Comparaison des impacts environnementaux des herbicides à large spectre et des herbicides sélectifs: Caractérisation de leur devenir dans le sol et modélisation.

Laure Mamy

▶ **To cite this version:**

Laure Mamy. Comparaison des impacts environnementaux des herbicides à large spectre et des herbicides sélectifs: Caractérisation de leur devenir dans le sol et modélisation.. Sciences of the Universe [physics]. INAPG (AgroParisTech), 2004. English. NNT : 2004INAP0029 . pastel-00001158

HAL Id: pastel-00001158
https://pastel.hal.science/pastel-00001158

Submitted on 3 Feb 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Institut National de la Recherche Agronomique

CETIOM
Centre Technique Interprofessionnel
Des Oléagineux Métropolitains

THESE

Présentée pour obtenir le titre de
Docteur de l'Institut National Agronomique Paris – Grignon

Par

Laure MAMY

Comparaison des impacts environnementaux des herbicides à large spectre et des herbicides sélectifs : Caractérisation de leur devenir dans le sol et modélisation

Soutenue le 1er Octobre 2004
devant le jury composé de :

A. MARIOTTI, Professeur, Université Paris VI	Président
L. BRUCKLER, Directeur de Recherche, INRA	Rapporteur
G. SOULAS, Directeur de Recherche, INRA	Rapporteur
E. BARRIUSO, Directeur de Recherche, INRA	Examinateur
B. NEY, Professeur, INA PG	Examinateur
L. QUERE, Ingénieur, CETIOM	Examinateur

Remerciements

Ce travail a été réalisé au centre INRA de Grignon dans l'équipe « Sol » de l'Unité Mixte de Recherche « Environnement et Grandes Cultures » dirigées respectivement par Enrique BARRIUSO et Pierre CELLIER. Il a bénéficié d'un cofinancement INRA-CETIOM et s'est inscrit dans deux projets : AIP « OGM et Environnement » de l'INRA et « Impact des biotechnologies dans les agro-écosystèmes » du CNRS.

Enrique BARRIUSO, Directeur de Recherche à l'INRA, a dirigé cette thèse et a assuré ma formation scientifique. Je lui suis très reconnaissante de m'avoir fait confiance et d'avoir pris le temps de répondre à mes questions. Nos nombreuses discussions scientifiques ont été très constructives et m'ont été très profitables. Merci pour ces trois années de doctorat particulièrement enrichissantes.

Benoit GABRIELLE, Chargé de Recherche à l'INRA, a co-dirigé cette thèse. Je lui suis aussi très reconnaissante du temps qu'il a consacré à encadrer ce travail, en particulier pour la modélisation numérique. Je le remercie vivement pour sa disponibilité et pour ses commentaires et remarques scientifiques toujours très instructifs et formateurs.

Jean BOIFFIN, Chef de la Direction Scientifique « Agriculture, Activités, Territoires » de l'INRA, a été à l'origine de ce travail de thèse et m'a fait l'honneur de participer au comité de pilotage. Je tiens à lui exprimer ma respectueuse gratitude pour m'avoir fait profiter de ses réflexions scientifiques au travers de ce travail.

André MARIOTTI, Professeur à l'Université de Paris VI, m'a fait l'honneur de présider le Jury de thèse. Je voudrais lui témoigner ici ma sincère reconnaissance et le remercier vivement de l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Laurent BRUCKLER, Chef du Département « Environnement et Agronomie » de l'INRA, a bien voulu accepter d'être rapporteur de ce travail, qu'il soit assuré de ma très vive reconnaissance.

Guy SOULAS, Directeur de Recherche à l'INRA, a aussi accepté d'être rapporteur de cette thèse. Je tiens à lui exprimer mes plus vifs remerciements.

Bertrand NEY, Professeur à l'INA PG, a examiné mon travail en tant que membre du Jury de thèse. Il a également participé au comité de pilotage. Je lui suis très reconnaissante de ses remarques scientifiques très constructives.

Lionel QUERE, Ingénieur au CETIOM, a accepté d'examiner ce travail en participant au Jury de thèse. Je l'en remercie vivement.

Thierry HEULIN, Directeur de Recherche au CNRS, a suivi ce travail pendant les trois années de doctorat en faisant partie du comité de pilotage. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour ses discussions des résultats qui ont été très instructives et fructueuses.

Frédérique ANGEVIN, Ingénieur de Recherche à l'INRA, a accepté de participer au comité de pilotage. Je suis particulièrement heureuse de pouvoir l'en remercier ici.

Je suis également très reconnaissante à Marie-Odile BANCAL, Maître de Conférences à l'INA PG, Ghislain GOSSE, Directeur de Recherche à l'INRA, Antoine MESSEAN, Directeur Scientifique au CETIOM, et Raymond REAU, Ingénieur au CETIOM, d'avoir accepté de participer au comité de pilotage.

Merci à Josiane CHAMPOLIVIER, Ingénieur au CETIOM, qui a suivi ce travail à ses débuts et qui y a toujours porté beaucoup d'intérêt, et à Christophe SAUSSE, Ingénieur au CETIOM, qui nous a transmis les données concernant la gestion des plates-formes expérimentales.

J'adresse mes remerciements à Christian BOCKSTALLER, ENSAIA de Nancy, pour nous avoir fourni le logiciel de l'indicateur I-Phy, dont il est l'un des concepteurs.

Je suis très reconnaissante à Raoul CALVET, Professeur à l'INA PG, d'avoir consacré du temps à répondre à mes nombreuses questions sur les sols, les pesticides et la modélisation et de m'avoir fait bénéficier de ses précieux conseils. Ils m'ont apporté une grande aide.

Marie-Paule CHARNAY, Maître de Conférences à l'INA PG, Sabine HOUOT, Directeur de Recherche à l'INRA, Pierre BENOIT, Chargé de Recherche à l'INRA, et Claire CHENU, Professeur à l'INA PG, m'ont fait profiter de leur expérience scientifique, je les en remercie vivement.

Merci à Valérie POT, Chargée de Recherche à l'INRA, et Yves COQUET, Maître de Conférences à l'INA PG, dont les remarques et conseils pour l'aspect modélisation m'ont beaucoup aidé.

Je suis très reconnaissante à Françoise LAUNAY, Directrice Scientifique adjointe de l'Ecole Doctorale ABIES, pour sa disponibilité et ses conseils qui ont aussi beaucoup contribué au bon déroulement de cette thèse.

Guillaume BODINEAU, Jean-Noël RAMPON et Marie-France ROUSSEAU (INRA, Grignon) m'ont apporté leur aide et m'ont fait part de leur grande expérience aussi bien au laboratoire que sur le terrain. Qu'ils soient assurés de ma très sincère reconnaissance.
Un grand merci également à Véronique ETIEVANT (INRA, Grignon) et Valérie BERGHEAUD (INRA, Grignon).

Mes remerciements s'adressent à Jean-Louis LUCAS, Directeur du Centre Régional du CETIOM à Dijon, André ESTRAGNAT, Directeur du Centre Régional du CETIOM à Toulouse, et Laurent RUCK, Ingénieur au CETIOM, qui nous ont facilité l'accès aux plates-formes expérimentales et la mise en place des expérimentations.

Je remercie aussi vivement Stéphane GRIPPON (CETIOM, Dijon) pour sa collaboration très efficace tout au long de l'expérimentation qui s'est déroulée sur la plate-forme de Dijon.

Merci à Philippe JUPONT (CETIOM, Dijon) pour nous avoir fourni les données météorologiques de la plate-forme expérimentale de Dijon.

Merci à Giovanni CARIA, Ingénieur d'Etude à l'INRA, de nous avoir fourni très rapidement les résultats d'analyses de résidus d'herbicides dans les sols.

Un très grand merci à Nathalie BERNET, Serge BOURGEOIS, Marjolaine DESCHAMPS, Jean-Marc GILLIOT, Dalila HADJAR, Hélène JEAN-JACQUES, Christophe LABAT, Marie-Josée L'OSTELLIER, Simone PONCELET, Pierre VACHIER, Emmanuelle VAUDOUR qui m'ont fait bénéficier de leur expérience scientifique ou technique, et à Alain BONE, Claudine LAURANSOT et Marina PAVLIDES pour leur aide lors de mes recherches bibliographiques.

Jérémy DOUBLET a réalisé son stage de DAA « Sciences et techniques des productions végétales » (ENSAR, Rennes) au laboratoire pour compléter les résultats de cette thèse concernant le « Devenir dans le sol des herbicides interceptés par les végétaux». Je le remercie d'avoir réalisé son travail avec beaucoup de sérieux et d'intérêt.

Merci à tous les Doctorants pour l'ambiance amicale dans laquelle s'est déroulée ma thèse : Ludovic LOISEAU, Caroline COUTADEUR, Ismaël MADRIGAL, Ariel RAMPOLDI, Macaire EDZANG-ONDO, Angeluz OLVERA, Liliana BOTERO, Diego COSENTINO.

Mais, je voudrais tout particulièrement remercier Mohamed ANNABI et Cédric FRANCOU, Doctorants, qui m'ont accompagnée pendant ces trois années de thèse. Un immense merci à tous les deux.

Enfin, je voudrais remercier mes parents et mon frère Sébastien, je leur dédie ma thèse.

Sommaire

Introduction générale 1

Première partie : Disponibilité des herbicides dans le sol 9
Chapitre 1. Synthèse bibliographique : Données sur les herbicides étudiés 9
Introduction 9
I. Glyphosate 13
1. Utilisation, mode d'action et identité chimique 13
2. Caractéristiques physico-chimiques 15
3. Comportement du glyphosate dans les sols 17
3.1. Rétention 17
3.2. Dégradation 22
4. Impacts du glyphosate sur la microflore et les processus microbiens 25
5. Transfert du glyphosate vers les eaux de surface et les eaux profondes 26
6. Transfert du glyphosate vers l'atmosphère 27
7. Transfert du glyphosate vers les plantes 28
Résumé 29
II. Trifluraline 29
1. Utilisation, mode d'action et identité chimique 29
2. Comportement de la trifluraline dans les sols 30
2.1. Rétention 30
2.2. Dégradation 31
3. Impacts de la trifluraline sur la microflore et les processus microbiens 32
4. Transfert de la trifluraline vers les eaux de surface et les eaux profondes 33
5. Transfert de la trifluraline vers les plantes 34
Résumé 35
III. Métazachlore 35
1. Utilisation, mode d'action et identité chimique 35
2. Comportement du métazachlore dans les sols 36
3. Transfert vers les plantes 36
IV. Métamitrone 37
1. Utilisation, mode d'action et identité chimique 37
2. Comportement de la métamitrone dans les sols 37
2.1. Rétention 37
2.2. Dégradation 38
V. Sulcotrione 39
1. Utilisation, mode d'action et identité chimique 39
2. Comportement de la sulcotrione dans les sols 40

Chapitre 2. Rétention des herbicides dans les sols en conditions contrôlées de laboratoire 41
Introduction 41
I. Adsorption des herbicides dans les sols : Cinétiques d'adsorption, isothermes d'adsorption et profils d'adsorption 43
Glyphosate adsorption in soils compared to herbicides replaced with the introduction of glyphosate resistant crops

II. Désorption des herbicides et formalisation de leur rétention en fonction du temps de résidence dans les sols 61
Desorption and time-dependent sorption of herbicides in soils
Conclusion 85

Chapitre 3. Dégradation des herbicides dans les sols en conditions contrôlées de laboratoire 87
Introduction 87
I. Dégradation comparée dans trois sols du glyphosate, de la trifluraline, du métazachlore, de la métamitrone et de la sulcotrione 89
Comparative study of glyphosate fate with trifluralin, metazachlor, metamitron and sulcotrione ones in three soils when introducing glyphosate-resistant crops
II. Effet de la température sur la dégradation des herbicides 113
1. Minéralisation des herbicides 113
1.1. Formalisation des cinétiques de minéralisation : calculs des facteurs Q10 et des énergies d'activation 115
1.2. Effet de la température sur la minéralisation des herbicides 119
2. Effet de la température sur la volatilisation de la trifluraline 121
3. Effet de la température sur le bilan du devenir des herbicides en fin d'incubation 125
3.1. Effet de la température sur la variation des quantités d'herbicides et de leurs métabolites potentiellement disponibles 125
3.2. Effet de la température sur la stabilisation des résidus par formation de résidus non extractibles 127
4. Estimation des durées de demi-vie de dégradation 129
III. Dégradation dans les sols des herbicides interceptés par le feuillage : cas du glyphosate et de la sulcotrione 133
1. Matériels et méthodes 134
1.1. Herbicides 134
1.2. Matériel végétal 134
1.3. Sol 134
1.4. Modalités d'application des herbicides 135
1.5. Analyses 136
2. Résultats 137
2.1. Minéralisation des herbicides 137
2.2. Minéralisation du carbone total 140
2.3. Bilan du devenir des herbicides en fin d'incubation 141
2.4. Localisation de la radioactivité dans les feuilles de colza 145
Conclusion 147
Conclusion du chapitre 3 148

Chapitre 4. Dissipation et transfert dans le sol du glyphosate, de la trifluraline et du métazachlore en conditions de plein champ 151
Introduction 151
I. Matériels et méthodes 153
1. Site expérimental 153
2. Herbicides 153
3. Données météorologiques 155
4. Protocole expérimental 155

5. Analyses des résidus d'herbicides 157
5.1. Glyphosate 157
5.2. Trifluraline et métazachlore 158
II. Résultats et discussion 159
1. Application des herbicides 159
2. Concentrations en glyphosate, trifluraline et métazachlore dans le sol 161
3. Exploitation des résultats et discussion 163
Conclusion 169

Seconde partie : Modélisation et bilan environnemental du devenir des herbicides 171
Chapitre 5. Méthodes d'estimation des impacts environnementaux des herbicides 171
Introduction 171
I. Indice de lixiviation GUS 175
II. Indicateur "Produits phytosanitaires" I-Phy 175
1. Description de l'indicateur 177
2. Principe de calcul et d'agrégation 178
3. Données d'entrée et de sorties 181
4. Sensibilité et limites 183
III. Modélisation numérique : Pesticide Root Zone Model (PRZM) 183
1. Bilan d'eau et d'énergie 183
2. Transport des pesticides 185
3. Données d'entrée et de sortie 187
4. Sensibilité du modèle 188
5. Limites du modèle 188
IV. Agégration des flux issus de la modélisation - Bilan environnemental et utilisation de la méthode de Huijbregts 190
Conclusion 193

Chapitre 6. Modélisation numérique du devenir des herbicides dans l'environnement : Test du modèle PRZM 195
Introduction 195
I. Paramétrisation du modèle 197
II. Etude de la sensibilité du modèle 198
1. Scénario de base pour l'étude de la sensibilité de PRZM 199
2. Variables testées 202
3. Résultats 203
3.1. Paramètres hydrauliques 211
3.2. Sol 211
3.3. Herbicide 213
3.4. Cultures 214
III. Test et calage du modèle PRZM 214
1. Test du modèle PRZM 215
1.1. Estimation de la capacité prédictive du modèle 215
1.2. Cinétiques de dissipation 218
1.3. Profils de distribution 219
2. Calage du modèle 224
Conclusion 230

Chapitre 7. Bilan environnemental du devenir des herbicides et évaluation des itinéraires techniques 233
Introduction 233
I. Estimation des impacts des herbicides : indice de lixiviation GUS et indicateur "Produit phytosanitaire" I-Phy 234
1. Indice de lixiviation GUS 234
2. Indicateur "Produit phytosanitaire" I-Phy 238
2.1. Variables d'entrée de I-Phy 238
2.2. Résultats 239
II. Modélisation numérique du devenir des herbicides 241
1. Description du système et des itinéraires techniques 241
2. Résultats : Modélisation des stocks et flux d'herbicides dans l'environnement 243
III. Evaluation globale des impacts des itinéraires techniques 248
1. Mode de calcul des impacts globaux des itinéraires techniques 248
2. Résultats 249
3. Comparaison des méthodes d'évaluation des impacts des herbicides 253
Conclusion 254

Conclusion générale 257

Bibliographie 263

Annexe I 285
Annexe II 297
Annexe III 301
Annexe IV 307
Annexe V 311
Annexe VI 317
Annexe VII 327
Annexe VIII 329
Annexe IX 331

A mon père

A ma mère

A mon frère Sébastien

Introduction générale

Introduction générale

Contexte

Outre les aspects strictement commerciaux, l'introduction des plantes génétiquement modifiées (GM) résistantes à des herbicides à large spectre, glyphosate en particulier, constitue une réponse technique à des contraintes de désherbage pour certaines cultures (par exemple le colza, le maïs et la betterave), et dans certaines conditions agro-pédo-climatiques (Johnson *et al.,* 2000 ; McDougall, 2000 ; Owen, 2000). En théorie, cette technique permet une réduction des quantités totales d'herbicides appliquées (de 20 à 85 % selon différents scénarios), avec une réduction du nombre des matières actives et donc de la diversité des polluants potentiels (CETIOM, 2000 ; Messéan, 2000 ; Medlin et Shaw, 2000 ; Heimlich *et al*., 2000). L'introduction des plantes GM peut ainsi être envisagée comme une stratégie de réduction des risques d'exposition aux produits phytosanitaires pour la protection des écosystèmes terrestres et aquatiques.

