratoire reposant sur la théorie de la chromatographie éluto-frontale (chromatographie liquide basse pression). La méthode des expériences en colonne permet de s'affranchir des limitations par des cinétiques de diffusion très lentes et d'assurer l'équilibre thermodynamique nécessaire pour l'isotherme.

4.2. Méthodologie de l'étude de la rétention

Il s'agit d'injecter une solution de l'herbicide et d'un traceur de l'eau dans une colonne garnie de sol, sujette à une percolation permanente par le liquide porteur, dit solution de fond. On mesure ensuite, par collecte de fractions, la concentration de l'herbicide dans le liquide sortant par absorption UV (spectrophotomètre UV-visible), et la concentration d'un traceur de l'eau par conductivité électrique.

4.2.1. Théorie de la chromatographie éluto-frontale

La chromatographie éluto-frontale permet de décrire les interactions entre un soluté en phase aqueuse et un milieu poreux à partir de la déformation d'un signal d'entré par rapport à la déformation du même signal pour une molécule non interactive avec le milieu poreux

(traceur). Le signal d'entré est un échelon de concentration croissante (échelon) ou décroissante (purge échelon) [29].

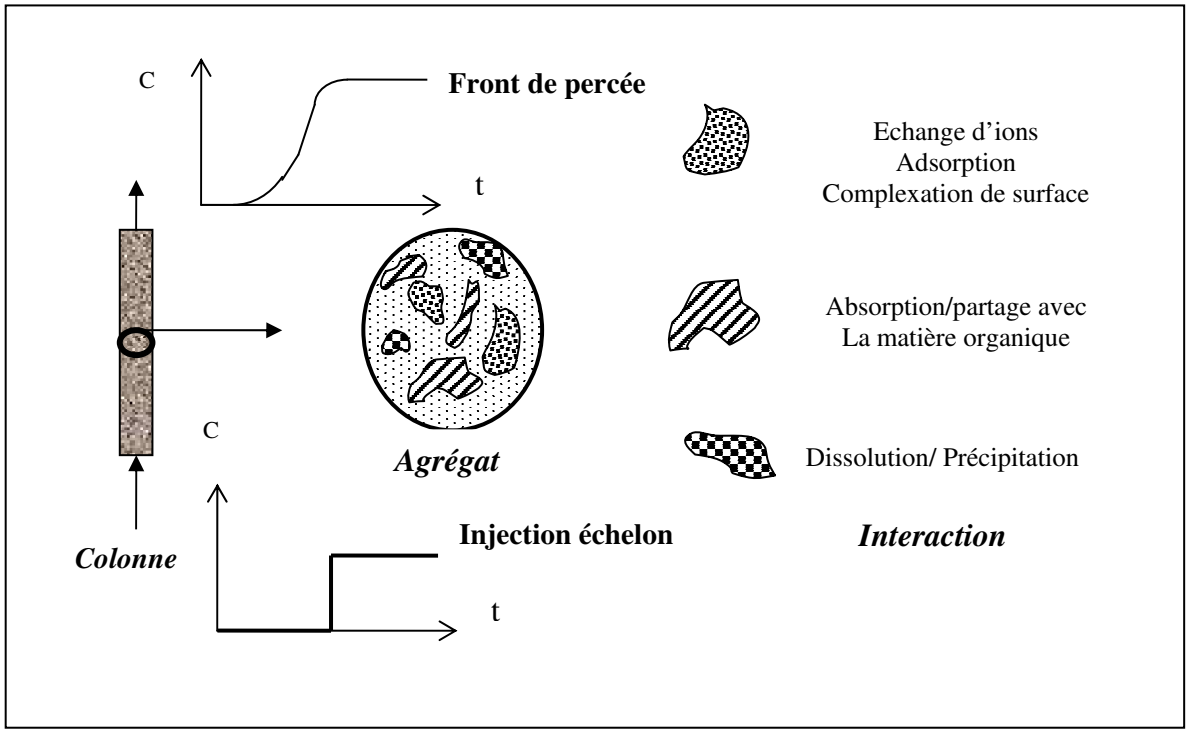


Figure 4.1. *Processus se déroulant lors de l'injection d'un soluté réactif dans une colonne remplie d'un milieu poreux.*

La déformation du signal d'entrée est la conséquence de différents processus se déroulant à différentes échelles (figure 4.1) : transport (advection-dispersion), transfert et équilibre thermodynamique.

La forme du front de percée d'un soluté réactif est liée à chacun des processus ci-dessus [29].

4.2.2. Protocole expérimental

Les colonnes de sol sont constituées d'une seringue en plastique (diamètre interne de 1.5 cm et de hauteur égale à 6 cm). La hauteur de la colonne est égale à plus de trois fois son diamètre afin de limiter les effets de parois [41].

Des grilles à maillage très fin sont installées à chaque extrémité de la colonne. Ces filtres évitent toute perte de particules par entraînement de part et d'autre de la colonne. Les densités apparentes de lit obtenues sont d'environ 1.35 pour le sol de Batna, 1.38 pour le sol d'Oran et 1.63 $g.cm^{-3}$ pour le sol de Ghardaïa.

L'alimentation se fait en mode ascendant à l'aide d'une pompe péristaltique (Ismatec SA), comme le montre la figure 4.2. L'injection des solutions de fond et des traceurs (traceur de l'eau et herbicide) par le bas des colonnes favorise une répartition uniforme des liquides lors de leur progression à travers la matrice de sol, et évite l'influence de la force gravitationnelle [67].

Les tuyaux permettant l'alimentation en solution d'herbicide dans la colonne sont en plastique. Le tuyau placé en sortie de colonne est également en plastique. Les volumes internes des tuyaux sont faibles devant le volume de lit afin de pouvoir négliger l'adsorption de l'herbicide dans le cas où il est retenu par le plastique.

Après l'étape de saturation de la colonne en $CaCl_2$ 10^{-2} M (solution de fond) pendant 18 heures afin de fixer les argiles et éviter leur entraînement, la solution d'herbicide et de $CaCl_2$ 2.10^{-2} M (traceur de l'eau) est injectée avec le même débit (débit d'injection de la solution de fond). Les fractions de liquide sortant de 3 à 4 mL (des collectes sont faites tous les 10 min) sont analysées par spectrophotomètre UV-visible (λ_{max}=293) pour déterminer la concentration en herbicide, et par conductimètre pour déterminer la concentration en $CaCl_2$.

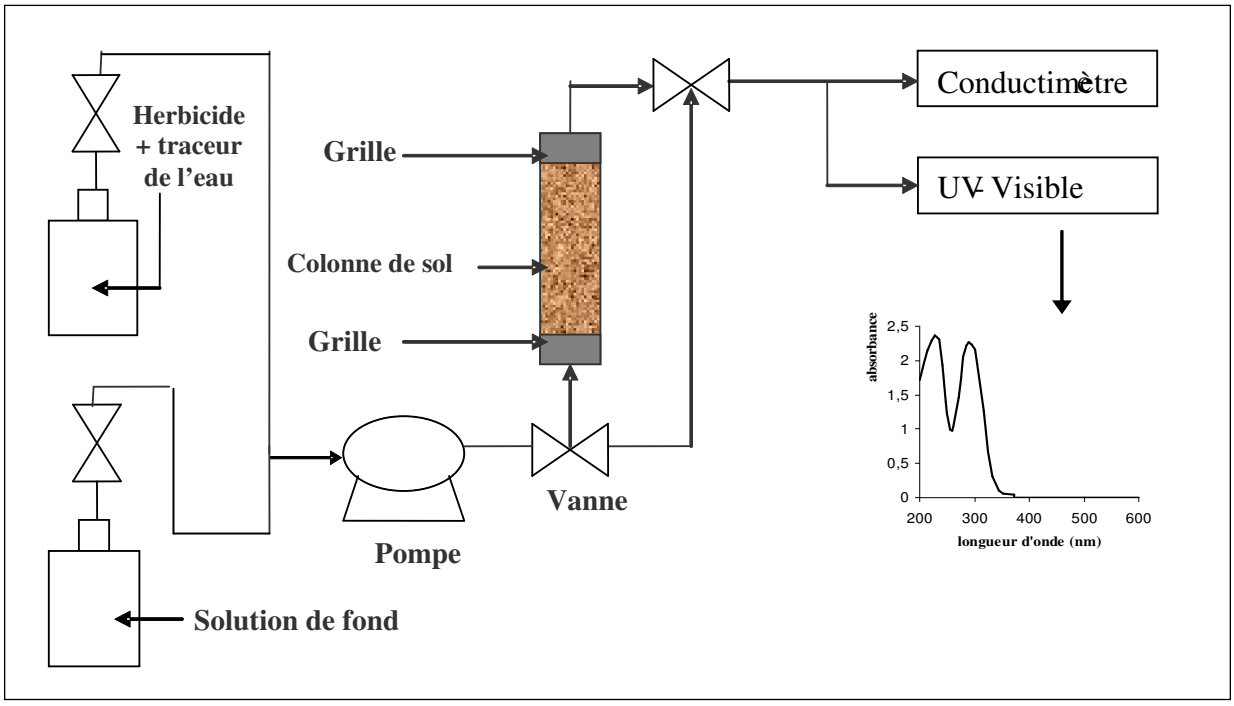


Figure 4.2. *Montage expérimental.*

Les débits utilisés sont compris entre 0.3 et 0.4 mL.min^{-1}, ce qui correspond à une vitesse de pore proche de 20 cm.h^{-1} (± 2%). Cette valeur est dans l'ordre de grandeur des vitesses généralement rencontrées dans les aquifères. En effet, Pennel *et al.* (1993) mentionnent des vitesses variant de 6 à 25 cm.h^{-1} [41]. Ce débit assure un équilibre local entre phases liquide, c'est-à-dire permet d'éviter la présence de zones mortes, phénomène prépondérant à débit élevés dans des milieux à large distribution de taille des particules (cas des sols étudiés).

4.2.3. Exploitation des résultats : Méthode de la distribution des temps de séjour (DTS)

L'exploitation des résultats expérimentaux de la rétention suit la méthode de la distribution des temps de séjour (DTS) [67, 68]. Le concept est généralement utilisé pour la description du comportement global des réacteurs polyphasiques. Une expérience type se déroule en trois étapes (figure 4.3) :

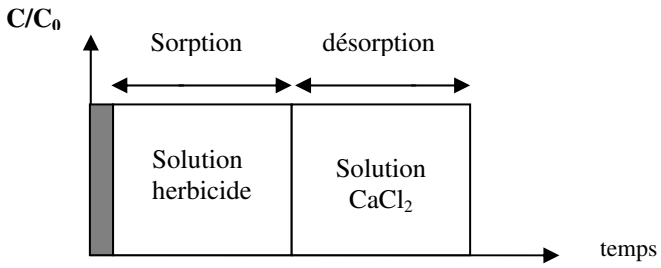


Figure 4.3. *Expérience typique de traçage.*

- tout d'abord, la colonne est préconditionnée avec la solution de fond,

- ensuite la solution contenant l'herbicide de concentration C_0 est injectée sous forme d'une injection échelon jusqu'à ce que la concentration en sortie de colonne, C, soit identique à la concentration d'entrée initiale (C/C_0=1). C'est l'étape de saturation, le front obtenu est appelé front d'adsorption (courbe de percée). Un exemple de front d'adsorption est présenté en figure 4.4.

- finalement, la colonne est alimentée avec la solution de fond jusqu'à ce qu'elle soit entièrement régénérée, on obtient ainsi le front de désorption de l'herbicide.

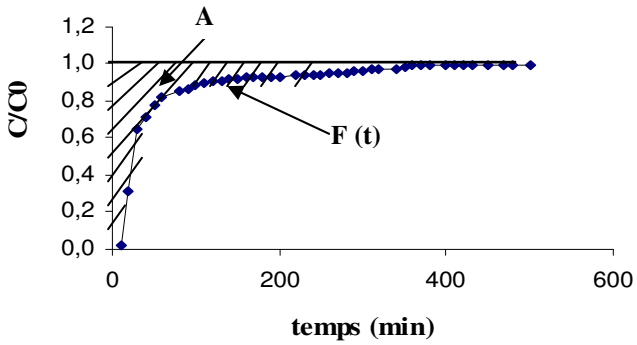


Figure 4.4. *Courbe de percée pour C_0=19 mg.L^{-1}(sol de Batna).*

Le front d'adsorption, appelé courbe F, est l'intégrale de la fonction E représentant la distribution des temps de séjour.

$$F(t) = \int_0^t E(t_S)\, dt_S \qquad \text{Eq.4.1}$$

$E(t_s)\, dt_s$ est la fraction de débit de sortie contenant des molécules d'âge compris entre t_s et t_s+dt_s ; t_s est le temps mis par une molécule pour aller de l'entrée à la sortie du système [29]. Comme toute distribution statistique, la DTS est caractérisée par ses moments, particulièrement d'ordre 1 et d'ordre 2. Le moment d'ordre 1 représente le temps moyen (sur l'ensemble des molécules) de séjour (ou de rétention dans le cas d'un adsorbat). Le moment d'ordre 2 est lié à la dispersion de la courbe due essentiellement à la dispersion hydrodynamique et aux phénomènes de transfert de matière (échanges entres phases fluides, diffusion dans l'agrégat, …) [69].