En pratique, il subsiste néanmoins des interrogations sur l'impact global réel de cette technique alternative (Darmency, 1998 ; Doussinault, 1998 ; Heimlich *et al*., 2000 ; Medlin et Shaw, 2000 ; Owen, 2000). La plupart des études d'impact sur l'environnement de l'introduction de plantes GM concernent la dispersion des gènes, avec l'objectif de préciser l'impact agronomique des flux de gènes et les modalités de gestion des cultures GM résistantes. Concernant la modification des stratégies de désherbage chimique des cultures GM, l'attention est surtout focalisée sur l'évolution potentielle de la flore suite à des traitements répétés avec des herbicides à large spectre. En revanche, les modifications des impacts environnementaux sur la qualité des sols et des eaux induites par les modifications des herbicides utilisés sont rarement considérées parce que, d'une manière générale, les herbicides à large spectre auxquels les plantes GM sont résistantes présentent un profil écotoxicologique plus favorable que les herbicides sélectifs substitués.

Néanmoins, le développement des cultures résistantes et l'augmentation des surfaces traitées laisse présager une augmentation des teneurs en glyphosate dans les eaux. Cela est aggravé dans le cas du glyphosate par l'augmentation de son utilisation agricole et non

agricole lors, par exemple, de la destruction des inter-cultures, de l'introduction de techniques simplifiées de travail du sol ou du désherbage des routes et voies de chemin de fer. D'ores et déjà, la fréquence de la détection de cet herbicide augmente, avec des niveaux de concentration assez élevés (IFEN, 2004). Un autre aspect insuffisamment renseigné et non évalué dans les bilans globaux des substitutions de techniques de désherbage est la gestion des repousses des plantes GM et leur dispersion hors de la parcelle. Cette gestion va nécessiter l'application ou le développement d'herbicides supplémentaires. Enfin le devenir dans le sol du glyphosate intercepté par les plantes cibles, une fois détruites, a jusqu'à présent été peu étudié.

Objectifs et démarche

Dans ce cadre, le travail de thèse présenté dans ce mémoire vise à effectuer une évaluation comparative du comportement environnemental du glyphosate, utilisé dans un contexte d'introduction de plantes GM, par rapport à d'autres herbicides classiquement utilisés pour le désherbage de cultures non résistantes au glyphosate. Cette évaluation s'inscrit dans une démarche type « bilan environnemental », qui permet de prendre en compte simultanément les impacts sur différents milieux : sol, eau et atmosphère, ainsi que le compartiment plante. L'objectif du travail est l'élaboration de critères d'évaluation des risques d'exposition proposant des éléments de validation et/ou des alternatives aux démarches agrégatives utilisées pour l'élaboration d'indicateurs d'impact comme Indigo (Bockstaller, 2004). L'originalité principale de cette approche par rapport aux méthodes d'évaluation existante est de reposer directement sur des flux de matière (pesticides) simulés par un modèle déterministe décrivant les processus impliqués dans le devenir des pesticides. Le modèle permet ainsi d'expliciter les effets du climat, des propriétés du sol, des pratiques agronomiques, et ceci sur une période de temps suffisamment longue pour aborder les effets à long terme. Enfin, les flux simulés par le modèle, qui servent de base aux calculs d'impacts, peuvent être confrontés à des données mesurées sur le terrain, ce qui permet d'apprécier le réalisme de l'évaluation. La démarche proposée ici peut-être généralisée à l'évaluation d'itinéraires techniques plus complets, sur la base de leurs impacts environnementaux. Cette approche basée sur des flux de polluants constitue à la fois un outil d'évaluation et d'aide à la proposition de modifications techniques allant dans le sens d'une diminution des impacts.

Pour appliquer cette méthode à l'introduction des cultures GM, nous nous sommes appuyés sur le réseau de plates-formes expérimentales mises en place en 1995 à l'initiative des instituts techniques (CETIOM, ITB, Arvalis). Ces plates-formes inter-instituts ont été installées dans trois régions de production afin de préciser, en conditions agronomiques réelles, l'impact des cultures transgéniques dans l'environnement et dans les systèmes de culture (Champolivier and Messéan, 1997 ; Champolivier *et al*., 1999). Les impacts environnementaux étudiés ont été concentrés sur les questions biologiques relatives au croisement inter-spécifique et à l'apparition éventuelle d'hydrides, à l'apparition de résistance chez les mauvaises herbes et à la modification de la flore, à la gestion de repousses résistantes aux herbicides. Nous avons donc complété le diagnostic par des travaux portant sur les impacts des herbicides.

La démarche d'évaluation que nous allons développer pose différentes questions de recherche qui sont à la base de cette thèse. Elles découlent du choix d'utiliser un modèle déterministe du devenir des substances appliquées, rendu obligatoire par l'effet prépondérant du milieu (sol et climat) sur les flux de pesticides. Or ces modèles, dont certains sont actuellement utilisés pour l'homologation (eg PRZM, PELMO et MACRO) souffrent de limites significatives, liées d'une part à leur paramétrisation et d'autre part au formalisme de simulation de certains processus. Parmi ces derniers on peut citer les phénomènes de formation de résidus non extractibles de pesticides dans les sols et la volatilisation vers l'atmosphère (ECRIN, 2002).

Par rapport aux limites évoquées ci-dessus, un des objectifs spécifiques de cette thèse a consisté à déterminer de façon précise les paramètres caractérisant le comportement des herbicides. Pour ce faire, nous avons mesuré ces paramètres au laboratoire « toutes choses égales par ailleurs » (mêmes sols, mêmes conditions de températures et d'humidité, mêmes doses appliquées, etc…). Le comportement du glyphosate a ainsi pu être comparé à celui d'autres herbicides sélectifs, choisis parmi ceux qui sont le plus couramment utilisés pour le désherbage des trois cultures retenues dans ce travail : le colza, la betterave et le maïs. Bien que la détermination des paramètres de rétention et de dégradation des herbicides en laboratoire repose sur des protocoles relativement connus et standardisés, l'originalité de ce travail provient des modalités de comparaisons offertes, qui permettent d'isoler l'effet des molécules. D'autre part, nous avons étudié les variations de ces paramètres en fonction de conditions physiques : température du sol et localisation dans le profil. Ces informations sont rarement déterminées expérimentalement bien que nécessaires aux modèles qui y sont relativement sensibles. Enfin, nous avons testé l'hypothèse que les valeurs de paramètres

déterminées en laboratoire pouvaient s'appliquer directement au champ par confrontation avec des données obtenues sur l'une des plates-formes.

En termes de processus intervenant dans le devenir des herbicides, nous avons été amenés à étudier plus particulièrement le devenir du glyphosate intercepté par les adventices cibles. En effet, la fraction de glyphosate correspondante, non négligeable en quantité, est rapidement transférée en surface du sol dans les tissus nécrosés des mauvaises herbes. Il convenait donc d'en tenir compte dans la modélisation du devenir du glyphosate. De plus, peu de références étaient disponibles sur le comportement de cet herbicide ainsi associé à la matière organique provenant des plantes cibles.

Le modèle a été testé en comparant les simulations avec des résultats obtenus en plein champ, puis les données issues des plates-formes inter-instituts ont permis de construire des scénarios d'introduction des plantes GM (avec différentes successions de plantes GM ou conventionnelles) et de reconstituer leurs bilans environnementaux à long terme. Les flux de pesticides obtenus par simulation ont enfin été agrégés sur la base de leur profil écotoxicologique et de leur comportement dans l'environnement, depuis la parcelle source vers différentes cibles, grâce au modèle USES (Huijbregts, 1999 ; Huijbregts *et al*., 2000). Cette agrégation nous a permis de comparer l'impact des différentes molécules sur une même base et ainsi de quantifier les avantages, ou inversement les désavantages, de l'introduction des plantes GM du point de vue des impacts environnementaux du désherbage chimique.

Critères de choix des herbicides et des sols

Les sols utilisés proviennent des trois plates-formes inter-instituts situées en Champagne, Bourgogne et Midi-Pyrénées. La superficie totale de chaque plate-forme est voisine de cinq à six hectares avec environ un hectare par culture. Les successions de culture ont été choisies de façon à refléter la réalité agricole et à anticiper les questions des agriculteurs et des citoyens concernant l'impact de ces technologies sur l'environnement et sur la gestion des exploitations. La coordination générale des plates-formes est réalisée par le CETIOM, mais la responsabilité de chacun des sites est confiée à un ICTA (CETIOM et ITB en Champagne, CETIOM en Bourgogne, Arvalis en Midi-Pyrénées).

Le tableau 1 résume les traitements classiques utilisés dans les plates-formes pour le désherbage des trois cultures choisies. On y constate la nécessité d'utiliser des mélanges d'herbicides pour assurer une bonne couverture de protection. Dans le cas des cultures GM résistantes au glyphosate, le seul herbicide utilisé est celui-ci. Les doses d'application sont

modulées en fonction de la culture, en relation avec l'infestation de la parcelle et les dates d'implantation des cultures.

Tableau I.1 : Principaux traitements herbicides et doses maximales appliqués dans les trois plates-formes inter-instituts sur des cultures non-GM ou GM résistantes au glyphosate (données fournies par le CETIOM).

	Colza		**Betterave**		**Maïs**	
Site	Herbicide	Dose (kg ha^{-1})	Herbicide	Dose (kg ha^{-1})	Herbicide	Dose (kg ha^{-1})
Cultures non-GM						
Châlons	Dimétachlore	1.12	Métamitrone	1.54	-[a]	-[a]
	+		+			
	Napropamide	1.12	Phenmédiphame	0.63		
	+		+			
	Clomazone	0.18	Ethofumésate	0.58		
Dijon	Trifluraline	1.20	Chlopyralide	1.91	Alachlore	2.40
	+		+		+	
	Métazachlore	0.72	Métamitrone	1.40	Atrazine	1.00
	+		+		+	
	Quinmérac	0.18	Phenmédiphame	0.41	Pyridate	0.90
Toulouse	Trifluraline	1.20	-[a]	-[a]	Alachlore	2.40
	+				+	
	Napropamide	0.67			Atrazine	1.00
					+	
					Pyridate	0.90
Cultures GM						
Châlons Dijon Toulouse	Glyphosate	1.44	Glyphosate	3.06	Glyphosate	2.88

[a] Non cultivé(e) dans cette région

Parmi les herbicides utilisés sur les plates-formes, le travail de thèse a été focalisé sur la trifluraline et le métazachlore pour le colza, la métamitrone pour la betterave et la sulcotrione pour le maïs. Ce dernier herbicide n'était pas utilisé sur les plates-formes car le désherbage du

maïs était assuré par de l'atrazine. Pour anticiper les limitations d'utilisation puis l'interdiction de cet herbicide, une enquête auprès des professionnels (conseillers agricoles, chambres d'agriculture, Arvalis) avait été réalisée. Outre la prise en compte des pratiques et de leurs évolutions prévisibles, une évaluation comparative des risques environnementaux pour les différents herbicides susceptibles de remplacer l'atrazine avait été réalisée à l'aide d'indicateurs et du modèle PRZM (Annexe I). La sulcotrione, herbicide récent, apparaissait comme une alternative intéressante avec un potentiel de développement important.

Organisation du mémoire

Ce mémoire est structuré en deux parties et sept chapitres, présentant d'abord les informations accessibles dans la littérature sur le comportement des herbicides étudiés (Chapitre 1), puis les démarches de caractérisation du comportement des herbicides dans les sols et les résultats obtenus (Chapitres 2 à 4, Première partie), et enfin, la mise en oeuvre d'outils d'évaluation et de modélisation (Chapitres 5 à 7, Seconde partie).

La première partie présente l'acquisition de données et la description quantitative des facteurs déterminant le comportement des herbicides dans les sols, pour les différents sols et les différentes matières actives. Elle repose sur des expérimentations de laboratoire et l'utilisation d'herbicides radiomarqués au ^{14}C, qui permet d'accéder à une quantification précise des paramètres impliqués dans la simulation des processus de rétention (Chapitre 2) et de dégradation (Chapitre 3). La dynamique du glyphosate intercepté par les plantes cibles et restitué au sol est également étudiée en détail. L'expérimentation consiste à comparer la dégradation dans le sol des herbicides foliaires (marqués au ^{14}C) incorporés dans des plantes. L'objectif est de paramétrer des cinétiques de libération de l'herbicide par les tissus nécrosés en contact avec le sol et les conséquences sur le devenir des herbicides dans ce compartiment. Le devenir dans les sols, étudié en conditions contrôlées de laboratoire, est complété dans le chapitre 4 par une étude de dissipation des herbicides en conditions de plein champ sur le site de Dijon et sur une culture de colza pendant la saison 2003-2004. Cette expérimentation au champ sert de test pour le modèle de simulation du devenir des herbicides, PRZM, qui est décrit dans la seconde partie.

La seconde partie présente les différentes étapes de la démarche aboutissant à la simulation des systèmes mis en œuvre sur les plates-formes et leurs bilans environnementaux. Le chapitre 5 fait le point sur les méthodes disponibles pour l'évaluation des impacts liés aux pesticides dont les résultats seront comparés avec la méthode basée sur le modèle PRZM. Le

chapitre 6 décrit ensuite le test de PRZM sur les données de l'expérience 2003-2004 et évalue notamment l'hypothèse d'extrapolation des paramètres obtenus en laboratoire à l'échelle du champ cultivé. Enfin, le chapitre 7 décrit les scénarios agronomiques mis en place sur les plates-formes et évalue l'effet de l'introduction de plantes GM sur les impacts environnementaux liés au désherbage chimique, dans les trois régions étudiées. Les résultats sont aussi discutés par rapport à ceux des méthodes d'évaluation plus simples (du type indicateurs) qui sont employées actuellement.

Première partie

Disponibilité des herbicides dans le sol

Chapitre 1

Synthèse bibliographique : Données sur les herbicides étudiés

Introduction

Ce chapitre synthétise les principales données existant dans la littérature sur le comportement dans les sols des herbicides étudiés dans cette thèse. Le glyphosate étant utilisé comme référence par rapport aux autres herbicides, une grande partie du chapitre lui est consacrée. Le type et le nombre d'informations sur les herbicides étudiés sont très hétérogènes. Le tableau 1.1 présente une analyse bibliométrique simplifiée des résultats issus de la consultation d'une base de données bibliographiques (Cab Abstracts, août 2004). La consultation a été réalisée pour chaque herbicide avec des mots-clefs permettant de couvrir des informations sur les processus les plus importants ayant une implication environnementale (adsorption, dégradation, lixiviation, ruissellement).

Le nombre de références disponibles est très important pour le glyphosate et la trifluraline, en revanche il est faible pour la sulcotrione, en particulier pour la problématique environnementale. Ceci est révélateur de l'état des connaissances sur le comportement des pesticides en général, pour lequel on est souvent confronté à des informations de qualité hétérogène en fonction du type de pesticide étudié. Les études rapportées sont également parfois très locales et difficiles à comparer et à extrapoler à d'autres situations.

Tableau 1.1 : Analyse bibliométrique des références publiées sur les cinq herbicides étudiés. Consultation de la base de données *Cab Abstracts* (août 2004) sur toutes les années disponibles (1973 – 2004) avec les paramètres de recherche suivants : « *all languages* », « *all documents types* », mots clefs in « *title / descripteurs / abstracts* »

Mots clefs	**Glyphosate**	**Trifluraline**	**Métazachlore**	**Métamitrone**	**Sulcotrione**
	Nombre de références				
	% des références totales par herbicide				
HERBICIDE	9538	4773	336	681	69
	100 %	*100 %*	*100 %*	*100 %*	*100 %*
… and SOIL	2423	2152	99	227	21
	25,4 %	*45,1 %*	*29,5 %*	*33,3 %*	*30,4 %*
… and ADSORPTION	102	78	2	25	1
	1,1 %	*1,6 %*	*0,6 %*	*3,7 %*	*1,4 %*
… and DEGRADATION	369	344	39	84	7
	3,9 %	*7,2 %*	*11,6 %*	*12,3 %*	*10,1 %*
… and DEGRADATION	213	259	19	62	6
and SOIL	*2,2 %*	*5,4 %*	*5,7 %*	*9,1 %*	*8,7 %*
… and LEACHING	68	112	9	35	4
	0,7 %	*2,3 %*	*2,7 %*	*5,1 %*	*5,8 %*
… and RUNOFF	38	38	4	5	0
	0,4 %	*0,8 %*	*1,2 %*	*0,7 %*	*0,0 %*
HERBICIDE	1663	387	69	82	33
(2000-2004)	*17,4 %*	*8,2 %*	*20,5 %*	*12,0 %*	*47,8 %*

Pour le glyphosate, la production scientifique est soutenue et le pourcentage de publications récentes important. Cette augmentation de l'intérêt pour le glyphosate est à mettre en relation avec l'augmentation de son utilisation. A titre d'exemple, la figure 1.1 montre l'évolution parallèle des pratiques agronomiques et de consommation du glyphosate dans le cas de l'Argentine. Ce pays constitue probablement un cas caricatural d'exacerbation des évolutions concernant l'introduction d'une plante GM, le soja résistant au glyphosate, conduite en monoculture et associée à des pratiques de travail du sol simplifiées. Cette évolution des pratiques impose l'utilisation d'herbicides de post-levée à action foliaire, ce qui explique l'explosion de la consommation du glyphosate.

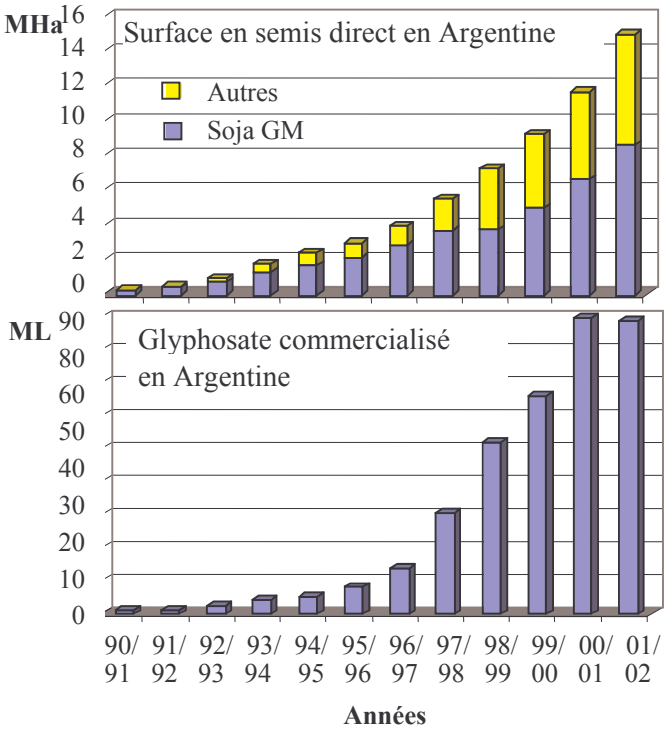
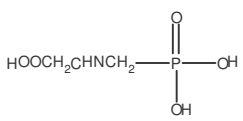
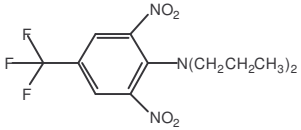
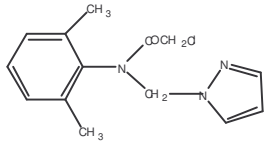
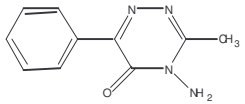
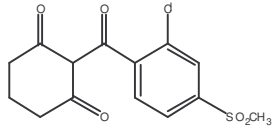


Figure 1.1 : Evolution des volumes de glyphosate consommés en Argentine en relation avec l'évolution des surfaces cultivées sous semis direct et avec l'introduction de soja GM résistant au glyphosate.

Par rapport au glyphosate et à la trifluraline, les informations publiées et accessibles pour les autres herbicides sont beaucoup plus limitées et souvent contradictoires, ce qui révèle la forte dépendance des résultats aux conditions expérimentales et/ou aux situations pédo-agro-climatiques.

Une partie importante des informations synthétisées dans ce chapitre servira à construire les discussions des autres chapitres de la thèse, en mettant en perspective les résultats expérimentaux obtenus. Pour chaque herbicide, des informations sur l'utilisation, le mode d'action et l'identité chimique sont données. Puis, le comportement dans le sol est décrit à partir des données publiées sur la rétention et la dégradation, complété par des informations sur les conséquences des transferts vers les eaux, les plantes et l'atmosphère. Le tableau 1.2 présente comparativement les principales propriétés physico-chimiques et environnementales qui seront discutées plus loin. Des informations sur les effets de ces herbicides sur la microflore du sol sont aussi discutées à partir des données bibliographiques.

Tableau 1.2 : Comparaison des principales propriétés physico-chimiques et environnementales des herbicides étudiés

Nom usuel	**Glyphosate**	**Trifluraline**	**Métazachlore**	**Métamitrone**	**Sulcotrione**
Nom IUPAC	*N*-(Phosphonométhyl)-glycine	2,6-Dinitro-*N*,*N*-dipropyl-4-trifluorométhylalanine	2-Chloro-*N*-(2,6-diméthylphényl)-*N*-(pyrazol-1-ylméthyl)-acétamide	4-Amino-3-méthyl-6-phényl-1,2,4-triazin-5(4*H*)-one	2-(Chloro-4-mesylbenzoyl) cyclohexane-1,3-dione
Formule développée					
Formule brute	$C_3H_8NO_5P$	$C_{13}H_{16}F_3N_3O_4$	$C_{14}H_{16}ClN_3O$	$C_{10}H_{10}N_4O$	$C_{14}H_{13}SO_5Cl$
Masse molaire (g mol^{-1})	169.1	335.3	277.8	202.2	328.7
Solubilité eau (mg L^{-1})	12000 (25°C, pH 2)	0.221 (25 °C, pH 7)	430 (20 °C)	1700 (20 °C)	165 (25 °C)
Solubilité méthanol (mg L^{-1})	231	33000 - 40000	-*	23000	-
Solubilité hexane (mg L^{-1})	26	50000 - 67000	-	< 100	-
Coefficient de distribution octanol/eau Kow (log)	- 4.59 à -1.70	5.07	2.13	0.83	< 0.0000
Pression de vapeur 25°C (mPa)	0.013	9.5	0.047	0.085	0.005
pKa	< 2 - 2.229 à 2.600 - 5.46 à 5.86 - 10.142 à 10.860**	Non ionisée	Non ionisé	Non ionisée	3.1***
Kd (L kg^{-1})	0.4 - 880	13.1 - 18900	0.81 - 9.6	0.01 - 12.4	0.23 - 7.04
Koc (L kg^{-1})	300 - 59000	2041 - 48889	92 - 135	91 - 392	1 - 160
DT50 Laboratoire (20°C, j)	3 - 40	41 - 475	4.5 - 77	2.5 - > 1 an	1 - 122
DT50 Champ (j)	7 - 130	1.5 - 350	19 - 82	7 - 70	2 - 6
DT50 Photodégradation sol (j)	100	0.6 - 1.6	-	11.4	-

* Pas de données ** D'après Sprankle *et al*. (1975a), Wauchope (1976), Lundager Madsen *et al*. (1978), Motekaitis & Martell (1985), Agritox (2004) *** Zeneca

I. Glyphosate

1. Utilisation, mode d'action et identité chimique

Le glyphosate est un herbicide systémique à large spectre appliqué sur le feuillage des mauvaises herbes. Dans les préparations commerciales, le glyphosate se présente généralement sous forme de sels solides (sodium, ammonium) ou liquides (isopropylamine, triméthylsulfonium) qui améliorent la solubilité dans l'eau, et additionné de surfactants et de coformulants. Les surfactants permettent d'augmenter la surface de contact entre le produit et la feuille de la mauvaise herbe. Il s'agit généralement de polyoxyéthylène amine (POEA) ou de cocoamine. Les coformulants sont des anti-mousses ou des colorants et sont présents en très faible concentration. En 1974 un produit contenant 360 g L^{-1} de glyphosate, le Roundup®, a été mis sur le marché par Monsanto (Monsanto, 2001). Actuellement, près de quatre cents préparations contenant du glyphosate sous différentes formes sont autorisées à la vente en France (Tableau 1.3). C'est l'herbicide le plus utilisé dans le monde (Giesy *et al*., 2000 ; Monsanto, 2001 ; *www.epa.gov*).

Tableau 1.3 : Nombre de préparations phytopharmaceutiques homologuées en France renfermant seul ou en mélange du glyphosate en fonction de l'état chimique de la substance active (source : *http://e-phy.agriculture.gouv.fr/wiphy/*)

Forme chimique du Glyphosate	Nombre de préparations	Exemples de préparations commerciales
Sel d'isopropylamine	362	Barclay, Buggy Plus, Charleston, Gallup, Glyfos, Roundup, …
Sel de monosodium	2	Roundup Dry, Roundup Geoforce
Sel d'ammonium	8	Buggy, Roundup Ecodry, Roundup 680, …
Acide	14	Granex, Kid, Parcours, …

Le glyphosate est absorbé par les feuilles et transporté par le phloème jusqu'aux extrémités des racines et des rhizomes (Sprankle *et al*., 1975c ; Gougler & Geiger, 1981), où il bloque la biosynthèse des acides aminés aromatiques en se liant à l'enzyme EPSPS (5-énolpyruvylshikimate-3-phosphate synthétase) (Tomlin, 1995 ; Roberts, 1998). Le déficit en acides aminés aromatiques entraîne l'arrêt de la synthèse des protéines et de la formation de certains composés phénoliques (Cole, 1985).

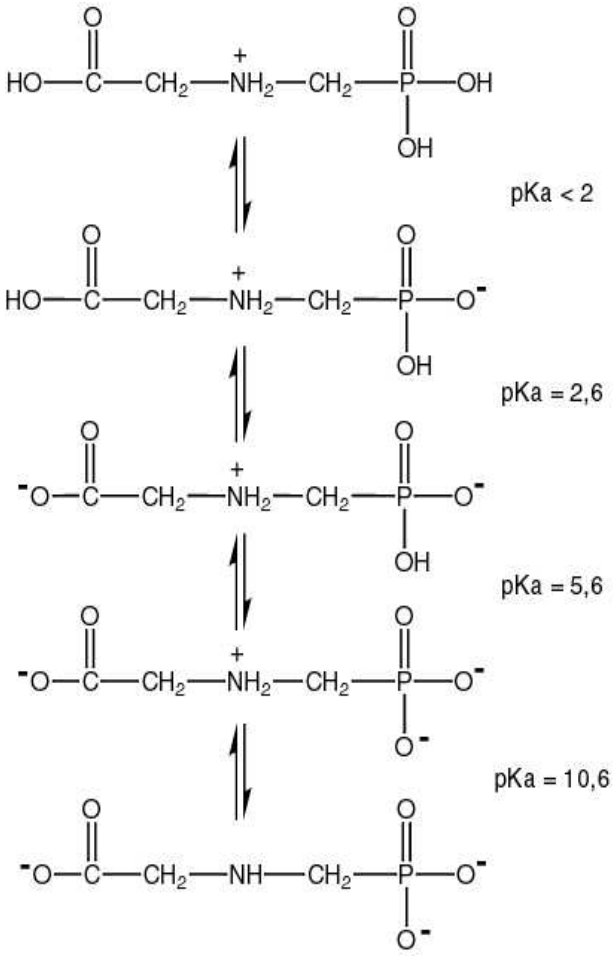


Figure 1.2 : Diagramme de dissociation du glyphosate (Sprankle *et al*., 1975b)

Le glyphosate est efficace sur la quasi-totalité des plantes annuelles ou vivaces (Franz, 1985 ; Tomlin, 1995 ; Roberts, 1998 ; Index phytosanitaire, 2004). Il est très utilisé en agriculture (techniques de culture sans labours, application en pré-émergence, destruction des intercultures, culture de plantes génétiquement modifiées résistantes), plantations, forêts, aménagement des espaces verts, viticulture, vergers, aquaculture, entretien des voiries (routes, voies ferrées) (Tomlin, 1995 ; Roberts, 1998 ; Giesy *et al*., 2000). Les doses agronomiques homologuées varient entre 0.34 et 1.2 kg ha^{-1} an^{-1} pour les espèces annuelles et entre 1.12 et 4.48 kg ha^{-1} an^{-1} pour les espèces pérennes (Carlisle & Trevors, 1988 ; ACTA, 2004). Reddy (2000) a observé que les mauvaises herbes sont détruites à 55 % avec 0.56 kg ha^{-1} et à 98 % avec 4.48 kg ha^{-1}.

L'utilisation de glyphosate en traitement de post-émergence permet une plus grande flexibilité des dates d'application par rapport aux programmes de désherbage classiques (Jonhson *et al*., 2000). En outre, l'utilisation de glyphosate permet de réduire les coûts en comparaison de l'utilisation d'herbicides classiques (Medlin & Shaw 2000 ; Payne & Oliver, 2000). Cependant, un traitement de glyphosate combiné à ces herbicides donne de meilleurs résultats (Payne & Oliver, 2000).

2. Caractéristiques physico-chimiques

La molécule de glyphosate [*N*-(phosphonométhyl)glycine] (Figures 1.2 & 1.3) est une chaîne non plane en zigzag (Knuuttila & Knuuttila, 1985), qui possède un groupement amine, un groupement acide phosphonique et un groupement acide carboxylique.

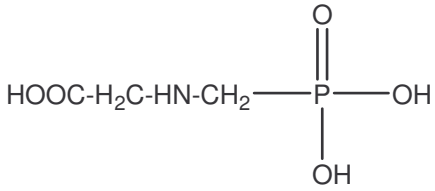


Figure 1.3 : Formule semi-développée du glyphosate

Le glyphosate est amphotère et possède plusieurs constantes d'ionisation (Tableau 1.4, Figure 1.2). Ainsi, il peut être porteur d'une charge positive, être globalement neutre ou être porteur de une ou plusieurs charges négatives.