Ainsi, selon l'équation 4.1, $F(t_s)$ est la fraction de moles ayant séjourné dans le milieu durant un temps $t < t_s$. La fonction F est donc une distribution cumulative des temps de séjour. L'intérêt de cette fonction réside principalement dans la facilité de réalisation (injection échelon plus facile qu'une injection Dirac donnant lieu à la courbe E(t)) et par conséquent dans la facilité de calcul des moments de la DTS [69, 70].

Le temps de séjour moyen : $$\mu_1 = \int_0^\infty \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \qquad \text{Eq.4.2}$$

Si l'on considère l'exemple du front d'adsorption de l'herbicide, le temps de rétention moyen est représenté par la surface A (figure 4.4).

$$\mu_1 = A = \int_0^\infty \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \qquad \text{Eq.4.3}$$

Le temps de rétention moyen permet le calcul de la capacité ou la concentration à saturation de la phase solide en soustrayant le temps de séjour du traceur de l'eau, correspondant au temps de passage du fluide porteur. Le temps de passage est calculé selon l'équation (μ_1) à partir du front de percée du traceur de l'eau.

Ainsi, la capacité à saturation est calculée selon :

$$S = \frac{(A - t_{passage})}{masse\ de\ lit} \times Q.C_0 \qquad \text{Eq.4.4}$$

Avec :

S, concentration de l'herbicide en phase solide (quantité retenue) ($mg.Kg^{-1}$) ; C_0, concentration injectée ($mg.\ L^{-1}$) qui correspond à la concentration d'équilibre ; Q, le débit ($ml.\ min^{-1}$) et la masse de lit (Kg).

La courbe représentant l'évolution de quantité retenue S de l'herbicide en fonction de la concentration injectée est l'isotherme d'équilibre. On décrit la courbe par une relation de type:

$$S = f(C_0) \qquad \text{Eq.4.5}$$

En réalité, l'isotherme est une relation qui lie les concentrations de phases à l'équilibre. Or, l'adsorption sur une composante d'un sol donnée peut faire l'objet de quelque limitation par une cinétique de transfert de matière. Cependant, comme il a été mentionné plus haut, la méthode de la chromatographie éluto-frontale permet de s'affranchir de ces limitations car le principe lui-même est la saturation du milieu en assurant un débit continu de solution à concentration constante, quelle qu'en soit la durée de saturation nécessaire [71]. Néanmoins, lorsque l'adsorption est favorable, des temps de saturation relativement longs peuvent être contraignants.

4.3. Méthodes d'analyse de la métribuzine

4.3.1. Analyse par spectrophotométrie UV- visible

L'utilisation de la spectrophotométrie UV-visible présente des intérêts suivants [72] :

- *un vaste champ d'application :* un très grand nombre d'espèces inorganiques, organiques et biochimiques absorbent le rayonnement ultraviolet et visible et peuvent

donc faire l'objet d'une analyse quantitative directe. Dans le domaine de l'eau, cette technique est surtout utilisée pour quantifier des familles de matières organiques.

- *une grande sensibilité* : les limites de détection sont généralement comprises entre 10^{-4} à 10^{-5} M.
- *une bonne sélectivité :* si l'on trouve une longueur d'onde où l'analyte est le seul absorbant, il n'est pas nécessaire d'effectuer de séparation préliminaire.
- *Une bonne exactitude :* lors d'un dosage spectrophotométrique ou photométrique ultraviolet –visible, les erreurs relatives sur la concentration sont généralement de l'ordre de 1 à 5%.
- *La facilité de mise en œuvre.*

Ainsi, l'analyse de la métribuzine est effectuée par spectrophotométrie UV-visible (shimadzu 160 A) [50], dans des cuves en quartz de trajet optique de 1 cm. Une étude préalable a été effectuée pour observer l'effet de la filtration de solutions récupérées des mesures des DTS (filtre de seringue de porosité 0.22 μm) sur l'absorbance des échantillons liquides. Cette expérience préliminaire a pour but de s'assurer que les particules d'argiles ne sont pas ou sont peu entraînées par la solution, et donc de l'efficacité des grilles. Du fait de la très faible différence entre les absorbances des échantillons filtrés et non filtrés, les mesures effectuées pour chaque série de colonnes se feront sans filtration.

Le spectre d'absorption de la métribuzine (figure 4.5) révèle l'existence d'une bande d'absorption, correspond à λ=228 et 293 nm (la métribuzine est une molécule aromatique, qui possède un groupement amine, un groupement soufre, un groupement cétone et 1, 2, 4-triazine).

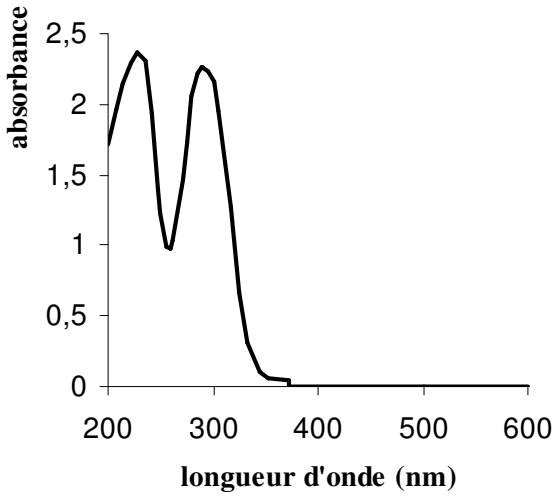


Figure 4.5. *Spectre UV-visible de la métribuzine*

Nous avons réalisé une courbe d'étalonnage exprimant la variation de l'absorbance en fonction de la concentration en métribuzine. Elle est représentée par la figure (4.6), cette courbe nous servira de base dans l'analyse quantitative de notre polluant durant les expériences de l'adsorption.

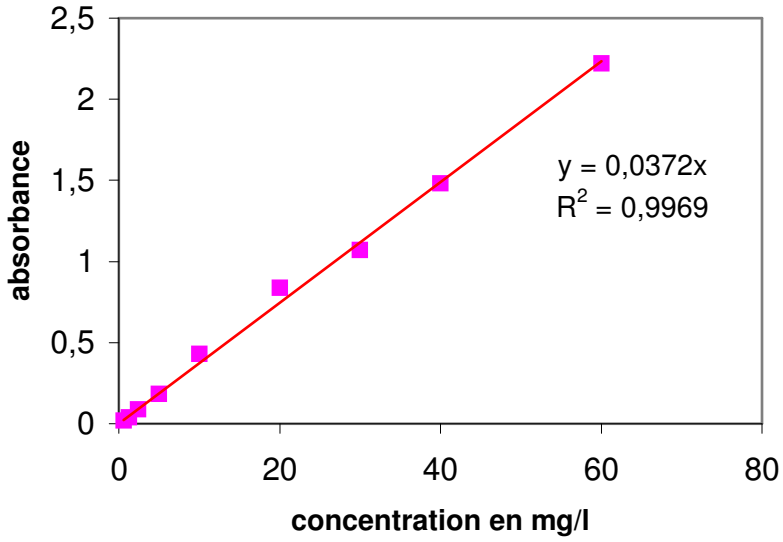


Figure 4.6. *Variation de l'absorbance à 293 nm en fonction de la concentration de la métribuzine (Courbe d'étalonnage par spectrophotomètre UV-visible)*

4.3.2. Analyse par chromatographie sur couche mince (CCM)

Lors de l'étude de la dégradation, les fractions recueillies après désorption sont analysées par chromatographie sur couche mince pour séparer les composés présents en solution.

a) ***Définition et appareillage***

La chromatographie sur couche mince (CCM) repose principalement sur des phénomènes d'adsorption : la phase mobile est un solvant ou un mélange de solvants, qui progresse le long d'une phase stationnaire fixée sur une plaque de verre ou sur une feuille semi-rigide de matière plastique ou d'aluminium.

Après que l'échantillon ait été déposé sur la phase stationnaire, les substances migrent à une vitesse qui dépend de leur nature et de celle du solvant.

Les principaux éléments d'une séparation chromatographique sur couche mince sont :

- la cuve chromatographique : un récipient habituellement en verre, de forme variable, fermé par un couvercle étanche.
- la phase stationnaire : une couche d'environ 0,25 mm de gel de silice ou d'un autre adsorbant est fixée sur une plaque de verre à l'aide d'un liant comme le sulfate de calcium hydraté (plâtre de Paris), l'amidon ou un polymère organique.
- l'échantillon : environ un microlitre (µl) de solution diluée (2 à 5 %) du mélange à analyser, déposé en un point repère situé au-dessus de la surface de l'éluant.
- l'éluant : un solvant pur ou un mélange : il migre lentement le long de la plaque en entraînant les composants de l'échantillon [73].

b) Principe de la technique

Lorsque la plaque sur laquelle est déposé l'échantillon est placée dans la cuve, l'éluant monte à travers la phase stationnaire, essentiellement par capillarité. En outre, chaque composant de l'échantillon se déplace à sa propre vitesse derrière le front du solvant. Cette

vitesse dépend d'une part des forces électrostatiques retenant le composant sur la plaque stationnaire et, d'autre part, de sa solubilité dans la phase mobile. Les composés se déplacent donc alternativement de la phase stationnaire à la phase mobile, l'action de rétention de la phase stationnaire étant principalement contrôlée par des phénomènes d'adsorption [73].

Généralement, en chromatographie sur couche mince, les substances de faible polarité migrent plus rapidement que les composants polaires.

c) Révélation.

Lorsque les composants de l'échantillon analysé sont colorés, leur séparation est facilement observable sur la plaque ; dans le cas contraire, on doit rendre les taches visibles par un procédé de révélation. Les taches sont ensuite cerclées au crayon. Les méthodes usuelles de révélation sont les suivantes : radiations UV, fluorescence, iode, atomisation [73].

Sauf indications contraires, nous utiliseront les radiations UV. En exposant la plaque à une source de radiation UV, certains composés apparaissent sous forme de taches brillantes.

Si un indicateur fluorescent est incorporé à l'adsorbant, la plaque entière devient fluorescente lorsqu'elle est soumise à une radiation UV ; les composés y sont révélés sous forme de taches sombres.

c) Calcul de R_f (rapport frontal).

On appelle rapport frontal, R_f (ou référence de front, coefficient de migration), le rapport suivant :

$$R_f = \frac{d_i}{d_s} \qquad \text{Eq.4.6}$$

Où : d_i est la distance parcourue par le composé (mesuré au centre de la tache) et d_s est la distance parcourue par le front du solvant [95].

Dans notre cas, l'analyse de la métribuzine par CCM suit les modes opératoires suivants [74] :

- Une cuve chromatographique est remplie d'un mélange de solvants (hauteur. 0,5 cm) (5 ml de méthanol + 5 ml d'acétate d'éthyle) et couverte afin que l'atmosphère dans la cuve reste saturée en vapeurs d'éluant.
- Sur la plaque chromatographique (de largeur : 2.7cm et de hauteur : 5 cm), un trait horizontal est tracé au crayon-papier à 1 cm environ du bord inférieur. Ce trait ne doit pas tremper dans le solvant d'élution contenu dans la cuve.
- Sur le trait est déposé, à l'aide d'une micropipette à 0,5 cm d'intervalle, une microgoutte de solution de métribuzine et une microgoutte de solution récupérée lors de la désorption.
- Les taches sont séchées à l'aide d'un sèche-cheveux.
- La plaque est déposée verticalement dans la cuve et couverte.
- Lorsque le solvant atteint les 3/4 environ de la hauteur de la plaque (1 cm du bord supérieur), la plaque est sortie de la cuve.
- La plaque est séchée à l'aide d'un sèche-cheveux.
- les taches sont révélées sous une lampe U V.
- Les taches sont cerclées par un crayon et leurs centres sont pointés.
- Les hauteurs des fronts (centre des taches) sont mesurées pour calculer le R_f.

4.4. Résultats et discussion

4.4.1. Etude de la rétention

L'adsorption de la métribuzine a été étudiée pour des concentrations initiales comprises entre 4.5 et 60 mg. L^{-1} selon le plan expérimental suivant :

- Mesure des isothermes sur les différents sols (Batna, Oran et Ghardaïa) à 30 °C dans le but d'étudier l'influence de la composition du sol sur la rétention et donc la mobilité;
- mesure de l'isotherme d'adsorption sur le sol de Batna à 18 °C afin d'observer l'effet de la température;
- mesure de l'isotherme sur le sol de Batna tamisé d'une part et non tamisé d'autre part afin de déduire la fraction de sol responsable de l'adsorption de l'herbicide.