Tableau 1.4 : Constantes d'ionisation du glyphosate : Synthèse des résultats issus de la littérature

Auteurs	pKa			
Sprankle *et al*. (1975b)	<2	2.6	5.6	10.6
Wauchope (1976)	2.32 ± 0.03	5.86 ± 0.02		10.86 ± 0.03
Lundager Madsen *et al*. (1978)	2.27 ± 0.02	5.580 ± 0.004		10.25 ± 0.02
Motekaitis & Martell (1985)	2.229 ± 0.004	5.460 ± 0.004		10.142 ± 0.004

Tableau 1.5 : Constantes de complexation du glyphosate et géométrie des complexes : Synthèse des données issues de la littérature

Cation	Constantes de complexation				Géométrie des complexes (Subramaniam & Hoggard, 1988)	Références
M	ML	MHL	MLOH	ML2		
Al^{3+}	13.70	16.18	-	22.05		(1)
Fe^{3+}	16.09	17.63	10.31	23.00	Octaèdre	(1)
La^{3+}	6.7	13.6	-	10.1		(1)
Ca^{2+}	3.25	11.48	-	5.87	Octaèdre	(1)
	3.25	-	2.8	-	Plan	(2)
Cd^{2+}	7.29	12.64	- 3.46	10.91		(1)
Co^{2+}	7.23	12.59	-	11.12		(1)
Cu^{2+}	11.93	15.85	2.06	16.02	Plan	(1)
	11.92	4.05	-	-		(2)
	-	4.24	-	-		(3)
Fe^{2+}	6.87	12.79	-	11.18		(1)
Mg^{2+}	3.31	12.12	-	5.47	Octaèdre	(1)
	3.25	-	2.8	-	Plan	(2)
Mn^{2+}	5.47	12.30	-	7.80		(1)
	5.53	6.92	4.30	-		(2)
Ni^{2+}	8.10	13.36	-	12.25	Octaèdre	(1)
Zn^{2+}	8.74	7.99	- 0.99	11.69		(1)
	8.4	-	-	-		(2)

(1) Motekaitis & Martell (1985), (2) Lundager Madsen *et al*. (1978), (3) Glass (1984)

La structure amphotère du glyphosate lui confère d'importantes propriétés de complexation avec des ions métalliques (Madsen *et al*., 1978 ; Glass, 1984 ; Motekaitis & Martell, 1985 ; Subramaniam & Hoggard, 1988 ; McBride & Kung, 1989 ; McBride, 1991 ; Morillo *et al.*, 1997 ; Maqueda *et al*., 1998 ; Morillo *et al*., 2000). Cette complexation est due à des liaisons de coordination au travers de l'azote du groupe amine et des atomes d'oxygène des groupes carboxylique et phosphonique. La structure des complexes varie en fonction du pH : en milieu acide le complexe MHL (M : Métal, H : Proton, L : Ligand - glyphosate) apparaît d'abord, suivi des complexes ML, MLOH et ML_2 à pH alcalins ; les complexes neutres étant très insolubles (Subramaniam & Hoggard, 1988 ; McBride & Kung, 1991). Des chélates 1:1 et 2:1 peuvent se former, ces derniers ayant une plus grande stabilité (Lundager Madsen *et al*., 1978 ; Glass, 1984 ; Motekaitis & Martell, 1985 ; Subramaniam & Hoggard, 1988 ; McBride & Kung, 1989 ; McBride, 1991). Les complexes les plus stables sont formés avec les ions Fe^{3+} et Al^{3+} (Tableau 1.5) (Motekaitis & Martell, 1985 ; Subramaniam & Hoggard, 1988). La stabilité du complexe Fe(III)-glyphosate est due au groupement acide phosphonique (McBride & Kung, 1989). Le complexe Al(III)-glyphosate est moins stable et ne subsiste pas dans des conditions de pH > 4 (Motekaitis & Martell, 1985). Une étude en UV et IR menée par Glass (1984) a montré que le glyphosate avait aussi d'importantes propriétés de complexation avec les cations divalents bien que les constantes de complexation soient plus faibles (Motekaitis & Martell, 1985). Le complexe le plus stable est formé avec le cuivre et les complexes les moins stables avec le calcium et le magnésium (Tableau 1.5) (Madsen *et al.*, 1978 ; Motekaitis & Martell, 1985).

3. Comportement du glyphosate dans les sols

3.1. Rétention

Le glyphosate est généralement fortement et rapidement adsorbé dans les sols, donc peu mobile (Sprankle *et al.*, 1975a&b ; Hance, 1976 ; Rueppel *et al*., 1977 ; Nomura & Hilton, 1977 ; Hensley *et al*., 1978 ; Carlisle & Trevors, 1987 ; Beltran *et al*., 1998 ; Grunewald *et al*., 2000).

Dans certains cas néanmoins, notamment les sols sableux ou calcaires, l'adsorption est plus modérée (Sprankle *et al*., 1975a ; Nomura & Hilton, 1977 ; Eberbach & Douglas, 1983 ; Piccolo *et al*., 1994).

Tableau 1.6 : Kf, nf, Kd et Koc du glyphosate : Synthèse des données issues de la littérature

Auteurs	Adsorbant Sol (pH, en % : Carbone organique, Argile, Limon, Sable)	Kf	nf	Kd (L kg $^{-1}$)	Koc (L kg $^{-1}$)
Hance	(6.2 3.45 22.6 33.4 44.0)	377	-	-	-
(1976)	(5.1 4.10 16.0 16.0 68.6)	125	-	-	-
	(6.2 3.69 32.6 33.4 34.0)	120	-	-	-
	(5.2 36.5 10.0 10.0 7.0)	110	-	-	-
	(6.3 12.0 6.6 15.9 45.5)	83	-	-	-
	(7.4 11.7 28.6 24.4 23.0)	51	-	-	-
	(7.0 1.64 16.0 18.0 66.0)	50	-	-	-
	(8.0 1.54 34.6 23.4 42.0)	22	-	-	-
	(6.7 1.76 23.6 40.4 36.0)	18	-	-	-
McConnell &	Al^{3+}-Montmorillonite	1155.6	0.595	-	-
Hossner	Ca^{2+}-Montmorillonite	112.8	0.857	-	-
(1985)	Na^{+}-Montmorillonite	100.7	0.852	-	-
	Al^{3+}-Nontronite	1621.1	0.442	-	-
	Ca^{2+}-Nontronite pH=4.5	236.8	0.813	-	-
	Na^{+}-Nontronite	95.6	0.949	-	-
	Kaolinite (PZC = 3.7)	519.3	0.607	-	-
	Hématite (PZC = 7.9)	946.3	0.509	-	-
	Goethite (PZC = 8.4)	1825.6	0.574	-	-
Glass	(7.5 1.56 52.6 37.5 9.9)	76	0.67	-	-
(1987)	(5.8 1.64 17.0 55.0 28.0)	56	0.51	-	-
	(5.6 1.24 7.1 17.0 75.9)	33	0.46	-	-
	Montmorillonite	138	0.75	-	-
	Illite	115	0.59	-	-
	Kaolinite	8	1.08	-	-
Nicholls & Evans	Silty clay	-	-	15 - 520*	-
(1991)	Sandy loam	-	-	15 - 450*	-
Piccolo *et al.*	(8.0 0.00 22.6 64.1 13.4)	13.79	0.77	-	-
(1994)	(5.8 3.73 17.0 36.8 46.3)	40.64	0.77	-	-
	(4.6 9.23 6.0 12.6 81.5)	51.14	0.58	-	-
	(8.3 0.45 16.0 82.4 1.7)	152.85	0.44	-	-
Gerritse *et al.*	(6.25 0.9 - - -)	-	-	-	3400 ± 300
(1996)	(6.65 0.1 - - -)	-	-	-	$5\ 10^{6}$
	(4.32 3 - - -)	-	-	-	8.5 ± 1
	(4.2 0.3 - - -)	-	-	-	160 ± 7
	(4.05 0.35 - - -)	-	-	-	180 ± 5
Piccolo *et al.*	Substance humique 51.6 % C	454	0.55	-	-
(1996)	Substance humique 50.5 % C	179	0.54	-	-
	Substance humique 62.9 % C	98	0.51	-	-
	Substance humique 64.2 % C	7	0.97	-	-
Beltran *et al.*	(6.65 0.1 - - -)	-	-	880	-
(1998)	(4.20 0.3 - - -)	-	-	0.4	-
De Jonge &	(- 1.7 15 17 65)	0.6 – 294 **	0.049 - 1.027	-	-
De Jonge (1999)				-	-
De Jonge *et al.*	(3.8 1.06 4.2 6.2 89.6)	79.4***	0.675	-	-
(2001)	(5.2 1.33 4.2 6.2 89.6)	154.0***	0.616	-	-
	(6.4 1.23 10.8 18.2 71.0)	106.4***	0.709	-	-
	(6.2 1.28 10.8 18.2 71.0)	214.7***	0.559	-	-
Mamy	(8.4 1.86 8.8 6.8 1.1)	36.0 ± 0.1	0.82 ± 0.00	33.5 ± 1.0	1800 ± 55
(2001)	(8.3 1.35 37.6 26.2 12.6)	49.4 ± 0.6	0.84 ± 0.02	49.1 ± 2.1	3633 ± 159
	(6.3 1.0 27.4 32.9 39.5)	436.9 ± 68.5	0.95 ± 0.06	472.9 ± 19.7	46922 ± 1960

* Kd =15 à pH = 11, Kd = 520 à pH = 4.5, Kd = 450 à pH = 4

** Valeurs de Kf en fonction de la nature du solvant de la solution de glyphosate

*** Equation de Freundlich modifiée

L'adsorption du glyphosate dans les sols dépend fortement du pH, et, dans le cas général, l'adsorption augmente lorsque le pH diminue (Sprankle *et al.,* 1975a&b ; Nomura & Hilton, 1977 ; McConell & Hossner, 1985 ; Nicholls & Evans, 1991 ; Morillo *et al*., 1997 ; De Jonge & De Jonge, 1999). Pour des pH fortement alcalins (> 11.5), le glyphosate est chargé négativement de même que les surfaces des minéraux argileux, des oxydes et de la matière organique, donc l'adsorption diminue.

Le glyphosate est lié aux constituants du sol par son groupement phosphonique (Sprankle *et al*., 1975a&b ; Nomura & Hilton, 1977), et il en résulte des interactions spécifiques avec l'apparition de compétition avec le phosphate pour les sites d'adsorption (Sprankle *et al.,* 1975a&b ; Hance, 1976 ; De Jonge & De Jonge, 1999 ; De Jonge *et al.,* 2001). Gimsing & Borggaard (2001) ont montré que sur la goethite, le phosphate pouvait même exclure le glyphosate de ses sites de sorption.

Le tableau 1.6 résume les valeurs des coefficients d'adsorption Kf, Kd et Koc du glyphosate issues de la littérature.

3.1.1 Adsorption sur les argiles

L'adsorption du glyphosate sur les minéraux argileux dépend de la nature de l'argile (Tableau 1.7) (Sprankle *et al.,* 1975b ; Glass, 1987 ; McConnell & Hossner, 1985 ; Miles & Moye, 1988). En général, l'adsorption augmente dans le sens bentonite < kaolinite - illite < montmorillonite < nontronite avec une divergence des résultats quant à l'ordre d'adsorption entre l'illite et la kaolinite qui provient peut être de la différence de pureté entre les deux échantillons de kaolinite (Glass, 1987). De plus, l'adsorption sur ces argiles dépend aussi de la nature du cation compensateur. Par exemple, la montmorillonite adsorbe plus de glyphosate que la nontronite lorsque le cation compensateur est l'aluminium (III) (McConnell & Hossner, 1985).

Tableau 1.7 : Evolution de l'adsorption du glyphosate en fonction de la nature de l'argile : Synthèse des résultats issus de la littérature

Auteurs	Adsorption
Sprankle *et al.* (1975b)	Bentonite < Illite < Kaolinite
McConnell & Hossner (1985)	Kaolinite < Montmorillonite < Nontronite
Glass (1987)	Kaolinite < Illite < Montmorillonite

Glass (1987), Gerritse *et al.* (1996) et Beltran *et al*. (1998) ont montré que l'adsorption du glyphosate augmente fortement avec le contenu en argile des sols. A l'inverse, Morillo *et al.* (2000) n'ont pas trouvé de corrélation. L'adsorption du glyphosate sur les argiles est fonction du cation échangeable. Ainsi, l'adsorption augmente dans le sens $Na^{+} < Mg^{2+} < Ca^{2+} < Zn^{2+} < Mn^{2+} < Fe^{3+} < Al^{3+}$ avec une diminution drastique de l'adsorption lorsque la charge du cation diminue (entre Fe^{3+}, Al^{3+} et Ca^{2+}ou Na^{+}) (Sprankle *et al*., 1975b; McConnell & Hossner, 1985 ; Glass, 1987). D'après Sprankle *et al*. (1975b), Hensley *et al*. (1978), Miles & Moye (1988) et Morillo *et al*. (2000), l'adsorption ne dépend pas de la capacité d'échange cationique des argiles, mais ce résultat est contredit par Glass (1987). Enfin, l'adsorption du glyphosate ne dépendrait pas de la surface spécifique des argiles (Miles & Moye, 1988).

Les mécanismes d'adsorption les plus probables font intervenir des interactions ioniques et la formation de complexes de surface par l'intermédiaire des cations échangeables à la surface des argiles. L'adsorption est donc maximale en présence de Fe^{3+} et Al^{3+} (McConnell & Hossner, 1985 ; Glass, 1987 ; Morillo *et al*., 1997 ; De Jonge *et al*., 2001). L'adsorption du glyphosate sur des montmorillonites non saturées est très faible, suggérant que celle-ci se produit sur la surface externe du minéral (sur le bord des argiles) par l'intermédiaire des groupes hydroxyles et non dans l'espace interfoliaire. Néanmoins, le glyphosate est capable d'extraire les cations de l'espace interfoliaire et de les maintenir en solution par la formation de complexes très stables (Morillo *et al*., 1997). Glass (1987) suggère au contraire que le glyphosate s'adsorbe dans l'espace interfoliaire puisque l'adsorption est supérieure sur les montmorillonites que sur les kaolinites. De même, Piccolo *et al.* (1994) ont observé une adsorption très importante du glyphosate dans des sols contenant beaucoup de vermiculites, ce qui indique que le glyphosate est capable de pénétrer dans l'espace interfoliaire et de former des complexes stables avec les cations polyvalents adsorbés sur les sites d'échange.

3.1.2. Adsorption sur les oxydes et hydroxydes

Les hydroxydes de fer et d'aluminium amorphes sont fréquemment associés aux argiles dans les sols et, souvent, celles-ci tiennent leurs propriétés d'adsorption de la présence des hydroxydes sur leurs surfaces (Calvet *et al.,* 1980 II). L'adsorption du glyphosate dans les sols est reliée au contenu en oxydes et hydroxydes métalliques et en particulier en oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium (amorphes et cristallisés) plutôt qu'au contenu en argile (Moshier & Penner, 1978 ; McConnell & Hossner, 1985 ; Piccolo *et al.,* 1994 ; Morillo *et al*.,

2000 ; De Jonge *et al*., 2001). L'adsorption du glyphosate peut augmenter exponentiellement avec les quantités d'oxydes de fer et d'aluminium (McConell & Hossner, 1985 ; Miles & Moye, 1988 ; Gerritse *et al*., 1996 ; Morillo *et al*., 2000 ; De Jonge *et al*., 2001). Néanmoins, Sprankle *et al.* (1975b) ont observé une adsorption du glyphosate plus faible sur les hydroxydes de fer et d'aluminium que sur la kaolinite ou l'illite.

La charge des oxydes de fer et d'aluminium varie avec le pH des sols. L'adsorption du glyphosate sera donc faible aux pH très acides ou très alcalins puisqu'ils porteront la même charge, et elle sera maximale pour des valeurs de pH intermédiaires (McConell & Hossner, 1985 ; Miles & Moye, 1988). La surface spécifique du minéral semble jouer un rôle important dans l'adsorption : l'adsorption est ainsi plus importante sur les goethites que sur les hématites, dont les surfaces spécifiques sont plus faibles (McConell & Hossner, 1985 ; Moshier & Penner, 1978).

Le mécanisme d'adsorption se fait par des liaisons ioniques entre les sites de surface chargés positivement et les groupements acides chargés négativement du glyphosate (McConell & Hossner, 1985).

3.1.3. Adsorption sur les constituants organiques des sols

La majeure partie des auteurs a montré que le glyphosate est fortement adsorbé sur la matière organique (parfois plus que sur les minéraux argileux), et que l'adsorption varie directement avec le contenu des sols en matière organique (Sprankle *et al*., 1975b ; Nomura & Hilton, 1977 ; Piccolo *et al*., 1996 ; Morillo *et al*., 2000). L'adsorption sur les substances humiques se fait par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes, et est d'autant plus importante que leurs masses moléculaires sont élevées et qu'elles contiennent peu de structures aromatiques (Piccolo *et al.,* 1996). Le glyphosate est aussi très fortement adsorbé sur les acides fulviques (Maqueda *et al.,* 1998).

Cependant, d'après Hensley *et al.* (1978), la présence de matières organiques dans les sols a peu d'influence sur l'adsorption du glyphosate ; De Jonge *et al*. (2001) n'ont ainsi pas trouvé de corrélation statistiquement significative entre le contenu des sols en carbone organique et l'adsorption du glyphosate. Gerritse *et al*. (1996) ont observé une diminution de l'adsorption du glyphosate lorsque le contenu en carbone organique augmente (à contenus en Fe et Al constants). La nature du cation saturant à la surface de la matière organique joue un rôle important dans l'adsorption du glyphosate : elle augmente dans le sens $Na^{+} = Mg^{2+} < Zn^{2+} < Ca^{2+} < Mn^{2+} = Fe^{3+} = Al^{3+}$ (Sprankle *et al*., 1975b).

3.2. Dégradation

La dégradation d'un herbicide dans l'environnement est due à trois processus majeurs : la dégradation photochimique, la dégradation chimique (oxydation, hydrolyse…) et la dégradation biologique par les microorganismes (Torstensson, 1985). Une faible dégradation chimique du glyphosate a été mise en évidence par Sprankle *et al*. (1975b). Torstensson & Aamisepp (1977) ont également observé une diminution de la toxicité du glyphosate avec le temps dans des sols stérilisés, qui peut être attribuée à la dégradation chimique. A l'inverse, Rueppel *et al*. (1977) n'ont pas observé de dégradation du glyphosate dans des sols stérilisés et en ont conclu que la dégradation chimique n'est pas la voie principale de dégradation de ce composé. De plus, ils ont montré que la photodégradation du glyphosate est très faible.

La dissipation du glyphosate dans les sols est due en grande partie à la dégradation biologique (Sprankle *et al*., 1975a&b ; Rueppel *et al.,* 1977 ; Torstensson & Aamisepp, 1977 ; Moshier & Penner, 1978 ; Carlisle & Trevors, 1988 ; Forlani *et al*., 1999 ; Giesy *et al*., 2000). La dégradation du glyphosate produit plusieurs métabolites (Figure 1.4), dont le principal est l'acide aminométhylphosphonique (AMPA) (Rueppel *et al.,* 1977 ; Knuuttila & Knuuttila, 1985 ; Torstensson, 1985 ; Roberts, 1995 ; Tomlin, 1998 ; Giesy *et al*., 2000). La dégradation de l'AMPA est essentiellement microbienne et se produit indifféremment en conditions aérobies et anaérobies (Rueppel *et al*., 1977). Elle est plus lente que celle du glyphosate et l'AMPA peut persister dans les sols un an après l'application de glyphosate (Rueppel *et al.*, 1977 ; Heinonen-Tanski *et al.,* 1985 ; Grunewald *et al*., 2000). La figure 1.4 présente les voies de dégradation du glyphosate les plus fréquemment observées dans les sols.

Le stade ultime de la dégradation est la minéralisation en CO_2. Dans la plupart des études réalisées, le glyphosate est rapidement et fortement minéralisé (Tableau 1.8) (Sprankle *et al.,* 1975b ; Rueppel *et al*., 1977 ; Moshier & Penner, 1978 ; Roslycky, 1982 ; Smith & Aubin, 1993 ; Robertson & Alexander, 1994 ; Von Wiren-Lehr *et al*., 1997). Cependant, dans certains sols, il est minéralisé (ou dégradé) à des taux beaucoup plus faibles (Nomura & Hilton, 1977 ; Mamy, 2001). Heinonen-Tanski *et al*. (1985) ont ainsi détecté des résidus non négligeables de glyphosate (0.4 mg kg^{-1}) dans un sol sableux un an après application.

La minéralisation du glyphosate dans les sols débute rapidement indiquant qu'il n'y pas de phase d'adaptation des microorganismes et qu'une grande partie de la population microbienne est capable de le dégrader (Sprankle *et al*., 1975b ; Rueppel *et al*., 1977 ; Von Wiren-Lehr *et al.*, 1997 ; Forlani *et al*., 1999). La majeure partie des auteurs admet que le

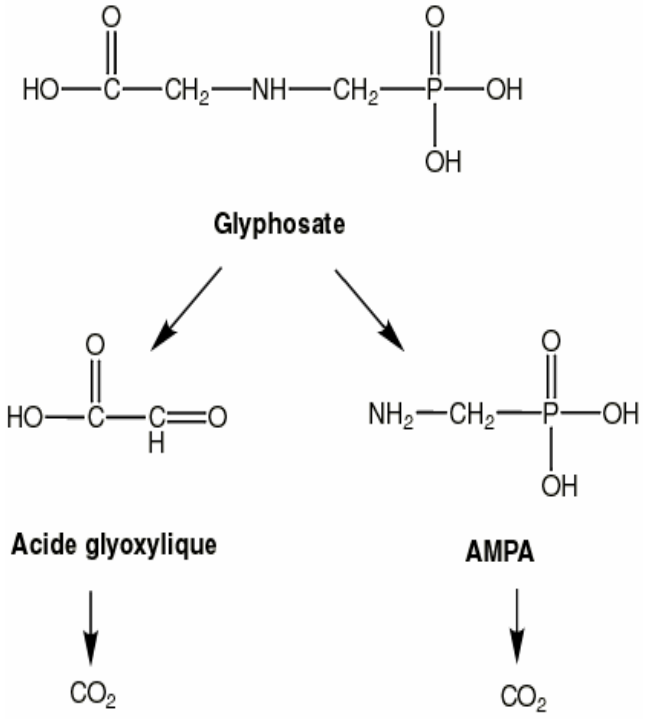


Figure 1.4 : Voies de dégradation du glyphosate dans les sols (D'après Roberts, 1998)

glyphosate est dégradé par « co-métabolisme » (Sprankle *et al*., 1975b ; Torstensson & Aamisepp, 1977 ; Torstensson, 1985 ; Forlani *et al*., 1999). Néanmoins, Robertson & Alexander (1994) ont observé une légère augmentation des populations de microorganismes capables de dégrader le glyphosate lors des applications répétées, ce qui a conduit à ces auteurs à conclure sur la possibilité des voies de dégradation par « métabolisme ».

Les procaryotes seraient responsables de la première étape de dégradation (Forlani *et al*., 1999). Certaines bactéries sont capables d'utiliser le glyphosate comme seule source de phosphore même sans y avoir été préalablement exposées (*Arthrobacter atrocyaneus* ATCC 13752), et le métabolisent en AMPA qui est ensuite minéralisé en CO_2 (Pipke & Amrhein, 1988). D'autres bactéries (*Pseudomonas* PG 2982) dégradent le glyphosate en sarcosine puis en glycine par un clivage de la liaison carbone-phosphore (Kishore & Jacob, 1987 ; Dick & Quinn, 1995). La présence de phosphate inorganique dans les sols inhibe la dégradation du glyphosate par les bactéries *Arthrobacter* et par les *Pseudomonas* (Kishore & Jacob, 1987 ; Pipke & Amrhein,1988).

Tableau 1.8 : Quantités de glyphosate minéralisé et DT50 : Synthèse des résultats issus de la littérature

Auteurs	Sol (pH, en % : matière organique ou *carbone organique*, argile, limon, sable)						Température (°C)	Glyphosate minéralisé (%)	(Jour)	DT50 (jours)
Sprankle *et al.* (1975b)	Argilo-sablo-limoneux	(5.7	2.7	-	-	-)	23-27	45.5	28	-
	Sablo-limoneux	(-	-	-	-	-)	23-27	17.4	28	-
	Argilo-limoneux	(7.4	3.8	-	-	-)	23-27	13	28	-
Nomura & Hilton (1977)	Vertisol	(6.9	2.10	-	-	-)	?	66	60	18
	Oxisol	(7.0	3.07	-	-	-)	?	58	60	43
	Oxisol	(6.1	4.88	-	-	-)	?	35	60	-
	Inceptisol	(5.7	9.48	-	-	-)	?	1.21	60	11.2 ans*
	Inceptisol	(5.5	9.71	-	-	-)	?	0.79	60	22.8 ans*
Rueppel *et al.* (1977)	Sablo-limoneux	(6.5	1.0	0.6	82.3	6.0)	30	46.8	28	3
	Limono-argileux	(7.0	6.0	36.8	55.4	2.0)	30	45	28	25
	Sablo-limoneux	(6.5	1.1	2.3	11.1	86.6)	30	54	28	-
	Sablo-limoneux	(5.7	1.0	2.3	11.0	86.0)	30	7	84	130*
Moshier & Penner (1978)	Sablo-limoneux	(5.6	3.7	-	-	-)	25	9.5	32	-
	Limono-sableux	(4.4	1.2	-	-	-)	25	3.0	32	-
	Limono-sableux	(6.6	3.8	-	-	-)	25	40.0	32	-
Smith & Aubin (1993)	Argileux	(-	-	-	-	-)	20	75 ± 2	90	<40 ± 2
	Argileux	(-	-	-	-	-)	20	75 ± 1	90	<30 ± 2
	Limono-sableux	(-	-	-	-	-)	20	68 ± 1	90	<37 ± 2
Robertson & Alexander (1994)	Sablo-limoneux	(7.2	7.7	-	-	-)	28	50	10	-
Von Wiren-Lehr *et al.* (1997)		(6.7	*1.40*	17	44	39)	22	50.7	26	-
		(5.6	*1.17*	16	34	50)	22	34.7	26	-
		(6.0	*1.73*	18	38	44)	22	48.9	26	-
		(6.1	*1.71*	13	36	51)	22	39.5	26	-
Eberbach (1998)		(7.3	*6.7*	6.4	1.1	-)	25		-	6 - 338**
		(8.4	*11.3*	46.6	14.5	-)	25		-	9 - 432**
		(8.4	*15.6*	16.8	2.6	-)	25		-	9 - 222**
		(5.3	*13.1*	21.4	11.8	-)	25		-	6 - 835**
Grunewald *et al.* (2001)		(6.1	2.5	4.5	23.4	72.1)	Champ		-	17
		(6.3	2.4	11.6	39.2	49.2)	Champ		-	11
Mamy (2001)	Calcaire	(8.4	3.21	8.8	6.8	1.1)	28	55	42	2.5
	Argilo-calcaire	(8.3	2.33	37.6	26.2	12.6)	28	60	42	5
	Sablo-limoneux	(6.3	1.73	27.4	32.9	39.5)	28	30	42	43

- : Pas de données

* : Valeurs extrapolées

** : DT50 du glyphosate en phase labile - non labile

La minéralisation du glyphosate peut se produire indifféremment en conditions aérobies ou anaérobies (Rueppel *et al.,* 1977), mais est maximale à pH neutre en présence d'oxygène (Forlani *et al*., 1999). Elle se déroule en deux phases, sans période initiale de latence : une phase avec un taux de minéralisation élevé correspondant à la dégradation du glyphosate sous forme « labile », suivie d'une phase avec un taux de minéralisation plus lent correspondant à la dégradation du glyphosate sous forme « labile » et « non labile » (Sprankle *et al*., 1975b ; Nomura & Hilton, 1977 ; Rueppel *et al*., 1977 ; Torstensson & Aamisepp, 1977 ; Von Wiren-Lehr *et al*., 1997 ; Eberbach, 1998). A basse température, le taux de minéralisation est constant suggérant que le glyphosate est minéralisé simultanément des phases labiles et non labiles (Eberbach, 1998).

La dégradation du glyphosate dépend fortement de l'intensité de l'adsorption : plus le glyphosate est adsorbé, et moins il est dégradé (Sprankle *et al*., 1975a ; Eberbach, 1998 ; Mamy, 2001). Ainsi, la présence de phosphate, diminuant l'adsorption du glyphosate, augmente sa dégradation et inversement, la présence de Fe^{3+} ou de Al^{3+} la diminue de façon drastique. Le manganèse (Mn^{2+}) stimule la minéralisation du glyphosate probablement parce qu'il en est un cofacteur (Moshier & Penner, 1978).

Le tableau 1.8 donne des exemples de valeurs de DT50 (durée de demi-vie de dégradation) et de quantités de glyphosate minéralisées issues de la littérature. L'ensemble des résultats consignés dans ce tableau met en valeur la grande variabilité du comportement du glyphosate dans les sols, dans lesquels il peut être peu persistant ou au contraire très persistant.

4. Impacts du glyphosate sur la microflore et sur les processus microbiens (minéralisation, nitrification)

Les résultats que l'on trouve dans la littérature concernant l'impact du glyphosate sur la taille de la biomasse du sol sont très contrastés. L'application de glyphosate peut entraîner une augmentation de la taille des populations de microorganismes (champignons, bactéries) présents dans le sol (Roslycky, 1982 ; Rueppel *et al*., 1977), n'avoir au contraire aucun effet sur le nombre de ces microorganismes (Heinonen-Tanski *et al*., 1985 ; Olson & Lindwall, 1991 ; Haney *et al*., 2000), voire provoquer une diminution des populations (Faizah *et al*., 1980 ; Grossbard, 1985 ; Chakravarty & Chaterpaul, 1990). A des doses élevées (>1000

mg kg^{-1}), le taux de dégradation du glyphosate décroît fortement et il devient toxique pour les champignons et les bactéries. Les actinomycètes semblent plus résistants (Roslycky, 1982).

Les données de la littérature concernant l'impact du glyphosate sur l'activité de la microflore sont aussi très contrastées. Veiga *et al*. (2001) et Haney *et al*. (2000) ont montré que l'activité microbienne (estimée en tant que capacité à dégrader l'herbicide) est stimulée en présence de grandes quantités de glyphosate, alors que Wardle & Parkinson (1992) ont observé qu'il peut réduire l'activité de la biomasse microbienne, de façon transitoire, dans les premiers jours après application. Carlisle & Trevors (1986) ont montré que le glyphosate stimule la respiration microbienne ; Wardle & Parkinson (1991) que la respiration basale du sol n'est pas affectée et Roslycky (1982) que la respiration des microorganismes est fortement diminuée même à faible concentration. Cela se traduit par un retard dans le prélèvement d'oxygène de deux jours à plus de vingt huit jours. Marsh *et al.* (1977) ont observé que, selon le type de sol, le glyphosate peut n'avoir aucun effet sur l'évolution du CO_2 total ou entraîner une augmentation suivie d'une inhibition importante. Heinonen-Tanski *et al*. (1985) ont montré que le glyphosate stimule la nitrification ; Marsh *et al*. (1977) et Olson & Lindwall (1991) qu'il n'a aucun effet même à des doses dix fois supérieures aux doses usuelles, et Carlisle & Trevors (1988) et Giesy *et al*. (2000) qu'il a un effet inhibiteur important. Les minéralisations du carbone et de l'azote sont stimulées par le glyphosate (Marsh *et al*., 1977 ; Haney *et al.,* 2000) et à des doses dix fois supérieures aux doses usuelles, la minéralisation du carbone n'est pas affectée (Olson & Lindwall, 1991).

Hart & Brookes (1996) ont étudié l'effet de l'application de glyphosate au champ pendant douze ans. L'apport de glyphosate augmente la biomasse carbonée mais, en revanche, il y a une baisse de la minéralisation de la matière organique. D'autre part, dans les parcelles traitées avec le glyphosate, le contenu des sols en $N\text{-}NO_3^-$ est de 18 % supérieur à celui des parcelles non traitées. Néanmoins, globalement, l'application de glyphosate à long terme n'a que très peu d'effet sur les variables microbiennes mesurées (minéralisation, biomasse…).