La concentration de liquide sortant au cours du temps est déterminée par une mesure de l'absorbance, à des intervalles de temps de 10 minutes, par spectrophotométrie UV-visible puis traduite en concentration à partir de la courbe d'étalonnage.

La quantité de métribuzine adsorbé dans le sol (mg de la métribuzine par kilogramme de sol) pour les différentes concentrations de la métribuzine est obtenue par la méthode de distribution de temps de séjour (DTS) à partir de la courbe de percée (voir annexe 2, pour un exemple du calcul à une concentration donnée).

Les isothermes d'adsorption correspondent aux relations S (quantité de la métribuzine adsorbée par unité de masse du sol) en fonction de C (concentration utilisée).

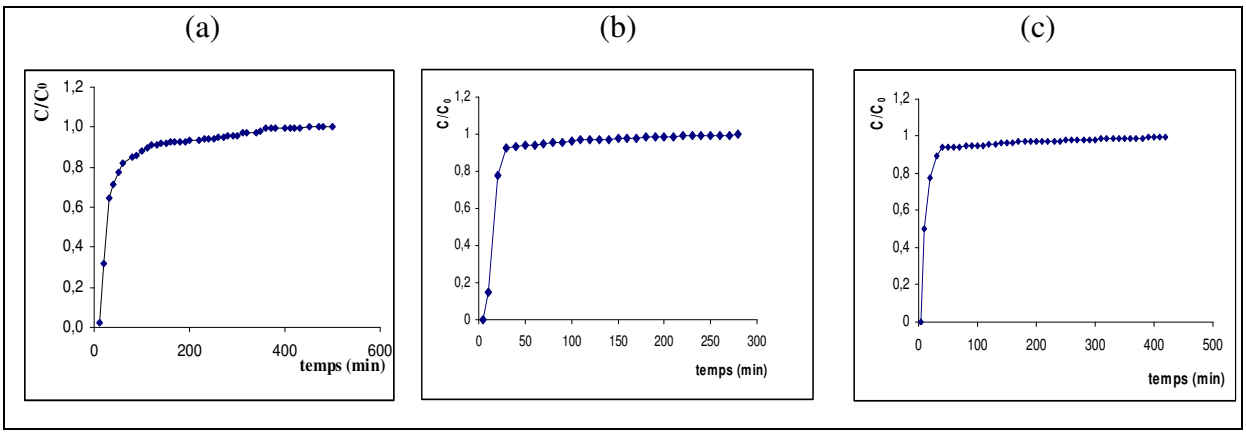


Figure 4.7. *Courbes de percée.*

(a) pour un sol de Batna à C_0= 18.82 mg/l ; (b) pour un sol d'Oran à C_0= 6.16 mg/l ; (c)pour un sol de Ghardaïa à C_0= 34.32 mg/l

D'après les courbes de percée (un exemple, pour chaque sol est donné sur la figure 4.7), l'adsorption est rapide dans les premières minutes de contact, puis elle diminue de façon progressive et lente. Pour le sol de Batna, un équilibre est atteint au bout de 10 heures pour une concentration de 55 mg/l. L'origine de ce temps d'équilibre peut-être expliquée par l'existence d'une première étape de sorption de la métribuzine sur des sites facilement accessibles, suivi d'une diffusion moléculaire vers des sites moins accessibles comme les micropores du sol [76,32]. Cette forme est effectivement typique du cas de limitation par une

diffusion interne [70], qui pourrait être en phase fluide dans les macropores ou diffusion dans les micropores (cas de sites dits longs) [77]

Les isothermes d'adsorption de la métribuzine obtenues à partir des DTS sur chacun des sols étudiés sont représentées dans la figure.

Le modèle de Freundlich décrit correctement les données expérimentales (tableau 4.1) (R^2 (coefficient de corrélation) supérieur à 0.98) [45, 78, 79].

La forme linéaire du modèle de Freundlich a été utilisée pour traduire les résultats de l'adsorption (équation 4.7).

$$\text{Log } S = \text{Log } K_f + n \text{ Log } C \qquad \text{Eq.4.7}$$

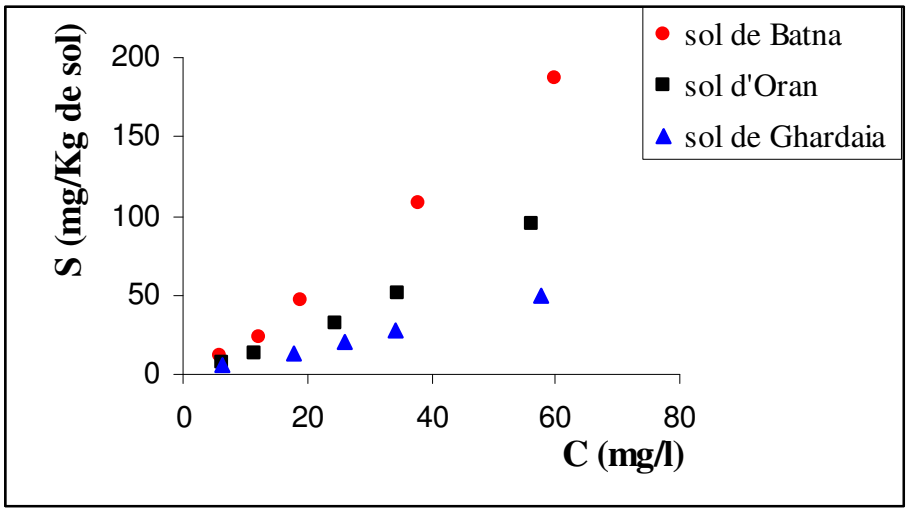


Figure 4.8. *Isothermes d'adsorption de la métribuzine à 18°C.*

Où S est la quantité d'herbicide adsorbée sur le sol (mg. Kg^{-1}) ; C est la concentration d'entrée de l'herbicide dans la solution, en équilibre avec la phase adsorbée (mg. L^{-1}). Les valeurs obtenues pour les paramètres des modèles sont données par le tableau 4.1.

Tableau 4.1. *Constantes des isothermes de Freundlich pour les trois sols.*

Sol	n	K_f ((mg. Kg^{-1}) / (mg. $L^{-1})^n$)	Coefficient de corrélation
Sol de Batna (18°C)	1.24	1.12	0.9947
Sol d'Oran (18°C)	1.19	0.75	0.9966
Sol de Ghardaïa (18°C)	0.99	0.82	0.9953

Les valeurs de n sont supérieures à l'unité pour les sols de Batna et Oran, exprimant une adsorption défavorable. Les valeurs de K_f sont du même ordre de grandeur que celles données par la littérature, comprises entre 0.25 et 3.52 [45, 78, 79]. Celles des K_f reflètent en effet une capacité d'adsorption moyenne. Peter *et al.,* (1985) rapportent que la métribuzine est faiblement adsorbée par les sols d'une manière générale [45].

Pour le sol de Ghardaïa, l'adsorption est quasiment linéaire (n = 0.99) avec un faible coefficient de distribution $K_d = K_f = 0.82$ L. Kg^{-1}. La linéarité étant en effet signe de faible adsorption [93] se justifie forcément par l'absence d'argiles et de matière organique, fractions responsables de la majeure partie de la rétention des herbicides dans les sols [9, 25, 44, 52].

Par ailleurs, bien que les sols de provenance de Batna et d'Oran aient des compositions proches, à l'exception de la fraction d'argiles, on constate une plus forte capacité de sorption du sol de Batna. On pourrait penser au rôle du pH, paramètre clé dans l'adsorption d'herbicides dans les sols, mais plusieurs travaux rapportent qu'une augmentation du pH du sol provoquerait plutôt une forte réduction de l'adsorption de la métribuzine [9, 25, 44, 52], ce qui n'est pas le cas entre les deux échantillons. Ainsi, la différence du comportement de la métribuzine entre le sol en provenance de Batna et celui provenant de la région d'Oran pourrait être due à la différence de la fraction d'argile bien qu'elle paraisse faible. En effet, elle pourrait engendrer une différence considérable en sites d'adsorption en raison de la faible densité des argiles (diamètre de particules < 2 µm).

En conclusion, on peut affirmer que la métribuzine est déplacée facilement vers les eaux souterraines [80-82]. De plus, ces résultats suggèrent que la métribuzine est potentiellement plus mobile dans le sol de Ghardaïa que le sol de Batna et le sol d'Oran.

4.4.1.1. Influence de la fraction d'argile

A partir des résultats des analyses physico- chimiques et des mesures des isothermes sur les trois sols, on peut dire que la fraction d'argile et la teneur en matière organique sont les composantes du sol responsables de la plus grande part de l'adsorption comme le montrent Schulten (1991), Senesi (1992) et Burgard (1992) ; Ding et Wu (1995) ; Graber *et al.* (1997) ; Gao *et al.* (1998) ; Singh (2003) ; Warren *et al.* (2003) [9,25, 45].

De plus, nous observons une diminution de la rétention avec celle de la fraction d'argile, ce qui suggère une corrélation entre la quantité de métribuzine adsorbée et la teneur en argile. Ainsi, l'adsorption de la métribuzine sur le sol de Batna a été comparée à son adsorption sur le même sol mais tamisé (cette opération permet d'éliminer une grande part de la fraction d'argile). La figure 4.9 illustre l'effet significatif des argiles. La percée pour le sol tamisé est précoce par rapport au sol non tamisé, ce qui signifie un temps de rétention inférieur dans le premier cas et donc une capacité inférieure. Les isothermes sont comparées en figure 4.10. Elles montrent clairement la diminution de la capacité d'adsorption avec l'élimination de la majeure partie d'argiles (une partie reste théoriquement fixée sur les limons et la matière organique). D'autre part, la loi d'isotherme pour le sol tamisé est quasiment linéaire (n = 0.99) avec un faible coefficient de distribution ($K_d = K_f = 0.56$ L. Kg^{-1}). Ces résultats sont en accord avec ceux de Jiř í Ludvík, *et al.* (2000) [52].

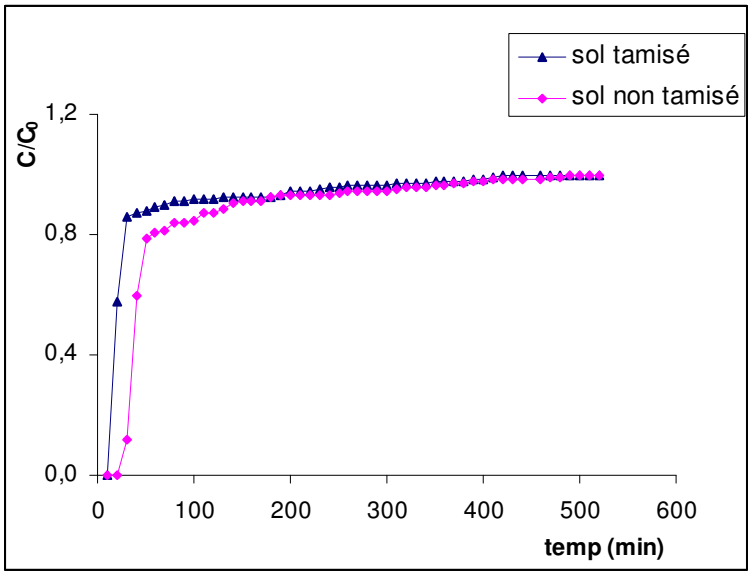


Figure 4.9. *Courbes de percée pour un sol normal et un sol tamisé (pour une concentration de 60 mg/l).*

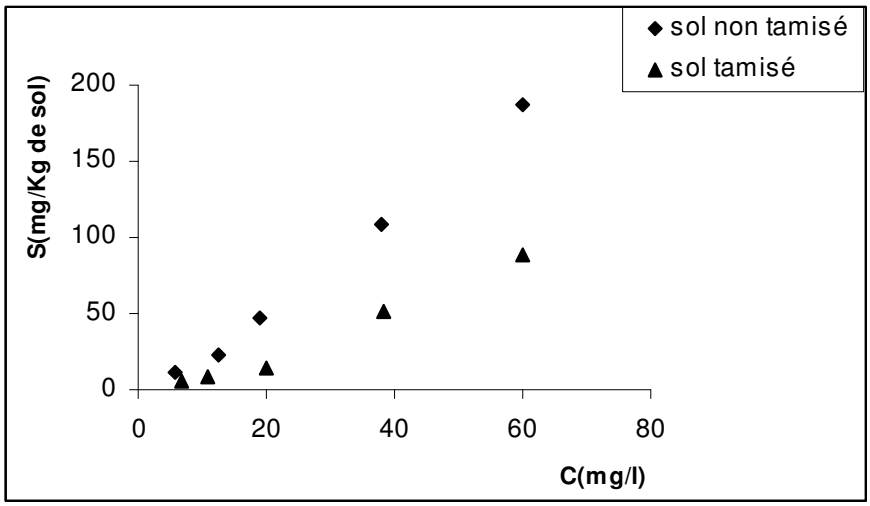


Figure 4.10. *Isothermes d'adsorption de la métribuzine obtenues sur le sol de Batna tamisé et non tamisé.*

4.4.1.2. Influence de la température

L'adsorption étant exothermique, l'herbicide étant employé en prélevé et en post-levée, l'étude de l'influence des changements climatiques sur la rétention de la métribuzine a été réalisée en comparant l'isotherme d'adsorption par le sol de Batna à deux températures différentes, correspondantes à la température d'été (30°C) et à la température d'automne (18°C). La figure 4.11 montre les isothermes obtenues, on remarque une légère différence de la capacité d'adsorption de la métribuzine entre les deux saisons. En effet, l'adsorption de composés organiques en phase liquide par la matière organique naturelle dépend peu de la température [83].