5. Transfert du glyphosate vers les eaux de surface et les eaux profondes

Dans la majeure partie des cas, la lixiviation du glyphosate reste limitée parce qu'il est très fortement adsorbé dans les sols et donc peu mobile (Sprankle *et al*., 1975b ; Rueppel *et al*., 1977 ; Grunewald *et al*., 2001). Des études menées sous des sols forestiers ont montré que le glyphosate n'est pas détecté à des profondeurs supérieures à 15 cm (Roy *et al*., 1989 ;

Newton *et al*., 1994). Cependant, Veiga *et al.* (2001) ont montré que le glyphosate pouvait avoir une mobilité verticale importante. Dans des sols sous forêts en Espagne, les concentrations en glyphosate dans la phase liquide peuvent atteindre 0.74 µg L^{-1} avec une moyenne de 0.14 µg L^{-1}, et celles de l'AMPA, 0.77 µg L^{-1} pour 0.11 µg L^{-1} en moyenne, les concentrations en glyphosate étant supérieures dans l'horizon de subsurface qu'en surface. Les risques de lixiviation augmentent fortement dans les sols où l'adsorption du glyphosate est faible (Piccolo *et al.,* 1994), ainsi que lorsque les doses apportées sont importantes (Sprankle *et al.,* 1975b).

Comme le glyphosate est appliqué en post-émergence des mauvaises herbes, une partie du produit appliqué est interceptée et la quantité qui atteint le sol est plus faible que dans le cas d'un herbicide pré-levée. De plus, l'utilisation des herbicides en post-levée diminue indirectement les risques de pertes par ruissellement puisque le sol est couvert par les mauvaises herbes (ou la culture) (Estes *et al*., 2001 ; Wauchope *et al*., 2001).

Les concentrations en glyphosate dans les eaux de ruissellement dépendent des doses appliquées et de la date à laquelle apparaît le ruissellement après le traitement. Le transport est fortement influencé par les précipitations (Flury, 1996 ; Grunewald *et al*., 2001).

6. Transfert du glyphosate vers l'atmosphère

La pression de vapeur du glyphosate est négligeable (Tomlin, 1995 ; Roberts,1998), par conséquent il n'est pas susceptible de se volatiliser directement à partir des surfaces traitées (Von Wiren-Lerh *et al.*, 1997).

Cependant, une partie du glyphosate appliqué dans les cultures peut être transférée dans l'atmosphère lors des traitements par vaporisation des gouttelettes entre la rampe d'application et le sol (Atkinson, 1985). Son potentiel de dispersion dépendra des conditions climatiques locales telles que la vitesse du vent, mais aussi du type d'équipement utilisé (Giesy *et al*., 2000).

7. Transfert du glyphosate vers les plantes

La majeure partie des résultats sur l'absorption du glyphosate par les plantes concerne l'absorption par les parties aériennes. Il y a relativement peu de résultats concernant l'absorption du glyphosate par les racines.

Lorsque le glyphosate est appliqué sur le feuillage des plantes, la translocation s'effectue rapidement (moins de 72 heures) par le phloème (Sprankle *et al*., 1975c ; Gougler & Geiger,1981 ; Satchivi *et al*., 2000 ; Sharma & Singh, 2001). L'efficacité du glyphosate est fortement diminuée lorsque des événements de pluie se produisent peu de temps après l'application (Sprankle *et al*., 1975c ; Bariuan *et al*., 1999 ; Cessna *et al*., 2000 ; Reddy, 2000). Elle dépend de la température : elle est maximale pour des températures comprises entre 22 et 35°C selon le type de mauvaise herbe (Reddy, 2000 ; Sharma & Singh, 2001), et de l'humidité : elle est maximale à 95 % d'humidité (Sharma & Singh, 2001). L'absorption ne dépend pas du pH de la solution mais de sa concentration (Gougler & Geiger, 1981).

Des études menées sur des cultures de colza où le glyphosate est appliqué en traitement de pré-récolte, ont montré que la quantité de résidus de glyphosate dans la plante dépend de son stade de développement au moment de l'application du produit. Les résidus sont plus faibles quand le glyphosate est appliqué au stade le plus tardif du développement de la plante, et les plus élevés quand il a été appliqué aux stades précoces. L'importance des résidus augmente aussi avec la dose (Cessna *et al*., 2000). Sur plusieurs échantillons de blé, Granby & Vahl (2001) ont retrouvé des résidus de glyphosate dans plus de 60 % d'entre eux. Au maximum, il y a 1.62 mg kg^{-1} blé et 1.25 mg kg^{-1} orge.

En faisant pousser des plantes sur des sols contenant du glyphosate, Sprankle *et al.* (1975a&b) ont observé que relativement peu de glyphosate était absorbé par les racines. En revanche, le glyphosate est rapidement absorbé par du blé placé en solution nutritive. Par conséquent, les plantes sont capables de prélever le glyphosate par les racines et la faible activité du glyphosate dans les sols n'est pas due à l'incapacité des plantes à le prélever par la racine mais plutôt à une faible disponibilité du glyphosate en raison de sa forte adsorption sur le sol. Ainsi, Sprankle *et al*. (1975a&b) ont observé une réduction du poids frais des plantes qui ont poussé sur des sols où le glyphosate est faiblement adsorbé. Néanmoins, Hance (1976) a montré, en cultivant des plantes en solution, qu'il faut appliquer une forte quantité de glyphosate sur les racines de la plante pour qu'elle soit atteinte. Le glyphosate est donc relativement peu toxique quand il est appliqué sur les racines.

Résumé

Les caractéristiques physico-chimiques de la molécule de glyphosate lui confèrent un comportement particulier dans l'environnement. Le glyphosate est fortement adsorbé dans les sols, il y est dégradé par les microorganismes, et peut être plus ou moins persistant. Par conséquent, si le glyphosate est appliqué sur des sols où il n'est pas suffisamment adsorbé ni dégradé, il peut être mobile, avec des risques de lixiviation et de pollution des eaux. Des résultats de monitoring et de surveillance de la qualité des eaux confirment la présence de plus en plus importante du glyphosate et de son principale métabolite, l'AMPA (IFEN, 2004 ; *www.h2o.net*).

De nombreuses incertitudes subsistent concernant l'impact du glyphosate sur la microflore des sols, ou bien encore sur les quantités de glyphosate que seraient capables de prélever des plantes poussant sur des sols contenant des résidus importants de glyphosate. Il n'y a aussi que très peu de données concernant les effets à long terme de traitements répétés de glyphosate (accumulation, relargage…). Concernant les phénomènes de transport, peu d'informations sont disponibles sur l'importance réelle du transport particulaire du glyphosate adsorbé à des particules, tant dans l'eau (érosion, lessivage) que dans l'air (érosion éolienne).

II. Trifluraline

1. Utilisation, mode d'action et identité chimique

La trifluraline est un herbicide sélectif du colza, coton, soja, carottes, betteraves sucrières, tournesols… qui est incorporé dans les sols en pré-émergence des mauvaises herbes (Tomlin, 1995 ; Roberts, 1998). Elle détruit les mauvaises herbes en interrompant la division cellulaire des graines en germination et en inhibant le développement des racines (Tomlin, 1995 ; Roberts, 1998 ; ACTA, 2004). Contrairement à ce qui est parfois affirmé, la germination n'est pas inhibée, mais la phase de croissance qui lui succède en raison d'une inhibition des mitoses. Le symptôme de toxicité classique, outre l'arrêt de la croissance végétale, est le gonflement des méristèmes. Les doses agronomiques sont généralement égales à 1200 g ha^{-1} et plusieurs produits à base de trifluraline sont commercialisés : Treflan EC, Olitref, Tri-4, Trigard…

La trifluraline [2,6-dinitro-*N,N*-dipropyl-4-(trifluorométhyl)benzènamine] (Figure 1.5) est une molécule non ionisée, très peu soluble dans l'eau, avec une pression de vapeur élevée. Son comportement dans l'environnement est étroitement lié à ces caractéristiques physico-chimiques (Tableau 1.2).

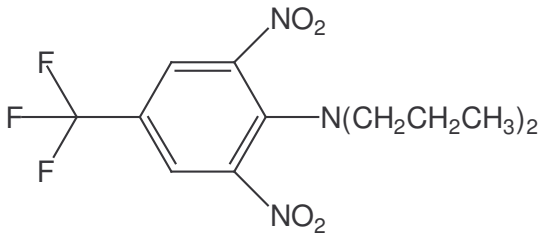


Figure 1.5 : Formule développée de la trifluraline

2. Comportement de la trifluraline dans les sols

2.1. Rétention

La trifluraline est fortement adsorbée dans les sols (Grover, 1974). La matière organique est le facteur clé de cette adsorption (Bardsley *et al*., 1968a ; Hollist & Foy, 1971 ; Lafleur *et al*., 1978 ; Grover *et al.,* 1979 ; Peter & Weber, 1985 ; Tavares & Rezende, 1998 ; Coquet & Barriuso, 2002). Sur les substrats inorganiques (argiles, sable), l'adsorption est en général moins importante (Hollist & Foy, 1971 ; Grover, 1974 ; Lafleur *et al*., 1978). D'autre part, la trifluraline n'est pas adsorbée dans l'espace interfoliaire des argiles (Hollist & Foy, 1971 ; Lafleur, 1979), et le pH ne semble jouer aucun rôle (Grover, 1974). Un autre facteur clé dans l'adsorption de la trifluraline est l'humidité des sols : plus elle est importante et plus l'adsorption de la trifluraline est faible (Hollist & Foy, 1971). En effet, dans les sols humides, l'hydratation des surfaces diminue l'accessibilité aux sites d'adsorption des composés hydrophobes comme la trifluraline (Swann & Behrens, 1972).

Généralement, la trifluraline est faiblement désorbée, notamment dans les sols qui contiennent beaucoup de matière organique (Grover, 1974 ; Tavares & Rezende, 1998 ; Mamy, 2001). Cependant, sur les argiles-montmorillonite, Grover (1974) a montré qu'après six désorptions à l'eau, 57 % de la trifluraline pouvaient être désorbés.

La trifluraline est une molécule volatile, fortement adsorbée dans les sols, d'autant que le contenu en matières organiques est important. Cette adsorption apparaît irréversible dans la plupart des cas, ce qui indique a priori une faible disponibilité de la molécule pour les plantes et les microorganismes, ainsi que pour l'entraînement en profondeur.

2.2. Dégradation

Les durées de demi-vie de dégradation (DT50) de la trifluraline dans les sols sont très variables selon les conditions de température et d'humidité (Tableau 1.2) (Parka & Tepe, 1969 ; Miller *et al*., 1975 ; Marsh & Davies, 1977 ; Zimdahl & Gwynn, 1977 ; Lafleur *et al*., 1978 ; Lafleur, 1980 ; Jolley & Jonhstone, 1994 ; Russo *et al*., 2001 ; Mamy, 2001 ; Laabs *et al*., 2002a). Des résidus non négligeables peuvent persister dans les sols après plusieurs mois (Probst *et al*., 1967 ; Savage, 1973 ; Menges & Tamez, 1974 ; Miller *et al*., 1975 ; Lafleur *et al*., 1978). La dégradation de la trifluraline se produit indifféremment en conditions aérobies ou anaérobies (Probst *et al.*, 1967). Elle augmente avec la température et l'humidité des sols (Zimdahl & Gwynn, 1977 ; Jolley & Jonhstone, 1994).

L'incorporation de la trifluraline dans l'horizon de surface est une pratique préconisée pour diminuer les pertes par volatilisation. Oliver & Frans (1968) ont effectivement montré que les résidus restant dans le sol sont moins importants lorsque la trifluraline n'est pas incorporée. Quand elle est incorporée, Miller *et al*. (1975) ont montré que 80 % de ces résidus restent confinés dans les 15 premiers cm du sol. Les voies de dégradation de la trifluraline sont essentiellement la photodégradation et la volatilisation et dans une moindre mesure la dégradation biologique (Savage & Barrentine, 1969 ; Messersmith *et al*., 1971). La minéralisation est très limitée : au maximum entre 1.5 et 5% des quantités de trifluraline apportées sont minéralisées après 30 ou 42 jours (Probst *et al*., 1967 ; Messersmith *et al*., 1971 ; Savage, 1973 ; Laabs *et al*., 2002a).

L'importante photodégradation de la trifluraline est mise en évidence par un changement de sa coloration (Wright & Warren, 1965). Des essais en laboratoire sur des grains de millet ont montré qu'elle perd son activité biologique après 4 à 6 heures d'exposition à la lumière (Wright & Warren, 1965 ; Messersmith *et al*., 1971). L'importance de la photodégradation, dont la première étape est la disparition du groupe propyle (Probst *et al*., 1967), dépend de l'intensité de la lumière, de l'épaisseur de la couche de trifluraline mais aussi de la surface du sol dont la rugosité altère l'efficacité des radiations incidentes (Wright & Warren, 1965).

La pression de vapeur de la trifluraline est très élevée (9.5 mPa) et par conséquent elle se volatilise facilement (Bardsley *et al*., 1968a&b ; Tomlin, 1995 ; Roberts, 1998). Des études menées sur trois sols différents en conditions contrôlées de laboratoire ont montré qu'entre 34 et 58 % de trifluraline sont volatilisés en 42 jours lorsqu'elle est appliquée en surface du sol (Mamy, 2001). La volatilisation augmente en fonction des doses appliquées (Bardsley *et al*, 1968b), de l'humidité et de la température en surface du sol (Bardsley *et al*, 1968b ; Ketershid *et al*., 1969 ; Hollist & Foy, 1971, Swann & Behrens, 1972 ; Hollingworth, 1980 ; Glotefelty *et al*., 1984 ; Savage & Barrentine, 1969), et diminue lorsque la profondeur d'incorporation augmente (Bardsley *et al*, 1968a&b; Savage & Barrentine, 1969).

La phytotoxicité des vapeurs de trifluraline a été étudiée sur deux espèces de millet et les résultats ont montré une réduction de la croissance des feuilles et des racines (Swann & Behrens, 1972). D'autre part, la présence de la trifluraline dans les couches supérieures du sol, plusieurs mois après le traitement, peut être due à la remontée de la trifluraline en phase vapeur (Menges & Tamez, 1974).

Après plusieurs applications annuelles successives de trifluraline, il n'y a pas d'accumulation dans le sol même lorsque les doses sont supérieures aux doses recommandées (Probst *et al*., 1967 ; Parka & Tepe, 1969 ; Savage, 1973 ; Miller *et al*., 1975).

3. Impacts de la trifluraline sur la microflore et les processus microbiens

Lors d'une étude en conditions contrôlées de laboratoire, Davies & Marsh (1977) ont observé une faible stimulation de la respiration globale du sol (dégagement de CO_2). Hang *et al.* (2001) ont montré que pour des concentrations en trifluraline inférieures à 5 µg g^{-1} de sol, les populations de bactéries et de champignons augmentent, mais qu'elles décroissent au-delà de ce seuil. De même, la diversité diminue avec l'augmentation des concentrations. Néanmoins, le temps d'apparition des colonies est plus court sur des milieux contenant de la trifluraline. Dans certains sols, la trifluraline entraîne une faible réduction temporaire de la nitrification (Davies & Marsh, 1977). D'autre part, la trifluraline inhibe l'activité nitrogénase des bactéries si elle est appliquée au moment de l'inoculation des bactéries.

Carter & Camper (1975) ont mis en évidence la transformation de la trifluraline en un produit de dégradation après isolation de souches de *Pseudomonas* ce qui peut être un indicateur d'une adaptation des microorganismes. Cette étude montre que certaines bactéries peuvent survivre en présence de trifluraline et s'adapter. Cependant, lorsque l'humidité des sols est faible et que les concentrations sont importantes, la trifluraline inhibe les populations

microbiennes ou la respiration des microorganismes capables de la métaboliser (Messersmith *et al*., 1971 ; Carter & Camper, 1975). Certains microorganismes sont capables d'utiliser la trifluraline comme seule source de carbone et d'azote pour leur croissance (Davies & Marsh, 1977). Néanmoins, Messersmith *et al*. (1971) et Savage (1973) ont montré que dans des sols traités avec de la trifluraline il n'y a pas d'augmentation de la dégradation ni des populations de microorganismes spécifiques capables de la dégrader.

Breazale & Camper (1970) ont d'autre part étudié l'effet des applications répétées de trifluraline sur les populations de bactéries et champignons. Les résultats montrent une diminution des tailles des populations de champignons (81 %) et bactéries (50 %) sauf dans le cas des actinomycètes dont les populations augmentent (89 %), probablement parce qu'elles sont capables de la métaboliser.