Les valeurs de l'exposant de Freundlich n (tableau 4.2) pour les températures 18 et 30°C sont supérieures à l'unité (isothermes de type convexe). Ces valeurs sont égales à 1.24 pour 18°C et 1.21 pour 30°C. L'augmentation de la température de 18 à 30 °C, diminue la constante de Freundlich de 1.12 à 0.75. Ces résultats indiquent que la capacité d'adsorption de la métribuzine dans le sol diminue légèrement avec l'augmentation de la température, et indiquent néanmoins la nature exothermique du processus d'adsorption du cet herbicide. Ils sont en accord avec ceux de Stenrød *et al* (2007) et Benoit, *et al* (2007) qui montrent que l'adsorption de la métribuzine dépend des périodes climatiques, donc la migration de la métribuzine vers les eaux souterraines pourrait augmenter avec la température.

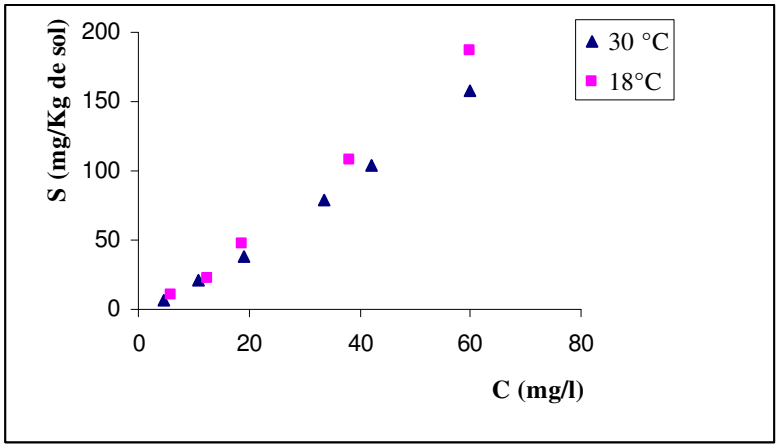


Figure 4.11. *Isothermes d'adsorption de la métribuzine sur le sol de Batna.*

(▲) : 30°C, (■) : 18°C.

4.4.1.3. Influence de la présence de microorganismes

La présence de microorganismes dans le sol pourrait influencer la rétention de la métribuzine par le sol de deux manières possibles. La première est qu'une partie de la capacité d'adsorption serait liée à la surface des microorganismes mêmes, et la deuxième serait liée à une éventuelle dégradation de l'herbicide. Ainsi, le rôle des bactéries dans le devenir de la métribuzine a été étudié sur le sol provenant de Batna en utilisant un échantillon stérilisé (on met le sol dans une étuve à la température 121°C pendant 60 minutes) et un échantillon non stérilisé avec une concentration de 60 mg/l. Les courbes de percée obtenues avec chacun des sols sont représentées par la figure 4.12.

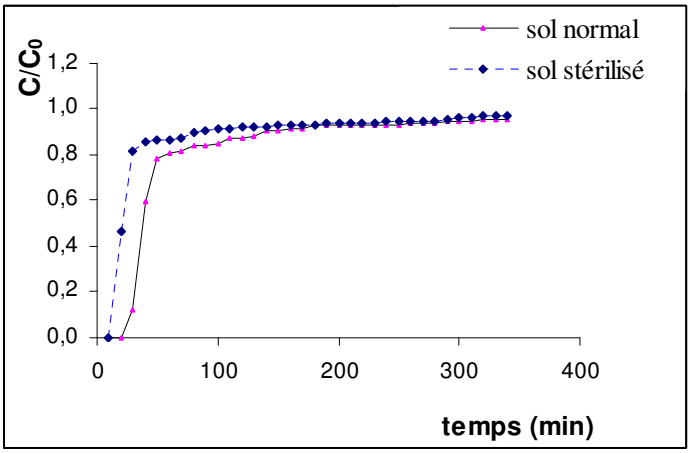


Figure 4.12. *Courbes de percée sue un sol stérilisé et sol stérilisé pour une concentration de 60 mg/l.*

Les résultats obtenus après les calculs montrent que la quantité de la métribuzine retenue dans le sol stérilisé est plus faible que la quantité retenue sur un sol normal, le taux de diminution étant de 7.78 %. Les DTS montrent en effet une percée précoce pour le sol ne contenant pas de microorganismes.

4.4.2. Etude de la désorption

Afin de connaître tous les facteurs influençant la rétention de la métribuzine sur les sols, il serait intéressant de compléter les études réalisées sur la rétention par des études de désorption afin de mettre en évidence un éventuel processus de dégradation. L'objectif final de cette partie est de pouvoir identifier dans ce cas les métabolites et leur transfert à travers les sols afin d'évaluer au mieux les risques que présentent la métribuzine.

4.4.2.1. Étude de la réversibilité

La désorption de la métribuzine est étudiée en utilisant les échantillons de sols traités avec des concentrations différentes. Après adsorption pendant 24 heures, la colonne est alimentée avec la solution de $CaCl_2$ 0.01M. La concentration présente dans le liquide sortant après désorption est déterminée comme précédemment. On obtient ainsi les fronts de désorption de la métribuzine.

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivant.

Tableau 4.2. *Quantités adsorbée et désorbée dans les trois sols à différentes concentrations.*

sol	Concentration utilisée *(mg/l)*	Quantité retenue *(mg/Kg)*	Quantité désorbée *(mg/Kg)*
Batna	18.82	47.129	40.242
Oran	11.4	12.591	10.851
Ghardaïa	6.16	5.291	4.383

Les pourcentages de la quantité désorbée sont 85.36, 86.18 et 82.83 % pour les sols de Batna, d'Oran et de Ghardaïa respectivement. On observe une incomplète réversibilité de l'adsorption, mise en évidence par un décalage entre les quantités adsorbées et désorbées. Ces résultats sont en accord avec ceux de Selim (2003) qui montre l'irréversibilité du processus

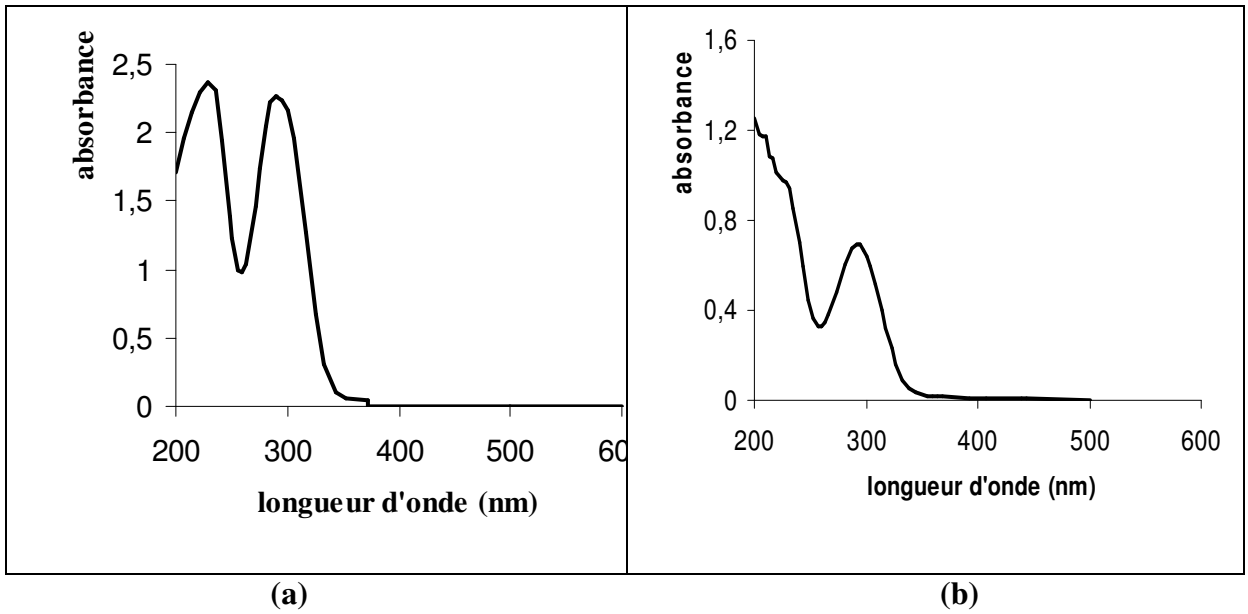
d'adsorption pour un sol limono-argileux. La désorption est supérieure à 82% des quantités initialement adsorbées.

Plusieurs explications seraient à l'origine de ce phénomène dont la précipitation du produit, l'occurrence de réactions chimiques (dégradation chimique), dégradation bio et/ou microbiologique, et le piégeage physique dans les agrégats (après diffusion moléculaire intra-agrégat et intra-particulaire) qui tendent à déséquilibrer le système [38].

4.4.2.2. Étude de la dégradation

La dégradation est l'une des voies possible pour l'explication de l'irréversibilité de l'adsorption de la métribuzine sur le sol de Batna. En utilisant cinq échantillons de sol traités avec une concentration de 18.82 mg/l, on réalise des expériences de désorption après différentes périodes de repos en aval d'une phase de saturation (12, 24, 48, 72 et 96 heures). On obtient les fronts de désorption de la métribuzine ou des ses métabolites qu'on analyse initialement à l'UV. Le tableau 4.3 regroupe les absorbances à 293 nm de métribuzine désorbées pour les différents essais.

On observe une déformation du spectre UV-visible de la métribuzine après deux jours de repos (figure 4.13). On constate que la métribuzine est dégradée après deux jours, et donc la formation possible de ses métabolites (DK ou DA [86], voir chapitre 2) au court du temps.



(a) **(b)**

Figure 4. 13. *Spectre de la solution de désorption. (a) désorption après adsorption et (b) désorption après deux jours.*

Tableau 4. 3. *Absorbance de la solution de désorption en fonction du temps de séjour.*

temps de séjour (heure)	0	12	48	72	96
Absorbance à 293 nm	0.696	0.696	0.383	0.36	0.31

N'ayant pas encore identifié les produits de désorption, nous avons préféré présenter les résultats en termes d'absorbance à 293 nm. En effet, les métabolites susceptibles de se former (DA et DK) comportent tous les deux le même noyau et risquent d'absorber dans la même longueur d'onde. Une analyse séparative permettrait l'identification de ses composés. On observe néanmoins une diminution de l'absorbance, signe de disparition croissante avec le temps de séjour.

4.4.2.3. Analyse par chromatographie sur couche mince (CCM)

Afin de confirmer et compléter les premières déductions de l'analyse UV, une analyse par Chromatographie sur Couche Mince (CCM) a été réalisée. On a déposé les deux échantillons (la position 1(solution de métribuzine) et la position 2 (solution récupérée à la désorption après une période de repos)) sur la plaque et on l'a placée dans la cuve (50% méthanol et 50% acétate d'éthyle), l'éluant monte à travers la phase stationnaire, essentiellement par capillarité.

La CCM montre une différence claire entre la solution de métribuzine (solution référence) et la composition de la solution récupérée lors de la désorption après 48 heures de séjour dans le sol. La solution d'élution (récupérée lors de la désorption) montre cependant une seule tâche, ce qui pourrait impliquer la disparition totale de la molécule mère (figure 4.14).

Les facteurs de retard obtenus sont de 0.44 (R_1) et 0.51 (R_2) pour la métribuzine et le métabolite respectivement. Ce résultat indique que la métribuzine migre plus rapidement que le composé (2). Généralement, en CCM, les substances de faible polarité migrent plus rapidement que les composants polaires, donc le composé 2 est un composé polaire. A partir de la littérature, ce composé pourrait correspondre au DK ou DA (figure 3.4). La formation possible de la DK ou DA au cours de la dégradation de la métribuzine entraîne donc un changement de l'absorbance en UV (changement de la forme du spectre).

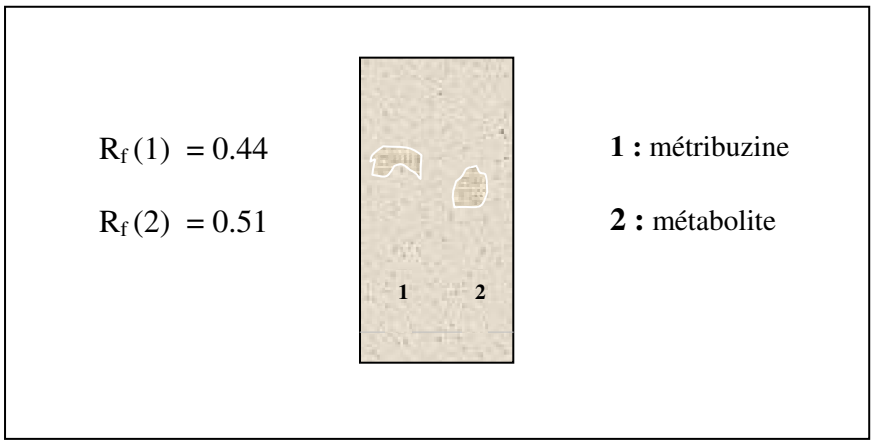


Figure 4. 14. *Analyse CCM de la métribuzine et du métabolite*.

4.5. Conclusion

Ce travail a montré que de nombreux paramètres physico-chimiques interviennent dans le transfert et le transport de la métribuzine vers les eaux souterraines. Les constituants du sol, et notamment la fraction d'argile et la teneur en matière organique, jouent un rôle essentiel dans les processus de rétention. En effet, plus les sols contiennent d'argile et de matière organique, plus la métribuzine sera retenue et sera alors retrouvée en quantité moindre dans les systèmes aquifères.

La mobilité seule d'un herbicide n'est cependant pas un bon indicateur du potentiel de pollution par ce même herbicide : c'est plutôt la combinaison de la mobilité et de la persistance de la molécule mère et de ses métabolites. Nous avons mis en évidence la dégradation de la métribuzine au bout de 48 heures de séjour dans le sol de Batna. L'analyse par CCM suggère la disparition de la molécule mère au bout de cette période. Le composé métabolite n'a pas encore été identifié, l'étude du mécanisme et de la nature de la dégradation pourrait constituer en effet une perspective principale pour la suite de ce travail, ainsi que la mobilité de ce métabolite.

Conclusion générale et perspectives

La contamination des ressources en eaux par les pesticides (herbicides, fongicides, …) en zones agricoles a attiré l'attention des scientifiques et des gouvernements depuis la fin des années 1970, où des analyses d'eau souterraine, de surface et de drainage révélaient la présence des s-traiazines (herbicides) et d'autres produits phytosanitaires agricoles. La problématique de la contamination de l'eau, tant en milieu naturel qu'urbain, s'est imposée comme une des préoccupations majeures actuelles. En effet, l'eau potable est constamment soumise à de multiples expositions aux pesticides, que ce soit par contact avec l'air, par ruissellement ou à la suite de précipitations. Les quantités trop élevées sont susceptibles de perturber le milieu aquatique ou de dépasser les seuils admissibles pour la production d'eau potable.

En raison de sa position d'interface dans l'environnement entre l'atmosphère et les eaux souterraines, le sol joue un rôle déterminant dans le devenir des herbicides. En effet, la persistance d'un herbicide dans un sol est une donnée essentielle pour évaluer ses possibilités de transfert par l'eau et vers les sources d'eau adjacentes.

Ainsi, l'objectif principal de ce travail a été d'étudier la rétention d'un herbicide par des sols agricoles algériens, ainsi que l'influence des caractéristiques physico-chimiques du sol, de la matière organique et de la température sur cette rétention. Le choix de l'herbicide a été porté sur la métribuzine. Elle fait partie de la famille des triazines, souvent présents dans les eaux en aval de leur point d'application, et donc présentant un grand risque de contamination et de toxicité. La métribuzine est un herbicide fréquemment utilisé par les agriculteurs en Algérie.

L'étude du devenir de l'herbicide a été réalisée principalement en mesurant les isothermes d'adsorption sur des échantillons de sols agricoles non pollués, en provenance de trois différentes régions : Batna, Oran et Ghardaïa. Ces sols ont été préalablement caractérisés au moyen de nombreuses techniques physico-chimiques. L'étape de désorption a été expérimentée afin d'étudier la dégradation de l'herbicide.

L'adsorption et la désorption ont été réalisées par des expériences en colonne (méthode de chromatographie éluto-frontale). La méthode des expériences en colonne permet de s'affranchir des limitations par des cinétiques de diffusion très lentes et d'assurer l'équilibre thermodynamique nécessaire pour l'isotherme.

La première partie de l'étude nous a permis de déterminer les caractéristiques physico-chimiques des trois sols agricoles choisis (sol de Batna, sol d'Oran et sol de Ghardaïa). Les résultats obtenus ont donné les textures suivantes : limono-argileux fin, limoneux et sablo-limoneux pour les sols de Batna, d'Oran et de Ghardaïa respectivement. Les analyses ont montré aussi que les trois sols sont basiques (avec un % de calcaire élevé).

La seconde partie de l'étude a été consacrée à la détermination des isothermes d'adsorption de l'herbicide sur les trois sols étudiés. Les résultats obtenus ont montré que l'adsorption de la métribuzine est représentée par des isothermes de Freundlich dont les coefficients dépendent du type de sol. Les valeurs de ces coefficients reflètent une faible capacité d'adsorption pour les trois sols, donnant ainsi lieu à un grand risque de migration vers les nappes souterraines.

Ces résultats ont montré également que les quantités de la métribuzine retenues dépendent des propriétés physico-chimiques et de la composition des sols étudiés. En effet, plus les sols contiennent de l'argile et de la matière organique (cas des sols de Batna et d'Oran), plus la métribuzine sera retenue. Elle risque alors d'être retrouvée en quantités supérieures dans les systèmes aquifères de la région de Ghardaïa.

Par ailleurs, l'étude des facteurs influençant la rétention a été effectuée sur le sol agricole de Batna et a aboutit aux résultats suivants :

- La fraction d'argile est le principal facteur influençant la rétention. Celle-ci augmente avec l'augmentation du taux d'argiles.
- La capacité d'adsorption sur un échantillon stérilisé est inférieure à celle d'un échantillon brut. Il semblerait que la métribuzine puisse être adsorbée par les microorganismes mêmes du sol. Ceci pourrait la rendre disponible à une dégradation biologique ou microbiologique.

- La capacité d'adsorption diminue peu avec l'augmentation de la température (une petite différence entre les résultats obtenus en automne (18°C) et ceux obtenus en été (30°C)).

Le travail a été complété par l'étude de dégradation de la métribuzine dans le sol de Batna. Les résultats obtenus montrent que dans les conditions expérimentales ambiantes (T=20 °C), la quantité de la métribuzine désorbée diminue au cours du temps et la molécule de la métribuzine se dégradé après 48 heures de séjour seulement dans le milieu. Il semblerait qu'elle disparait complètement donnant lieu à un métabolite absorbant dans la même longueur d'onde. Ce dernier n'a cependant pas encore été identifié et le mécanisme de dégradation n'a pas encore été établi.

En conclusion, cette recherche constitue une contribution à la compréhension du devenir des herbicides dans les sols et donc la prédiction du risque de contamination des ressources en eau avoisinant les zones agricoles. Des perspectives s'offrent à nous pour mettre en évidence les processus microscopiques influençant la vitesse globale d'adsorption et de désorption (étude de la diffusion dans les réseaux d'agrégats à différentes échelles, étude de la lixiviation, …). Il serait aussi nécessaire de compléter le travail par l'étude de l'influence de la nature des argiles pour comprendre le mécanisme de la rétention. Par ailleurs, une étude de la désorption dans différentes conditions opératoires permettrait la déduction du mécanisme et la nature de la dégradation. Il serait alors intéressant d'utiliser des techniques séparatives qui permettraient l'identification des métabolites, telles que la chromatographie liquide ou gaz (CLHP ou CPG), la spectrophotométrie de masse (MS), etc.

Références bibliographiques

[1] K.M. Moussaoui, R. Boussahe, Y. Tchoulak, O. Haouchine, M. Benmami, N. DalachiA, 2001. *Utilisation, évaluation et impacts des pesticides en Algérie.* Ecole Nationale Polytechnique.

[2] M. Bouziani- Epidémiologiste, 2007. Le guide de la médecine et de la santé en Algérie. *L'usage immodéré des pesticides : De graves conséquences sanitaires.* Faculté De Médecine d'Oran.

[3] M.C. EdelahiD, 2004. *Contribution à l'étude de dégradation un situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées.* Thèse (docteur de l'Université de Marne la Vallée). Chapitre 1 (p22-25).

[4] J.C. Fortier, C. Messier, 2005. *Revue en science de l'environnement Vertigo*. Vol 6 n° 2 (Canada).

[5] K. Flogeac, 2004. *Etude de la capacité de rétention de produits phytosanitaire par deux solides modèles des sols. Influence de la présence des cations métalliques.* Thèse doctorat (université de Reims Champagne-Ardenne). Chapitre 1 (p10-20).

[6] R. Perrin, J.P. Scharff, 1997. *Chimie industrielle*. 2ème édition, Paris. Chapitre 7 (p 873-897).

[7] F. Fdil, 2004. *Etude de la dégradation des herbicides chlorophénoxyalcanoïques par des procédés photochimique et électrochimique. Applications environnementales*. Thèse (Docteur de l'Université de Marne-La-Vallée). Chapitre 1 (p 8-25).

[8] M. Thiollet-Scholtus, 2004. *Construction d'un indicateur de qualité des eaux de surface vis-à-vis des produits phytosanitaires à l'échelle du bassin versant viticole.* Thèse (docteur de l'INPL). Chapitre 1 (p 13-20).

[9] M.D Landgraf, S.C. da Silva, M.O. de O. Rezende, 1998. *Mechanism of metribuzin herbicide sorption by humic acid simples from peat and vermicompost.* Analytica Chimica Acta. 368, p 155-164.

[10] A. Vigouroux-Villard, 2005-2006. *Niveaux d'imprégnation de la population générale aux pesticides : sélection des substances à mesurer en priorité.* Rapport de stage (université de Paris), p11-14.

[11] H. Coulibaly, 2005. *Le SCV (Semis direct sous Couverture Végétale), un élément stratégique de gestion durable des terres agricoles : une expérience française comme base de réflexion pour le Mali*. Mémoire (DEPA. France). Chapitre 2 (p13-20).

[12] CIRAD-CA GEC AMATROP, 2000. *Les herbicides*. agroecologie.cirad.fr /2007/docs/1015714804.pdf. P1-7.

[13] A. Scheyer, 2000. *Développement d'une méthode d'analyse par CPG/MS/MS de 27 pesticides identifies dans les phases gazeuses, particulaire et liquide de l'atmosphère. Application à l'étude des variations spatio-temporelles des concentrations dans l'air et dans les eaux de pluie*. Chapitre 1 (p8-11 ; p22-27) et chapitre 2 (p30-36).

[14] *Document d'aide technique pour les normes directives et objectif associés à la qualité de l'eau potable en Ontario*. (2003).

[15] A. Devez, 2004. *Caractérisation des risques induits par les activités agricoles sur les écosystèmes aquatiques.* Thèse (docteur de L'ENGREF, Centre de Montpellier). Chapitre 1 (p 2-4).

[16] N. Chafik, 2002. *Contribution à l'étude du comportement de l'herbicide triflusulfuron méthyld dans le sol et dans les milieux aquatiques : étude de la photodégradation en milieux aqueux. Préparation et étude de nouvelles formulations à libération contrôlée.* Thèse (docteur de l'université HASSAN II Maroc). Chapitre 2 (p 10-31)

[17] F. Pelletier, 1992. *Impact de différentes pratiques culturales sur la persistance de l'herbicide atrazine et sur la biomasse microbienne du sol*. Mémoire INRS-Eau (Québec). Chapitre 1(p 6-18) et chapitre 2 (p30-36).

[18] J. Marc, 2004. *Effets toxiques d'herbicides à baise de glyphosate sur la régulation du cycle cellulaire et le développement précoce en utilisant l'embryon d'oursin*. Thèse (docteur de l'université de Rennes1). Chapitre (p 13-19).

[19] A. Desbordes, 2000. *La pollution des eaux souterraines en Picardie.* Mémoire. Maîtrise B6, Faculté des Sciences, Amiens, 50 p. +annexes.

[20] F. Marliere, 2000. *Mesure des pesticides dans l'atmosphère.* Laboratoire Central de surveillance de la Qualité de l'Aire. Document d'INERIS. Convention 18/99. p 17.

[21] L. Ait-Sai, 1993. *Modélisation stochastique du transfert des pesticides dans les sols et les eaux souterraines. Application à la vulnérabilité des puits*. Thèse (docteur d'INRS-Eau du Québec). Chapitre 3 (25-26).