4. Transfert de la trifluraline vers les eaux de surface et les eaux profondes

Dans la littérature, les résultats concernant la mobilité de la trifluraline dans les sols sont très contrastés. Des expériences au champ, complétées par des études en laboratoire avec des colonnes de sol, ont montré que la trifluraline est peu mobile et qu'elle n'est pas lixiviée en dessous de 20 cm, le transport se faisant essentiellement sous forme particulaire (Lafleur *et al.*, 1973 ; Brown *et al*., 1995). D'autre part, Parka & Tepe (1969) suggèrent que la présence de trifluraline en profondeur serait due à un enfouissement à la suite des labours et non à la lixiviation. Laabs *et al.* (2002b) invoquent un transport possible lors des flux dans des circulations préférentielles dans le sol. Dans des lysimètres, la trifluraline a été détectée 4 à 6 heures après application et elle atteint 95 cm de profondeur (60 % de la quantité d'herbicide lixivié se produit dans les 30 premiers jours), probablement à cause de la pression de vapeur importante de la trifluraline qui conduit à une translocation verticale significative du pesticide dans la phase gazeuse du sol (Laabs *et al*., 2002b). Malterre *et al*. (1998) ont aussi montré que le potentiel de lixiviation de la trifluraline est faible : 0.06 % après un an. En revanche, il y a formation de produits de dégradation qui se retrouvent dans les lixiviats.

A l'inverse, d'autres études avec des essais en colonnes de sol ont établi que les risques de lixiviation de la trifluraline étaient loin d'être négligeables (Anderson *et al*., 1969). D'autre part, il y a une corrélation entre les concentrations des pesticides dans les percolats et l'indice GUS indiquant que la trifluraline est susceptible de polluer les nappes souterraines en raison de sa persistance (Laabs *et al*., 2002b).

Concernant le transport particulaire et/ou colloïdal, Laabs *et al.* (2002b) n'ont pas observé d'augmentation du co-transport dû à l'association avec la matière organique dissoute (MOD). En revanche, Russo *et al*. (2001) ont montré que la lixiviation et la dilution seraient plus significatives dans des sols sableux que dans des sols argileux, particulièrement en présence de MOD.

Concernant les pertes en trifluraline dans les eaux de ruissellement, Southwick *et al*. (1997) ont mesuré une perte de 0.14 % des quantités de trifluraline apportées dans des parcelles non drainées. Les faibles concentrations en trifluraline dans le ruissellement sont dues à la faible concentration en sédiments dans l'eau de ruissellement.

L'analyse des différents résultats montre que les risques de lixiviation de la trifluraline ne sont pas négligeables, particulièrement lors du transport particulaire. Cependant, des études complémentaires semblent nécessaires pour mieux définir les mécanismes qui sont responsables du transport.

5. Transfert de la trifluraline vers les plantes

Probst *et al*. (1967) ont montré que la trifluraline n'est pas incorporée dans les feuilles, graines ou fruits de nombreuses cultures hormis les carottes. Cependant, les racines des plantes, ayant poussé dans le sol contenant de la trifluraline, présentent des résidus. A l'intérieur de la plante, la trifluraline se répartit entre les lipides, glycosides, produits d'hydrolyse, protéines et fractions cellulaires.

La profondeur d'incorporation de la trifluraline est l'un des facteurs les plus importants qui détermine le degré des dommages sur les racines de coton et soja (Oliver & Frans, 1968). Ils sont particulièrement accentués lorsque la trifluraline est incorporée juste sous les graines des plantes. L'incorporation au-dessus des graines minimise les dommages.

Les plantes peuvent aussi être affectées par les vapeurs de trifluraline qui sont susceptibles d'entraîner d'importantes réductions de la croissance des racines et des feuilles, ces dernières étant beaucoup plus sensibles que les racines. La croissance peut être réduite de 40 % après 22 jours (Swann & Behrens, 1972).

Résumé

La trifluraline est l'herbicide le plus utilisé pour le désherbage des cultures de colza avec, par exemple, 80 à 90 % des surfaces en Lorraine et 70 % dans le Centre (*www.eau-rhin-meuse.fr*). La trifluraline est fortement adsorbée dans les sols, l'adsorption étant directement corrélée au contenu en matière organique. Les principaux processus de dissipation sont la photodégradation et la volatilisation, la dégradation biologique étant très faible. A la suite d'applications répétées, elle ne semble pas s'accumuler dans les sols. Les risques de lixiviation ne sont pas négligeables, bien que les résultats de la littérature se contredisent à ce sujet. L'influence du transport particulaire n'est pas non plus clairement élucidée. D'autre part, il n'y a pas de résultats précis quant à son impact sur la microflore.

III. Métazachlore

1. Utilisation, mode d'action et identité chimique

Le métazachlore est un herbicide sélectif du colza mais aussi du maïs, soja, canne à sucre, coton et tabac. Il est généralement appliqué en pré-émergence, mais peut aussi être utilisé en post-émergence précoce. Il est absorbé par les racines et inhibe l'émergence des plantes sensibles en freinant leur croissance par inhibition simultanée des mitoses et du grandissement cellulaire. La synthèse des protéines est un des premiers processus biochimiques à être inhibé. Il y a probablement aussi une inhibition de la synthèse des lipides et des cires épicuticulaires, avec modification de la perméabilité des membranes. La synthèse des anthocyanes et de la lignine est aussi diminuée (Scalla & Gauvrit, 1991 ; Tomlin, 1995 ; Roberts, 1998). Le principal produit commercialisé est le Butisan S (Tomlin, 1995 ; ACTA, 2004).

Le métazachlore [2-chloro-*N*-(2,6-diméthylephényle)-*N*-(pyrazol-1-ylméthyle)-acétamide] (Figure 1.6) est un herbicide de la famille de chloroacétamides.

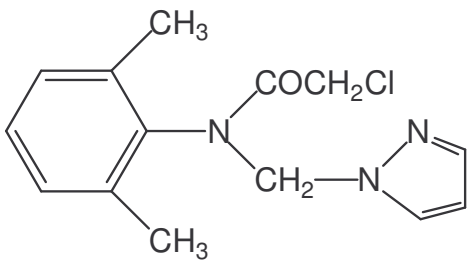


Figure 1.6 : Formule développée du métazachlore

Les caractéristiques physico-chimiques sont rassemblées dans le tableau 1.2. C'est une molécule non ionisée et assez soluble dans l'eau (Tomlin, 1995 ; Roberts, 1998).

2. Comportement du métazachlore dans les sols

Le métazachlore est faiblement adsorbé dans les sols (Allen & Walker, 1987 ; Beulke & Malkomes, 2001). Son adsorption diminue avec le contenu des sols en carbone organique.

Lors d'incubations en conditions stériles, 95 à 100 % du métazachlore sont détectés après un mois, indiquant que la dégradation est due essentiellement à l'activité microbienne (Rouchaud *et al*., 1992). La dégradation dans le sol fait surtout intervenir des bactéries (Allen & Walker, 1988). Elle est plus rapide dans les sols à texture légère (sols sableux à sablo-limoneux), lorsque l'activité microbienne est importante et lorsque l'adsorption reste limitée (Allen & Walker, 1987). Il ne semble pas y avoir de phénomène d'adaptation à la dégradation de la microflore du sol. Les durées de demi-vie de dégradation sont similaires que le sol ait été ou non déjà traité avec du métazachlore : 29.7 jours (non traité) et 35 jours (pré-traité) (Walker & Welch, 1991). Ces DT50 sont comparables aux valeurs obtenues en plein champ par Rouchaud *et al*. (1989, 1992) et Walker & Brown (1985), entre 19 et 82 jours. Au laboratoire, les demi-vies de dégradation du métazachlore varient entre 4.5 et 77 jours (Walker & Brown, 1985 ; Beulke & Malkomes, 2001).

Les quelques résultats existants dans la littérature montrent que, bien que l'adsorption du métazachlore dans les sols soit faible, sa mobilité y est limitée (Rouchaud *et al*., 1989 & 1992).

Enfin, le métazachlore inhibe l'activité de la microflore, mais le niveau d'impact dépend néanmoins des conditions environnementales (sol, température) (Beulke & Malkomes, 2001).

3. Transfert vers les plantes

Lors de l'utilisation à des doses agronomiques, Rouchaud *et al*. (1992) n'ont pas détecté de résidus de métazachlore dans les plantes au moment de la récolte, ni dans les grains ni dans d'autres parties comestibles. Il est néanmoins susceptible d'inhiber de façon significative la croissance des plantes (Elker & Stephenson, 1989).

IV. Métamitrone

1. Utilisation, mode d'action et identité chimique

La métamitrone est un herbicide utilisé en pré- ou post-émergence des mauvaises herbes par incorporation dans le sol. Elle est utilisée essentiellement dans les cultures de betteraves (rouges, sucrières, fourragères), et dans certaines cultures de fraisiers. Il s'agit d'un herbicide sélectif de ces cultures en raison de leur capacité à dégrader cette molécule (Gaillardon, 1991). Absorbée par les racines des plantes mais aussi par les feuilles, elle est ensuite transportée vers les chloroplastes où elle inhibe la photosynthèse (Tomlin, 1995 ; Roberts, 1998). Les principales préparations commerciales sont Goltix, Tornado SC, Stef-métron, Danaguan … (Tomlin, 1995 ; ACTA, 2004).

La métamitrone, [4-amino-4,5-dihydro-3-méthyle-6-phényle-1,2,4-triazine-5-one] (Figure 1.7), est une molécule de la famille des triazines. Les caractéristiques physico-chimiques sont rassemblées dans le tableau 1.2. La métamitrone est une molécule non ionisée, très soluble dans l'eau (Tomlin, 1995 ; Robert, 1998).

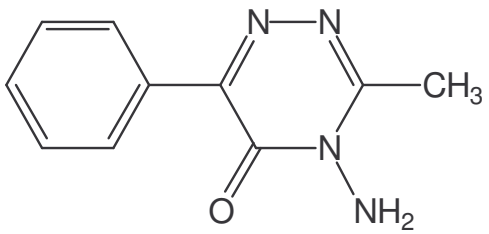


Figure 1.7 : Formule développée de la métamitrone

2. Comportement de la métamitrone dans les sols

2.1. Rétention

La métamitrone est faiblement adsorbée dans les sols : ses coefficients d'adsorption Kd varient entre 0.1 et 3.1 L kg^{-1}, avec des valeurs de Kf comprises entre 1.71 et 6.30 (Allen & Walker, 1987 ; Sanchez-Martin *et al*., 1995 ; Cox *et al*., 1996a ; Vink & Van der Zee, 1996 ; Vischetti *et al.,*1997 ; Madsen *et al.,* 2000). L'adsorption de la métamitrone est directement corrélée à la teneur en matière organique et en argile des sols (Cox *et al*., 1996a ; Madsen *et al.,* 2000 ; Coquet & Barriuso, 2002). L'adsorption de la métamitrone est aussi

corrélée à la CEC et à la surface spécifique des sédiments, tandis quelle diminue quand le pH augmente (Madsen *et al.,* 2000).

La faible adsorption explique la mobilité importante de cet herbicide, avec des risques importants de pollution des eaux profondes (Sanchez-Martin *et al*., 1995 ; Cox *et al*., 1996a ; Vischetti *et al*., 1997).

2.2. Dégradation

La métamitrone est dégradée par voies biotiques et abiotiques. Ses durées de demi-vie (DT50) varient généralement entre 4.4 et 56.3 jours (Parekh *et al*., 1994 ; Cox *et al*., 1996a ; Vischetti *et al*., 1997), mais augmentent lorsque la température diminue et peuvent être supérieures à 1 an (Vink & Van der Zee, 1996). Pour Cox *et al*. (1996a), les DT50 ne semblent pas dépendre de la nature des sols, en revanche, Allen & Walker (1987) ont montré que la dégradation de la métamitrone tend à augmenter dans les sols à texture légère (sablo-limoneuse). La dégradation de la métamitrone dépend fortement de la température, de la disponibilité en oxygène et de l'adsorption ; en revanche, l'humidité du sol a peu d'influence (Vink & Van der Zee, 1996 ; Vischetti *et al*., 1997). L'allure des cinétiques de dégradation dépend de la concentration initiale en métamitrone : à faible concentration, la dégradation suit une cinétique d'ordre 1, tandis qu'à forte concentration, les cinétiques présentent un temps de latence suivi d'une phase avec un taux de dégradation accéléré et d'une phase où le taux de dégradation diminue fortement à cause de l'inhibition du substrat et de la compétition microbienne (Vink & Van der Zee, 1996).

Des souches qui peuvent dégrader la métamitrone ont été isolées. Dans certains milieux, la métamitrone est dégradée à 100 % en moins de 100 heures. Lors d'incubations avec de la métamitrone marquée au ^{14}C, 58 % du ^{14}C sont restés dans le milieu de culture dont 10 % dans les cellules et 22 % sous forme de CO_2. Les souches capables de dégrader la métamitrone sont les *Rhodococcus sp*., elles peuvent utiliser la métamitrone comme seule source de carbone, mais pas comme seule source d'azote (Parekh *et al*., 1994). Ce résultat est en opposition avec d'autres observations (Engelhardt & Wallnöfer, 1978).

Des expériences conduites au champ montrent un effet significatif sur l'augmentation du taux et de la vitesse de dissipation de la métamitrone lors des applications répétées. Au laboratoire, il y a aussi une forte augmentation du taux de dégradation de la métamitrone dans les sols qui ont déjà été traités avec de la métamitrone. De plus, la quantité de résidus restant dans les sols dépend du nombre d'applications : il reste 5 % de la quantité de métamitrone

appliquée après 7, 35 ou 63 jours dans les parcelles traitées respectivement 4 fois, 2 fois ou pour la première fois (Walker & Welch, 1992).

La photodégradation de la métamitrone est rapide en solution aqueuse et conduit à la formation de désamino-métamitrone. Lors des essais de photodégradation à l'état adsorbé sur le sol, il a été montré que la matière organique et les oxydes de fer accélèrent la photodégradation (Cox *et al*., 1996b).

V. Sulcotrione

1. Utilisation, mode d'action et identité chimique

La sulcotrione est un herbicide sélectif du maïs. Elle est généralement utilisée en post-levée des adventices au stade 4-6 feuilles du maïs, mais peut aussi être utilisée en pré-émergence et en pré-semis. Les doses utilisées varient entre 300 et 450 g ha^{-1} (Compagnon & Beraud, 1992 ; Rouchaud *et al*., 1998a). La sulcotrione agit principalement par voie foliaire en affectant la synthèse de la chlorophylle. Elle agit aussi par voie racinaire (Compagnon & Beraud, 1992).

La sulcotrione, [1,3-cyclohexanedione,2-[2-chloro-4-(méthylsulfonyl)benzoyl]] (Figure 1.8), est un acide faible de la famille des tricétones et elle possède une constante de dissociation avec un pKa = 3.1.

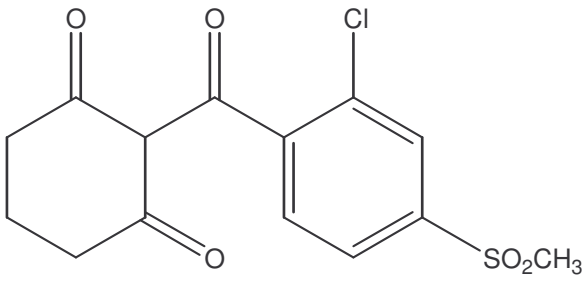


Figure 1.8 : Formule développée de la sulcotrione

2. Comportement de la sulcotrione dans les sols

L'adsorption de la sulcotrione dans les sols est très faible (Kd variant de 0.23 à 7.04) (Wilson & Foy, 1992 ; Baer & Calvet, 1997 ; Baer & Calvet, 1999). Malgré cette faible adsorption et les risques de mobilité correspondants, la mobilité constatée en plein champ est le plus souvent limitée, cependant, elle augmente lorsque les sols contiennent peu de matière organique (Rouchaud *et al.*, 1998a).