[22] Document de terrain GCP/INT/650/NET. Rome, © FAO 2000. Collection FAO : Elimination des pesticides. *Evaluation de la contamination des sols*. Manuel de référence des notions.

[23] F. Colin, 2000. *Approche spatiales de la pollution chronique des eaux de surface par les produits phytosanitaires cas de l'atrazine dans le bassin versant du sousson (GERS, France)*. Thèse (docteur de l'ENGREF. Montpellier). Chapitre 1(p 6-10).

[24] T. Ertli, A. Marton, R. Földényi, 2004. *Effect of pH and the role of organic matter in the adsorption of isoproturon on soils.* Chemosphere, 57, p 771-779.

[25] Rapport de l'IFEN, 2004. *les pesticides dans les eaux.* http://www.ifen.fr/pestic/2004/pestic2004.pdf.

[26] O. Atteia, 2005. *Chimie et pollutions des eaux souterraines*. Editions TEC & doc, Lavoisier. Chapitre 2 (p 18-19).

[27] C. Bliefert, R. Perraud, 2001. *Chimie de l'environnement Air-Eau-Sols, déchets.* Edition, Paris ; Bruxelles : De Boeck université. Chapitre 21 (p 343-350) et chapitre 22 (p 359-360).

[28] S.E. Manahan, 2000. *Environmental chemistry*. 7ème édition, CRC Press LLC, New York. Chapitre 16 (p 476, p 496).

[29] T. Roussel, 2001. *Etude expérimentale et modélisation de la propagation d'une onde de concentration alcaline issue d'une matrice cimentière à travers l'argilite du site du Laboratoire Meuse Haute-Marne*. Thèse (docteur de l'INPL). Chapitre 2.

[30] P. O'Neill, 1985. *Environmental chemistry.* 2ème édition, CHAPMAN & HALL. Chapitre 1 (p 148, p186-188).

[31] R. Alfred, Conklin, 2005. *Introduction to soil chemistry: Analysis & instrumentation*. Edition J.D.WINEFORDNER (America). Chapitre1, p 23-31.

[32] S. Dridi-Dhaouadi, 1997. *Contribution à l'étude du transport des hydrocarbures polyaromatiques en milieux poreaux naturelle saturés : Expérience en colonne et modélisation des processus d'équilibre et des cinétiques d'interactions.* Thèse (docteur de l'INPL). Chapitre 1 (p 13-17) et chapitre 2 (p 46-55).

[33] L. Mamy, 2004. *Comparaison des impacts environnementaux des herbicides à large spectre et des herbicides sélectifs : caractérisation de leur devenir dans le sol et modélisation.* Thèse (docteur de l'Institut National Agronomique de Paris-Grignon). Chapitre 2 (p 41-85).

[34] E. Barriuso, R. Calvet, M. Schiavon, G. Soulas, 1996. *Les pesticides et les polluants organiques des sols*. «Le sol un patrimoine menacé ? », numéro spécial, Paris, p 279-294.

[35] S. Gendrault-Derveaux, 2004. *Etude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine*. Thèse (docteur d'INSA de l'université de Lyon). Chapitre 1(p 9-30).

[36] Synthèse du rapport d'expertise réalisé par l'INRA et le Cemagref, 2005. *Réduire l'utilisation des pesticides et en limier les impacts environnementaux. Expertise scientifique collective*.

[37] E. Barriuso, R. Calvet, 1992. *Soil Type and Herbicides Adsorption*. Environmental Analytical Chemistry, 46, p 117 – 128.

[38] S. Guimont, 2005. *Devenir des pesticides dans les sols en fonction de l'état d'humidité et du mode de circulation de l'eau dans le sol. Thèse (docteur de l'INPL)*. Chapitre 1 (p 6-14).

[39] C. Garon-Boucher/Margoum, 2003. *Contribution à l'étude du devenir des produits phytosanitaires lors d'écoulements dans les fossés : caractérisation physico-chimique et hydrodynamique.* Thèse EDISCE (GRINOBLE l). Chapitre 1 (p18-30, p33-46).

[40] M.P. Delplancke, G.A. Somorjai, 1995. *Chimie des surfaces et catalyse.* Delmas Et Cie, Paris. Chapitre 1 (p 14-15).

[41] S. GABET, 2004. *Remobilisation d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) présents dans les sols contaminés à l'aide d'un tensioactif d'origine biologique.* Thèse (docteur de l'université de Limoges). Chapitre 2 (p 71-73)

[42] T. Blondel, Cabinet, C. Blondel, 2001. *Pollution souterraine : paramètres et paramétrage des modèles en écoulement et en transport de polluants.* INERIS. Projet TRANSPOL Programme 2000-Volet 2. P 10-28.

[43] Document de décision de réévaluation- RRD 2006-15. Réévaluation de la métribuzine. (ARLA) de Santé Canada.

[44] La métribuzine, 1986. Document sur le site web : www.hc-sc-gc.ca.

[45] K. Majumbdar, N. Singh, 2007. *Effect of soil amendments on sorption and mobility of metribuzin in soils*. Chemosphere, 66, p 630-637.

[46] J.F. Huertas-Pérez, M. del Olmo Iruela, A.M. García-Campaña, A. González-Casado, Antonio Sánchez-Navarro, 2006. *Determination of the herbicide metribuzin and its major conversion products in soil by micellar electokinetic chromatography.* Chromatography A. 1102, 280-286.

[47] C. Quesada-Molina, A.M. García-Campaña, L. del Olmo-Iruela, M. del Olmo, 2007. *Large volume sample stacking in capillary zone electrophoresis for the monitoring of the degradation products of metribuzin in environmental samples.* Chromatography A, 1164, p320–328.

[48] M. Stenrød, J. Perceval, P. Benoit, M. Almvik , R.I. Bolli, O.M. Eklo, T.E. Sveistrup, J. Kværner, 2007. *Cold climatic conditions: Effects on bioavailability and leaching of the mobile pesticide metribuzin in a silt loam soil in Norway*. Cold Regions Science & Technology, xxxx, xxx-xxx.

[49] F. Nilufar, 2005. *Fate and transport of herbicides in soil in the presence of surfactants in irrigation water.* Chapitre 1.

[50] E. Ayranci., N. Hoda, 2004. *Studies on removal of metribuzin, bromacil, 2,4-D and atrazine from water by adsorption on high area carbon cloth.* Hazardous Materials.112, p 163-168.

[51] B.J. Naquin, 2005. *Herbicide retention as affected by sugarcane mulch residue.* Thèse (Master de l'université de Louisiana). Chapitre 1.

[52] J. Ludvík, P. Zuman, 2000. *Adsorption of 1,2,4-triazine pesticides metamitron and metribuzin on lignin.* Microchemical Journal, 64, p 15-20.

[53] I. Madrigal-Monarrez, 2004. *Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés et boisé rôle des matières organiques.* Thèse (docteur de l'Institut National Agronomique de Paris-Grignon). Chapitre 1 (p 13-31) et chapitre 5 (p 129-135).

[54] R. Allen, A. Walker, 2006. *The influence of soil properties on the rates of degradation of metamitron, metazachlor and métribuzine.* Vol 18 , p 95 – 111.

[55] T. Henriksen, B. Svensmark, R.K. Juhler, 2002. *Analysis of Metribuzin and transformation products in soil by pressurized liquid extraction and liquid chromatographic–tandem mass spectrometry.* Chromatography A, 957, p 79–87

[56] N.P. Emmanuil, P.M Euphemia, 2002. *Determination of metribuzin and major conversion products in soils by microwave-assisted water extraction followed by liquid chromatographic analysis of extracts.* Chromatography A, 962, p 9–20.

[57] J.R. Lawrence, M. Eldan, W.C. Sonzogni, 1993. *Metribuzin and metabolites in Wisconsin (U.S.A) wel water.* Wat. Res, 27, p 1263-1268.

[58] C. Mathieu & F. Pieltain, 2003. Analyse chimique des sols. Méthodes choisies. Editions TEC & DOC, LAVOISIER. Chapitre1, 2, 3, 6 et 10.

[59] CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Détermination de la granulométrie : méthode gravimétrique par tamis.* MA. 100 – Gran. 1.0, Ministère de l'Environnement du Québec, 2005, 8 p.

[60] Centre de coopération internationale en recherche agronomique pour le développement. 2004. *Analyse granulométrique par sédimentation : Méthode à la pipette sur granulomètre automatique*. P 1/28.

[61] E.G. Gregorich, D.A. Angers, C.A. Compbell. *Modification de la matière organique du sol.* Publication- La santé de nos sol index. Chapitre 5.

[62] CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Détermination de la matière organique par dosage du carbone organique dans les sols agricoles : méthode Walkley-Black modifiée.* MA. 1010 – WB 1.0, Ministère de l'Environnement du Québec, 2003, 10 p.

[63] CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Détermination du pH : méthode électrométrique*. MA. 100 – pH. 1.1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement du Québec, 2005, 12 p.

[64] Ian William, 2001. *Environmental chemistry.* New York. Chapitre 4 (p 130-147).

[65] S. Dominique, 1986. *Les bases de la production végétale.* Tome 1 - Le sol. 14ème édition, « le Clos Lorelle » SAINTE-GEMMES-SUR-LOIRE. Chapitre 1, p 22-23, chapitre 2, p50, chapitre 8, p195.

[66] C.C. Rosset, 2005. Capacité d'échange cationique et anionique : Méthode GILLMAN modifiée par l'ORSTOM. CIRAD – UR Risque environnemental lié au recyclage. Montpellier

[67] F. Lefevre, 1996. *Etude du transport transitoire de transuraniens dans un sol: étude expérimentale et modélisation tenant compte de la spéciation*. Thèse (docteur de l'INP de Lorraine. Chapitre 1, p 29-30.

[68] S. Semra, 2003. Dispersion de solutés réactifs en milieux poreux chimiquement hétérogènes. Thèse (docteur de l'INPL). Chapitre 2 (p 76-78).

[69] J. Villermaux, 1993. *Génie de la réaction chimique : Conception et fonctionnement des réacteurs.* Paris, France : TEC & DOC-Lavoisier, 448 p.

[70] M. Sardin et al., 1991. *Modeling the non equilibrium transport of linearly interacting solutes in porous media : A Review.* Water Resources Research, Vol. 27, N° 9, p 2287-2307.

[71] D. Schweich et M. Sardin, 1981. *Adsorption, partition, ion exchange and chemical reaction in batch reactors or in columns: A review.* Journal of Hydrology, Vol. 50, p 1-33.

[72] Skoog, West, Holler, 1997. *Chimie analytique*. 7ème édition américaine. Chapitre 22 (p 510, 567, 569).

[73] J. Umber, 2006. *Cours de chimie organique, minérale et structurale*. www.ac-nancy-metz.fr

[74] Z. Kaabouche, 2007. *Cours et exercices de chromatographie*. Constantine, Algérie : Dar El-Fadjr.

[75] F. Flores Céspedes, M. Villafranca Sánchez, S. Pérez Garcìa, M. Fernández Pérez, 2007. *Modifying sorbents in controlled release formulations to prevent herbicides pollution.* Chemosphere, 69, p785-794.

[76] J.C. Appert-Collin, 1999. *Contribution à l'analyse des risques liés au transport d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques dans les milieux poreux naturels: du système modèle à l'échantillon de sol pollué.* Thèse (docteur de l'INPL). Chapitre 1, p 10-21.

[77] M.R. Douglas, 1984. *Principe of adsorption and adsorption processes*. Interaction Publication, John Wiley and Sons.

[78] P.E. Daniel, F. Bedmar, J.L. Costa, 2002. *Atrazine and metribuzin sorption in soils of the Argentinean humid pampas*. Environmental Toxicology & Chemistry, 21, p 2567-2572.

[79] N. Singh, 2006. *Metribuzin mobility in soil columns as affected by urea fertiliser*. Pest Management Science Volume 62, Issue 5, p 402-406.

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

[81] J.H. Kim, S.E. Feagley, 1998. *Adsorption and leaching of trifluralin, metolachlor and metribuzin in a commerce soil.* Environmental Science and Health, 33, p529-546.

[82] J.H. Kim, S.E. Feagley, 2002. *Runoff of trifluralin, metolachlor, and metribuzin from a clay loam soil of Louisiana.* Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes, 37, p 405-415.

[83] R.P Schwarzenbach, P.M. Gschwend et M. Imboden, 1993. *Environmental organic chemistry*. Canada: John & sons, 681 p.

[84] P. Benoit, J. Perceval, M. Stenrød, C. Moni, , O.M. Eklo, , E. Barriuso, T. Sveistrup, J. Kværner, 2007. *Availability and biodegradation of metribuzin in alluvial soils as affected by temperature and soil properties*. Weed Research, 47, p 517-526.

[85] H.M. Selim, 2003. *Retention and runoff losses of atrazine and metribuzin in soil*. Environmental Quality, 32, p1058-1071.

[86] T.B. Bruce, 1990. *Mobility and dissipation studies of metribuzin, atrazine and their metabolites in Plainfield sand using field lysimeters*. Environmental Toxicology & Chemistry, 10, p 573–579.

Annexe 1 : les protocoles d'analyse physicochimique des sols

1.1. Échantillonnage et préparation des échantillons

Matériel :

- une sonde à profondeur connu ;
- un seau propre ;
- une tige de bois ou de métal de ± 30 cm de longueur et d'un diamètre légèrement inférieur au diamètre de la sonde ;
- Broyeur ou mortier ;
- Étuve (facultatif) ;
- Tamis (2 mm).

Prise d'échantillon proprement dite.

- L'échantillon doit exprimer parfaitement la moyenne de la parcelle exploitée.
- Effectuer des prélèvements, régulièrement répartis sur la superficie à échantillonner. Profondeur du prélèvement : 25 cm en terre de culture et 15 cm en prairie.

- Pour chaque prélèvement, opérer comme suit : enfoncer la sonde verticalement en lui imprimant un léger mouvement de rotation. Dès que la sonde est à la profondeur voulue, la tourner sur elle-même de manière à collecter la terre sur toute sa hauteur, puis la retirer en lui imprimant de nouveau un léger mouvement de rotation. Veiller à ce que la sonde soit uniformément garnie de terre sur toute sa hauteur, sinon répéter l'opération un peu plus loin. Extraire la terre de la sonde à l'aide de la tige et la verser dans le seau. En prairie, éliminer le gazon superficiel, avant le sondage, sinon le % d'humus sera faussé à l'analyse.
- Les prélèvements de la parcelle étant réunis dans le seau, les mélanger convenablement à l'aide de la tige et introduire dans un sac environ 2000 g du mélange par versement du seau (cette quantité est importante pour garantir une bonne représentativité de l'échantillon et nécessaire pour la réalisation des analyses).

- À la réception de l'échantillon, sécher à l'air ambiant (ou à l'étuve à 37 °C) dans une pièce libre de poussière.

- Après séchage, enlever les roches et les débris végétaux et réduire les agrégats à l'aide d'un broyeur ou d'un mortier.
- Broyer et tamiser les échantillons à 2 mm.

1.2. Analyse granulométrique du sol par sédimentation : Méthode pipette ROBINSON internationale

L'analyse par sédimentation est basée sur la loi de Stokes qui nous dit que la vitesse de chute d'une particule est liée à son diamètre [48]. La force qui s'applique à la particule due à la pesanteur peut s'exprimer comme suit :

$$F = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{X^3}{8}\right)(d_S - d_L)\times d$$

Où : X : diamètre de la particule (cm) ; g : l'accélération de la pesanteur (9.81cm/s²) ; d_S : masse volumique moyenne des particules de sol (g/cm^3) ; d_L : masse volumique du liquide contenant la suspension de sol, soit 1g/cm^3 pour l'eau.

La deuxième force qui s'applique sur la particule est une force de freinage (de bas en haut) due à la viscosité du fluide :

$$F = 6\pi X\eta.v$$

Avec : v : vitesse de chute (cm/s) ; η : viscosité du fluide (poise ou g/cm/s), facteur dépendant de la température.

Cette particule solide atteint une vitesse de chute limite quand les deux forces s'équilibrent, ce qui conduit à :

$$v = g(d_S - d_L)\frac{X^2}{18\eta}$$

Remarque : l'application de cette formule est possible grâce aux hypothèses suivantes :

1. La vitesse limite des particules est atteinte très rapidement ;

2. La force de freinage est due à la viscosité uniquement ;

3. Les particules sont sphériques et « lisses » ;

4. Les particules n'interagissent pas pendant la sédimentation.

Le temps de sédimentation pour une hauteur donné peut être calculé comme suite :

$$t = \frac{h}{v}$$

Où : **h**, la hauteur en cm et **v**, vitesse en cm/seconde.

Réactifs

Eau oxygénée (H_2O_2), hexamétaphosphate de sodium [$(NaPO_3)_6$, 50g/l], acide chlorhydrique (HCl), ammoniaque NH_3 et alcool éthylique.

Mode opératoire

1- peser un poids (P) de terre fine séchée à 37 °C.

Poids (P) = 5g pour les terres présumées argileuses (argile supérieur à 35%).
= 10g pour les terres à texture équilibrées ou limoneuses (argile entre 10-35%).
= 20g pour les terres présumées sableuses (argile inférieur à 10%).

2- destruction du calcaire (dans les sols calcaires).

- ajouter 100 ml d'une solution d' HCl (N/10).
- porter presque à l'ébullition pendant quelques minutes et laisser refroidir
- ajouter de l'eau distillées jusqu'au 2/3 du bécher, agiter et laisser décanter
- siphonner le liquide claire jusqu'à 1 à 2 cm au dessus des particules en suspension. On utilise à cet effet un tube de verre de 3 à 5 mm de diamètre inférieur, raccordé à une trompe à eau, l'extrémité du tube de verre est recourbée vert le haut.
- Effectuer un lavage à l'eau distillée.
- répéter le processus si le calcaire n'a pas été détruit entièrement (effervescence avec l'HCl).

3- *destruction de la matière organique (MO)*

- Si le sol contient du calcaire, utiliser l'échantillon dans lequel le calcaire a été détruit.

- Si le sol ne contient pas de calcaire, mouiller l'échantillon avec de l'eau distillée.
- Ajouter avec précaution 50 ml d'eau oxygénée (H_2O_2). Une mousse apparaît et sera d'autant plus abondante qu'elle contient une quantité importante de matière organique surveille la pour qu'elle ne provoque pas de débordement.
- Agiter fréquemment le bicher pour descendre la mousse en y ajoutant au besoin quelques gouttes d'alcool éthylique pour faciliter la destruction.
- Porter au bain de sable (chauffer lentement) évaporer partiellement jusqu'à arrêt de l'effervescence.
- Ajouter l'eau oxygénée plusieurs fois et attendre la disparition de la mousse avant chaque apport.
- La réaction est terminée quand la mousse a disparue et que petites bulles d'oxygène ne viennent plus crever en surface.
- Le traitement peut demander plusieurs heures (des jours) et nécessite de nouvelles additions d'eau oxygénée si la terre est très humifère.
- L'échantillon doit rester toujours mouillé.

4- Dispersion

Faire passer la terre dans un flacon d'un litre, avec un jet de pissette d'eau distillée et sans dépasser le volume de 500 ml.

- Agiter en milieu alcalin (50 ml d' hexamétaphosphate de sodium) pendant demi-heure à l'agitateur rotatif (agitateur spécial).
- Transvaser la suspension dans une allonge à sédimentation et compléter au volume d'un litre par addition d'eau distillée.
- Disposer définitivement l'éprouvette dans un endroit à une température plus ou moins constante.
- Assurer la remise en suspension totale des particules par une agitation énergétique à l'aide d'une tige de verre.
- Déclencher immédiatement un chronomètre.

a) description et principe de la pipette Robinson

C'est une pipette à longue tige de volume connu surmontée un robinet a trois voies. Elle est fixée sur un bâtit coulissant verticalement par crémaillère. Un videx solidaire de la pipette permet de repérer son niveau sur une règle graduée. La pointe de la pipette est formée un embout qui présente des ouvertures latérales, ainsi l'aspiration du liquide dans un plan horizontale, à la profondeur **(h)** désiré après un temps **(t)** il reste en suspension toutes les particules ayant une vitesse de chute inférieure **(h)** les autres étant déposés exemple : si on prend une hauteur de chute de 10 cm à 20C°, la fraction argile mettra un temps de chute d'environ 8 heures.

b) Manipulation

- Fermer le robinet à trois voies.
- Descendre la pipette jusqu'à ce que l'embout touche le niveau supérieur de la suspension de l'indicateur sur la règle graduée.
- Descendre la pipette de 10 cm 20 à 30 seconds avant la fin du délai de sédimentation (t) pour la fraction, considérer pour la profondeur et pour la température de la suspension.
- Ouvrir lentement le robinet et quand le liquide arrive à son niveau et trop plein par l'ajutage latéral.
- Vider lentement son contenue dans une capsule tarée de 50 ml à 100 ml.
- Placer celle – ci à l'étuve à 105 C° jusqu'à dessiccation totale.
- Peser le résidu sec.

c) détermination de l'argile + limon

- Mesurer le temps (t) de sédimentation des particules supérieures à 0.02 mm pour la profondeur de prélèvement retenue de préférence 10 cm pour la température du laboratoire.
- Par différence de poids de la capsule vide et (capsule + fraction + hexamétaphosphate de sodium (2.5 g dans 50 ml)) pour les volumes (V) de prélèvement.

d) détermination de la fraction argileuse

- Remettre en suspension par agitation énergétique.

- Mesurer le temps (t) de sédimentation des particules inférieur à 2µm pour les mêmes conditions que précédemment.
- D'où poids (P_2) des résidus sec qui est la somme argile + hexamétaphosphate de sodium.

Fraction des particules supérieures à 50µm

- Elles sont obtenues par tamisage après élimination des fractions fines.
- Faire passer tout le contenu de l'allonge sur deux tamis de maille égale 50µm et 500µm entraînant et lavant les sables sur le tamis par courant d'eau ordinaire.
- Verser le contenu de chaque tamis dans les capsules tarées à l'aide d'un jet de pissette.
- Sécher à l'étuve 105C° et peser le résidu sec de chaque capsule.
- D'où P_3 le poids des sables fins et moyens (50-500µm) et P_4 le poids des sables grossiers (500-2000µm).

Fraction limon grossier (20-50µm)

- Elle est obtenue par différence après le calcul des autres fractions.

1.3. Détermination de la matière organique par dosage du carbone organique dans les sols agricoles : méthode Walkley-Black modifiée

Appareillage et réactifs

- Burette ; agitateur magnétique ; balance.
- L'eau utilisée pour la préparation des réactifs et des étalons est l'eau distillée.
- Dichromate de potassium, $K_2Cr_2O_7$ (1N)
- Sulfate ferreux, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (1N)
- Acide sulfurique concentré, H_2SO_4 (96 %)
- Diphénylamine sulfonate de barium 0,10 % P/V, $C_{24}H_{20}BaN_2O_6S$
- Acide orthophosphorique concentré (85 %), H_3PO_4

- O-phénanthroline monohydrate, $C_{12}H_8N_2$•H2O

Préparation des réactifs

- Dichromate de potassium 1 N

Dissoudre 4,904 g de dichromate de potassium dans de l'eau et compléter le volume à 100 ml.

- Sulfate ferreux 1 N

Dissoudre 28 g de sulfate ferreux dans 50 ml d'eau, y ajouter 4 ml d'acide sulfurique concentré et laisser refroidir. Compléter le volume à 100 ml avec de l'eau et bien mélanger.

- la solution indicatrice de diphénylamine sulfonate de baryum

Dissoudre 0,1 g de diphénylamine sulfonate de baryum dans 100 ml d'acide sulfurique diluée.

Dosage

- Peser 1 g de sol dans une fiole conique de 250 ml et y ajouter 10 ml de dichromate de potassium 1 N.
- Ajouter 20 ml d'acide sulfurique concentré, agiter vigoureusement pendant 1 minute et laisser reposer pendant 30 minutes.
- Ajouter 200 ml d'eau, 10 ml d'acide orthophosphorique concentré et 2 ml de la solution indicatrice de diphénylamine sulfonate de baryum.
- Titrer l'excès de dichromate de potassium avec le sulfate ferreux 1 N. Lors de l'apparition de la coloration violette ou bleue, titrer lentement jusqu'à la coloration finale verte.

Préparation des témoins

- Introduire, dans un erlenmeyers, 10 ml de dichromate de potassium 1 N et 20 ml d'acide sulfurique concentré. Bien agiter.
- Ajouter 200 ml d'eau, 10 ml d'acide orthophosphorique concentré et 2 ml de la solution indicatrice de diphénylamine sulfonate de barium.
- Titrer l'excès de dichromate de potassium avec le sulfate ferreux 1N. Lors de l'apparition de la coloration violette ou bleue, titrer lentement jusqu'à la coloration finale verte.

Considérant que la matière organique (MO) = carbone organique (CO) × 1,724

1.4. Détermination du pH à l'eau dans les sols agricoles par la méthode électrométrique

Matériel et réactifs

pH-mètre ; balance de précision ; agitateur magnétique ; béchers de 100 ml ; pissette ; pipette à 10 ml. L'eau distillée; solution tampon à pH 7,00 et solution tampon à pH 4,00

Étalonnage du pH-mètre

Calibrer le pH-mètre en l'ajustant à pH 7,00 avec la solution tampon à pH 7,00 Vérifier si l'instrument donne une lecture de 4,00 pour la solution tampon à pH 4,00. S'il est impossible d'obtenir une lecture correcte du pH des deux tampons, un problème d'électrode ou de pH-mètre est fortement probable.

Mode opératoire :

- Peser 4 g de sol (broyé et tamisé à 2 mm) dans un bécher de 100 ml et ajouter 10 ml d'eau distillée ou déminéralisée.
- Agiter 10 minutes avec un agitateur magnétique
- Laisser reposer pendant 30 minutes en prenant soin d'agiter à quelques reprises au cours de cette période pour être certain d'avoir atteint un équilibre dans le mélange.
- Agiter et plonger l'électrode dans le mélange sol-eau et prendre la lecture après stabilisation du pH-mètre.

1.5. Détermination du calcaire total par la méthode gazométrique : calcimètre de BERNARD

L'acide chlorhydrique est ajouté à un échantillon de sol, pour décomposer les carbonates de calcium présents.

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CO_2 + CaCl_2 + H_2O$$

Le volume de gaz carbonique dégagé est mesuré à l'aide d'un calcimètre BERNARD et est comparé au volume de gaz carbonique produit par du carbonate de calcium.

Mode opératoire :

- On pèse 0.5285g de terre fine et on la met dans le flacon spécial ;
- On remplie au 3/4 l'appendice latéral du flacon de l'acide chlorhydrique ;
- On sèche les parois du flacon avec du papier filtre pour éviter le contacte HCl – terre ;
- On relie le flacon au calcimètre ; on amène au zéro les niveaux de l'eau dans la colonne et dans l'ampoule ;
- On répond l'acide sur terre ; à l'aide de l'ampoule on rétablit le niveau et en lit le volume de CO_2 dégagé.

Calcul :

$$\left.\begin{array}{l} 44\text{ g de } CO_2 \rightarrow 22400\text{ ml de } CO_2 \\ m_{CO_2} \rightarrow V_{CO_2} \end{array}\right\} \Rightarrow m_{CO_2} = V_{CO_2} \times \frac{44}{22400}$$

$$\left.\begin{array}{l} 100\text{ g de } Ca\,CO_3 \rightarrow 44\text{ g de } CO_2 \\ m_{CaCO_3} \rightarrow m_{CO_2} \end{array}\right\} \Rightarrow m_{CaCO_3} = m_{CO_2} \times \frac{100}{44}$$

Correction en fonction de la température et la pression :

Pour être utilisé dans le calcul donnant le poids du gaz dont on tirera le poids de calcaire contenu dans l'échantillon, il est nécessaire de connaître le volume qu'il occuperait à 0°C sous une pression de 760mmHg.

- Pour les pays situés à moins de 400 m d'altitude, on peut négliger la correction de pression l'erreur étant inférieure à 5°/00.

  La formule de correction tenant compte de la température, est :

$$V_0 = \frac{V}{1 + XT}$$

  Dans laquelle V_0 est le volume cherché, V est le volume lu sur le tube.

  X=1/273, T est la température du moment.

- Pour les pays dont l'altitude dépasse 400m, il faut multiplier le résultat précédant par P/P_0.

  P_0=760mmHg, P=la pression en fonction de l'altitude donnée par des tableaux.

1.6. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) par la méthode METSON

Mode opératoire

a) étape de saturation

Mettre 2.5g de sol, séché à l'air et tamisé à 2mm dans une colonne (burette) et y ajouter 125ml d'acétate d'ammonium 1N et on rejette le surnagent.

b) étape de lavage

On ajoute 20ml d'éthanol à 95% dans la colonne contenant le culot et on jette le surnageant et on garde le culot. Tout ça pour éliminer les ions NH_4^+ en excès.

c) étape de décantation

On met 125ml de KCl 1N dans la colonne et remettre le surnageant dans une fiole.

d) étape de dosage du NH_4^+ par colorimétrie

Prendre les 25ml d'NH_4Cl les verser dans un matras y additionner 10ml d'NaOH à 50%.On distille sous vapeur puis recueillir l'ammonium évaporé dans un bécher contenant 20 ml d'acide borique (H_3BO_3) 2N et deux gouttes de l'indicateur coloré mixte contient 20% bleu de bromothymol et 80% rouge de méthyle (dissoudre 0.1g de mélange dans 100 ml d'éthanol), la distillation est terminée lors du virement de la couleur du violet au vert. Après on prend les 25ml du $NH_4H_2BO_3$ qu'on titre par l'H_2SO_4, 1N et on note le volume X (ml) consommé dès l'apparition de la couleur violet à rose à la fin de titrage.

$$CEC = X \times N \times \frac{V_1}{V_2} \times \frac{100}{P} \qquad (méq/100g \text{ de sol})$$

Où

X : volume d'H_2SO_4 utilisé ;

N : normalité d'H_2SO_4 ;

$\mathbf{V_1}$: volume total de KCl utilisé ;

$\mathbf{V_2}$: volume d'NH_4Cl mis dans le matras ;

P : poids de l'échantillon de sol

1.7. Mesure de la conductivité électrique : méthode électrométrique

Appareillage

Conductimètre ; balance de précision ; agitateur magnétique ; entonnoir ; bécher de 100 ml ; pissette ; pipette à 10 ml ; papier filtre.

Mode opératoire

- Peser 4g de terre fine dans un bécher de 100ml et ajouter 20ml d'eau distillée (m_{sol} :V_{H2O} = 1 : 5) ;
- Agiter 10 minutes avec un agitateur magnétique ;
- Laisser reposer demi heure ;
- Filtrer le mélange sol-eau ;
- Mesurer la conductivité de filtrat avec la conductimètre à la température mesurée ;
- plonger l'électrode dans le filtrat et prendre la lecture après stabilisation du conductimètre.

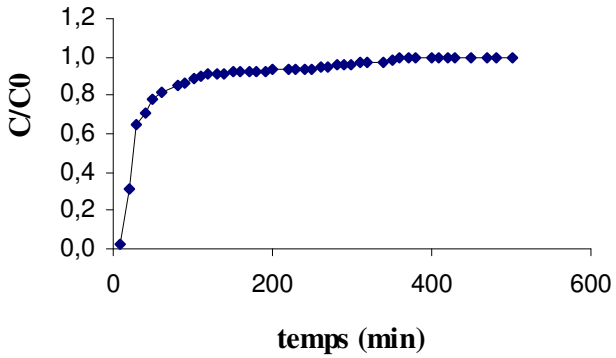
Annexe 2 : Un exemple de calcul pour une concentration initiale de 19 mg/l (sol de batna)

temps (min)	C/C_0	abs 1	abs UV	$[1-(C/C_0)]$ dt
10	0,0199	0,703	0,014	9,8009
20	0,3172	0,703	0,223	6,8279
30	0,6472	0,703	0,455	3,5277
40	0,7112	0,703	0,500	2,8876
50	0,7752	0,703	0,545	4,4950
60	0,8179	0,703	0,575	1,8208
80	0,8492	0,703	0,597	1,5078
90	0,8606	0,703	0,605	1,3940
100	0,8848	0,703	0,622	1,1522
110	0,8962	0,703	0,630	1,0384
120	0,9118	0,703	0,641	0,8819
130	0,9132	0,703	0,642	0,8677
140	0,9175	0,703	0,645	0,8250
150	0,9203	0,703	0,647	0,7966
160	0,9246	0,703	0,650	0,7539
170	0,9260	0,703	0,651	0,7397
180	0,9275	0,703	0,652	0,7255
190	0,9289	0,703	0,653	1,4225
200	0,9346	0,703	0,657	0,6543
220	0,9360	0,703	0,658	0,6401
230	0,9388	0,703	0,660	0,6117
240	0,9388	0,703	0,660	0,6117
250	0,9403	0,703	0,661	0,5974
260	0,9459	0,703	0,665	0,5405
270	0,9502	0,703	0,668	0,4979
280	0,9545	0,703	0,671	0,4552
290	0,9573	0,703	0,673	0,4267
300	0,9602	0,703	0,675	0,3983
310	0,9716	0,703	0,683	0,5690
320	0,9758	0,703	0,686	0,2418
340	0,9758	0,703	0,686	0,2418
350	0,9829	0,703	0,691	0,1707
360	0,9915	0,703	0,697	0,0853
370	0,9943	0,703	0,699	0,1138
380	0,9943	0,703	0,699	0,0569
400	0,9972	0,703	0,701	0,0284
410	0,9957	0,703	0,700	0,0427
420	0,9986	0,703	0,702	0,0284
430	0,9986	0,703	0,702	0,0284
450	1,0000	0,703	0,703	0,0000

Avec :

Abs 1 est l'absorbance à la concentration $\mathbf{C_0}$ et **Abs UV** est l'absorbance à la concentration **C**.

La figure suivante montre la courbe de percée obtenue.



courbe de percée pour C_0=19 mg/l

- Le temps de rétention : $\int_0^{\infty}\left(1-\frac{C}{C_0}\right)dt - t_{passage} = \sum\left(1-\frac{C}{C_0}\right)dt - t_s = 40.4064 \text{ min}$
- La quantité retenue (mg)= $\sum [(1-C/C_0)\, dt]-t_s] \, Q.C_0$

  = 376,1836 mg

- La concentration de l'herbicide en phase solide (S) **= 47,9154 mg .Kg^{-1} de sol.**

Avec : t_s (temps de passage) en min ; C_0, concentration initiale (mg. L^{-1}) ; C, la concentration en solution et Q le débit (ml. min^{-1}).

Résumé

Le présent travail est une contribution à l'identification des principaux facteurs influençant la rétention de la métribuzine (herbicide) comme polluant modèle, dans quelques sols agricoles d'Algérie. L'adsorption de la métribuzine dans les sols choisis consiste principalement en isothermes mesurées selon la méthodologie de chromatographie. Trois sols différents ont été choisis pour montrer les principaux paramètres influençant sur la rétention de la métribuzine dans les sols étudiés. L'exploitation des résultats expérimentaux suit la méthode de la distribution des temps de séjour où différentes concentrations de la métribuzine ont été préparées dans du $CaCl_2$ à 0.02M et ont été injectées dans une colonne garnie du sol saturé en $CaCl_2$ 0.01M avec un débit constant. Les résultats obtenus montrent que les argiles sont le premier facteur influençant l'adsorption. La désorption a été étudiée après l'étape d'adsorption et mis en évidence la dégradation de la métribuzine effectuée après deux jours, confirmée par une analyse par chromatographie sur couche mince de la solution recueillie à la désorption.

Mots clés : herbicide; métribuzine; adsorption; colonne de sol; expériences en colonne

Abstract

This work is a contribution of identifying the main factors influencing the metribiuzin retention, as a model pollutant model, into some agricultural Algerian soils. The metribuzin adsorption on soils consisted mainly of isotherms measured according to chromatography methodology. Three different soils have been experimented in order to show the major parameters affecting the metribuzin retention in the studied soils. The analysis of the experimental results follows the residence time distribution method where various metribuzin concentrations were prepared into a $CaCl_2$ 0.02M solution and injected into soil column saturated with $CaCl_2$ 0.01M at a constant flow. The results showed that clays are the major part responsible for retention. Desorption has been investigated for different delays after adsorption step and shows that the degradation of the metribuzin occurs after two days. This result has been checked by thin layer chromatography.

Key words: herbicide; metribuzin; adsorption; soil column; column experiments

ملخص

في عملنا هذا، حاولنا التعرف على العوامل الرئيسية التي تؤثر على احتفاظ التربة بمبيد الأعشاب (المتريبيزين). الذي هو ملوث عضوي، ولذلك استعملنا ثلاثة أنواع من التربة الزراعية الجزائرية، تختلف فيما بينها في الخصائص الفيزيائية و الكيميائية وهذا للتمكن من معرفة العوامل المؤثرة في الاحتفاظ بالملوث. و قد تم رسم منحنيات الامتزاز وفقا لمنهجية الكروماتوغرافيا. النتائج التجريبية تم تحليلها وفقا لطريقة توزيع أوقات مكوث المتريبيزين داخل التربة وهذا بتحضير عدة تراكيز لهذا الأخير في محلول ثنائي كلوريد الكالسيوم ذو التركيز0.02 مول/ل، وحقنها في عمود من التربة المشبعة بثاني كلوريد الكالسيوم ذو التركيز0.01 مول/ل ويكون الحقن بتدفق ثابت. وجاءت نتائج الامتزاز وفق نموذج فرندليش نوع مقعر. واظهرت النتائج أن نسبة الصلصال هي العامل الأساسي في احتفاظ التربة بالملوث.عملية نزع الملوث من التربة بعد الأمتزازاثبتت أن المتريبيزين تتغير بنيته (يتخرب) بعد مكوثه يومين في التربة، تأكيد النتائج بطريقة التحليل الكروماتوغرافي على طبقة رقيقة.

الكلمات المفتاحية: مبيد الأعشاب، متريبيزين، إمتزاز، عمود تربة، تجارب على العمود.