La persistance de la sulcotrione augmente avec la diminution du pH des sols, mais aussi avec le contenu en matière organique (Rouchaud *et al.*, 1998a ; Rouchaud *et al.*, 1998b). Les durées de demi-vie observées en conditions de plein champ sont comprises entre 16.2 et 122 jours (Rouchaud *et al.*, 1996 ; Rouchaud *et al*., 1998a ; Rouchaud *et al.*, 1998b), au laboratoire, elles sont très variables en fonction des conditions de température et d'humidité (1 à 53 jours) (Baer & Calvet, 1999 ; Cherrier *et al.*, 2004).

La sulcotrione est le plus souvent fortement dégradée en un métabolite principal, l'acide 2-chloro-4-méthylsulfonylbenzoïque (CMBA) (Figure 1.9), qui n'a pas d'activité herbicide (Rouchaud *et al*., 1998b ; Cherrier *et al*., 2004).

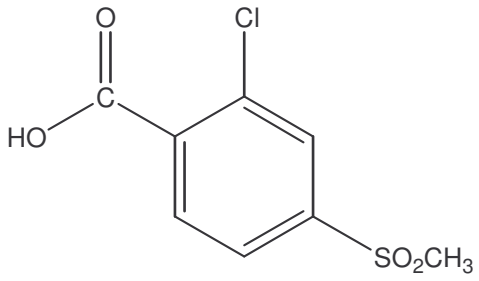


Figure 1.9 : Formule développée de l'acide 2-chloro-4-méthylsulfonylbenzoïque (CMBA)

Chapitre 2

Rétention des herbicides dans les sols en conditions contrôlées de laboratoire

Introduction

Le sol est un compartiment clé dans le devenir des pesticides 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 (Torstensson, 1985). Leur dispersion vers d'autres compartiments de l'environnement (eau, plante, atmosphère) sera donc dépendante de leur comportement dans les sols, et en particulier de l'intensité de leur rétention (Barriuso *et al.*, 1996). La rétention des pesticides 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 pesticides. De même, la notion d'exposition environnementale des pesticides est étroitement liée à celle de leur disponibilité.

Le terme de rétention englobe un ensemble de phénomènes régulant le partage entre les phases solide et liquide du sol. En général, la contribution la plus importante concerne les phénomènes physico-chimiques d'adsorption et désorption. La caractérisation de l'adsorption et de la désorption permet l'estimation de la part de pesticide disponible potentiellement polluante (Koskinen *et al.*, 2001, Barriuso et al., 1992 ; Gaillardon *et al.*, 1992 ; Lehman *et al*.,1990). L'adsorption est le plus souvent déterminée à partir des expérimentations d'une durée de quelques heures à quelques jours. Elle n'est généralement pas complètement

réversible et la désorption fait fréquemment apparaître des phénomènes d'hystérésis. D'autre part, de nombreux auteurs ont observé que la rétention des pesticides est modifiée en fonction du temps de résidence dans le sol à cause de processus de diffusion des molécules dans la microporosité des sols, de leur dégradation et/ou de l'apparition d'autres phénomènes de rétention, ce qui conduit à des changements de leur disponibilité (Lehman, 1990 ; Barriuso *et al.*, 1992 ; Beigel *et al.*, 1997). Dans ces circonstances, la simple utilisation de paramètres décrivant l'adsorption en conditions d'équilibre sur des échantillons récemment traités avec des pesticides semble inadéquate. Ce « vieillissement » des pesticides dans les sols devrait être pris en compte dans les modèles de simulation de la dissipation. Certains modèles permettent déjà de faire varier les paramètres d'adsorption en fonction du temps à l'aide d'expressions empiriques. Un des objectifs de ce travail est de proposer un formalisme généralisable pour la correction des paramètres d'adsorption basé sur la prise en compte de la non-linéarité des isothermes d'adsorption et sur la description des phénomènes d'hystérésis ou de non réversibilité de l'adsorption/désorption.

Les résultats existants dans la littérature, analysés dans le chapitre 1, montrent que le métazachlore, la métamitrone et la sulcotrione sont faiblement adsorbés dans les sols (Sanchez-Martin *et al.*, 1995 ; Vink, 1996 ; Baer & Calvet, 1997 ; Baer & Calvet, 1999 ; Madsen *et al.*, 2000 ; Beulke & Malkomes, 2001) et présentent des risques mobilité et de dispersion dans l'environnement élevés. A l'inverse, l'adsorption de la trifluraline dans les sols est importante (Grover *et al.*, 1979 ; Peter & Weber, 1985 ; Tavares & Rezende, 1998 ; Coquet & Barriuso, 2002), de même que celle du glyphosate (Hance, 1976 ; Piccolo *et al.*, 1996 ; De Jonge & De Jonge, 1999 ; De Jonge *et al.*, 2001), par conséquent les risques de dispersion sont limités. Cependant, tous ces résultats sont obtenus dans des conditions expérimentales et dans des sols différents, ce qui ne permet pas de faire une évaluation comparative rigoureuse des risques environnementaux. Par rapport à l'adsorption, la désorption de ces herbicides a été peu étudiée, et à notre connaissance, il n'y a pas de résultats concernant l'effet du temps de résidence des herbicides dans les sols sur leur rétention.

La rétention complète (adsorption et désorption) des cinq herbicides a été déterminée dans l'horizon de surface des sols par les isothermes d'adsorption et de désorption correspondantes, puis, l'adsorption dans les profils de sol a été caractérisée en déterminant les coefficients de distribution entre phases liquide et solide. Les résultats obtenus permettront d'examiner les risques de dispersion dans l'environnement du glyphosate par rapport à ceux des autres herbicides dans la perspective de l'introduction de plantes GM résistantes. Ils

permettront aussi de mettre en évidence les facteurs pédologiques et structuraux des molécules qui régulent l'adsorption des cinq herbicides.

Dans les mêmes sols la désorption et l'effet du temps sur la rétention du glyphosate, de la trifluraline, du métazachlore, de la métamitrone et de la sulcotrione seront étudiés. Des incubations en conditions contrôlées de laboratoire ont permis de suivre l'évolution de la rétention des herbicides et de leurs métabolites en fonction du temps de résidence dans les sols. Par ailleurs, la formalisation mathématique de l'évolution de la rétention en fonction du temps est proposée.

Ce chapitre se présente sous la forme de deux manuscrits soumis pour publication. Le premier traite l'étude comparative de l'adsorption dans les trois sites (dans les horizons de surface et dans des profils représentatifs) et pour les cinq herbicides. Le second est centré sur l'étude de la désorption des herbicides et l'évolution des phénomènes en fonction du temps. La partie « Matériels et méthodes » des deux articles est plus largement détaillée dans l'annexe III.

I. Adsorption des herbicides dans les sols : Cinétiques d'adsorption, isothermes d'adsorption et profils d'adsorption

Glyphosate adsorption in soils compared to herbicides replaced with the introduction of glyphosate resistant crops

Laure Mamy and Enrique Barriuso*

Unit of Environment and Arable Crops, National Institute for Agronomical Research
78850 Thiverval-Grignon, France
* Corresponding author

Article soumis.

Glyphosate adsorption in soils compared to herbicides replaced with the introduction of glyphosate resistant crops

Abstract

Use of glyphosate resistant crops help address observed increases in environmental contamination by herbicides. Glyphosate is a broad-spectrum herbicide, and its behaviour – as well as that of other herbicides – in soils is an important consideration for the overall environmental evaluation of genetically resistant crop introduction. However, few data have been published comparing glyphosate behaviour in soil to that of the herbicides that would be replaced by introduction of glyphosate resistant crops. This work compares glyphosate adsorption in soil with that of other herbicides frequently used in rape (trifluralin and metazachlor), sugarbeet (metamitron) and corn (sulcotrione). Herbicide adsorption was characterised in surface soils and in the complete soils profiles through kinetics and isotherms using batch equilibration methods. Pedological and molecular structure factors controlling the adsorption of all five herbicides were investigated. Glyphosate was the most strongly adsorbed herbicide, thus having the weakest potential for mobility in soils. Glyphosate adsorption was dependent on its ionisable structure in relation to soil pH, and on soil copper, amorphous iron and phosphate content. Trifluralin adsorption was almost equivalent to glyphosate adsorption, whereas metazachlor, metamitron and sulcotrione adsorption were lower. Trifluralin, metazachlor and metamitron adsorption increased with soil organic carbon content. Sulcotrione was the least adsorbed herbicide in alkaline soils, but its adsorption increased when pH decreased. Ranking the adsorption properties among the five herbicides, glyphosate and trifluralin have the lowest availability and mobility in soils, but the former has the broadest spectrum for weed control.

Keywords: Genetically modified crops; Trifluralin; Metazachlor; Metamitron; Sulcotrione

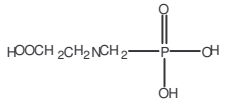
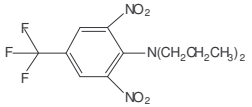
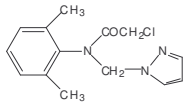
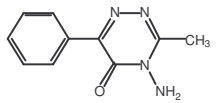
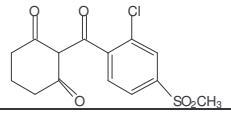
Introduction

Introduction of genetically modified (GM) plants resistant to glyphosate (a broad-spectrum herbicide), provides a technical approach to weed control constraints in various crops. In theory, this approach allows a reduction in the total amount of herbicide needed, from 20 to 85 % according to various scenarios (Méssean, 2000), with a related decrease in number of active ingredients applied. This can contribute positively when overall benefits/impacts balance of GM crops will be considered. Furthermore, glyphosate is believed to have a lesser ecotoxicological impact than other herbicides, especially in aquatic ecosystems (Giesy *et al.*, 2000). Therefore, introduction of GM plants can be part of a strategy to protect water quality and to decrease water contamination by those herbicides often found in water monitoring. However, a concomitant increase of treated area may increase glyphosate content in vulnerable waters, aggravated by the development of non-agricultural uses for glyphosate.

Soil plays a key role in the environmental fate of herbicides. A large proportion of applied herbicides reaches the soil, because of direct application and/or after foliage wash off (Torstensson, 1985). Dispersion of herbicides towards other media (water, plants and atmosphere) will strongly depend on their behaviour in soil, and particularly on their retention, which regulates their availability in soils.

The introduction of GM glyphosate resistant plants will replace the use of other herbicides depending on the crop. GM rape, sugarbeet and corn are candidates for introduction in France, and the most frequently used herbicides on these crops are trifluralin and metazachlor, metamitron and sulcotrione, respectively. Previous researcher has shown that metazachlor, metamitron, and sulcotrione adsorption in soils is low (Baer and Calvet, 1999; Madsen *et al.*, 2000; Beulke and Malkomes, 2001): consequently, dispersion risk seems high, especially towards water because of the close relationship between herbicide leaching potential and its adsorption coefficient (Calvet, 1989). On the contrary, trifluralin adsorption in soils is very high (Peter and Weber, 1985; Tavares and Rezende, 1998; Coquet and Barriuso, 2002); similarly, glyphosate adsorption in soils is typically high, therefore leaching risks are limited (Hance, 1976; Piccolo *et al.*, 1994; de Jonge *et al.*, 2001). However, these results are obtained in different experimental conditions and on different soils, and rigorous evaluation of environmental risks associated with the substitution of the weed control strategy with glyphosate resistant crop introduction is difficult.

Table 2.1: Some physicochemical properties[a] of glyphosate, trifluralin, metazachlor, metamitron and sulcotrione with their parachor, dipole moment and first-order connectivity index

Herbicide	Structural formula	pKa	Molecular mass ($g\ mol^{-1}$)	Solubility in water ($mg\ L^{-1}$)	logKow	Parachor P[d] ($cm^3 g^{1/4} s^{-1/2} mol$)	Dipole moment μ[d] (D)	First-order connectivity index $^1\chi$ [d]
Glyphosate		<2 – 2.6 – 5.6 – 10.6[b]	169.1	12000	- 4.1	313	9.7[e]	4.4
Trifluralin		-	335.3	0.22	5.07	635	2.3	10.8
Metazachlor		-	277.8	430	2.13	601	3.2	9.1
Metamitron		-	202.2	1700	0.83	432	2.5	7.2
Sulcotrione		3.1[c]	328.8	165[c]	< 0.75	633	3.7	9.7

[a] Values are taken from Roberts (1998) except indications
[b] Sprankle *et al.* (1975b)
[c] Data obtained from Zeneca
[d] Calculated as indicated in the text
[e] Calculated for a pKa = 5.6

The aim of this work was to compare, on the same soils and with the same experimental conditions, glyphosate adsorption to that of trifluralin, metazachlor, metamitron and sulcotrione. Herbicides were chosen by their generalised use on the three crops (rape, sugarbeet and corn) and for their contrasting physico-chemical characteristics. Soils used were obtained from various experimental French inter-institutes platforms where GM crops have been cultivated since 1995. The contrasted physico-chemical properties of these soils and their distribution in various climatic regions are representative of typical situations in which these crops are cultivated. Herbicide adsorption in surface soils and in soil profiles was characterized with kinetics and equilibrium data. Results will allow evaluation of glyphosate leaching risks compared with that of other herbicides when introducing GM crops. They will also allow a better understanding of soil pedological factors and molecular structure factors controlling adsorption of the five herbicides.

1. Materials and methods

1.1. Herbicides

Herbicides used were the following (agronomically homologated doses in g a.i. ha^{-1}): glyphosate (1440 to 3060) used for GM crops, trifluralin (1200) and metazachlor (1250) used for rape, metamitron (2800) used for sugarbeet, and sulcotrione (450) used for corn (Table 2.1). [Methyl-^{14}C]glyphosate was purchased from Sigma Chemicals (St Louis, USA; 122 MBq $mmol^{-1}$, 97.7 % radiopurity), [U-ring-^{14}C]trifluralin from Amersham (Buckinghamshire, UK; 2960 MBq $mmol^{-1}$, 98.6 % radiopurity), [U-phenyl-^{14}C]metazachlor from BASF (Limburgerhof, Germany, 1761 MBq $mmol^{-1}$, 95.5 % radiopurity), [U-phenyl-^{14}C]metamitron from International Isotope (Munich, Germany; 477 MBq $mmol^{-1}$, 98.0 % radiopurity) and [U-benzen-^{14}C]sulcotrione from Izotop (Budapest, Hungary; 720 MBq $mmol^{-1}$, 91% radiopurity). Solutions of ^{14}C-labelled herbicides were prepared in 0.01M $CaCl_2$ by isotopic dilution with non-labelled herbicides (analytical standards, >99 % purity) at six different concentrations: 10, 5, 2, 1, 0.5, 0.2 mg L^{-1} for glyphosate, metazachlor, metamitron and sulcotrione, and 0.16, 0.12, 0.08, 0.05, 0.03, 0.02 mg L^{-1} for trifluralin because of its low solubility in water. Glyphosate solutions were also prepared in deionised water. Each solution contained 0.166 MBq L^{-1}.

The first-order connectivity index ($^1\chi$) of each herbicide was calculated as described by Baum (1998):

$$^1\chi = \Sigma (\delta i \delta j)^{-0.5}$$

Table 2.2: Main soil characteristics[a] of Châlons, Dijon and Toulouse sites

Soil site	Depth (cm)	Clay[b] ($g\ kg^{-1}$)	Water holding capacity ($g\ kg^{-1}$)	pH (water)	Organic carbon ($g\ kg^{-1}$)	Fe Oxides[c] ($g\ kg^{-1}$)	Fe Amorphous[d] ($g\ kg^{-1}$)	Total Cu[e] ($mg\ kg^{-1}$)	Total P_2O_5 ($g\ kg^{-1}$)	$CaCO_3$ ($g\ kg^{-1}$)	CEC[f] ($cmol^+\ kg^{-1}$)
Châlons	*0-10*	*88*	*286*	*8.4*	*18.6*	*1.82*	*0.69*	*6.3*	*3.59*	*824*	*6.4*
	0-10	93	271	8.2	20.0	1.90	0.68	5.7	2.72	819	7.1
	10-20	95	251	8.3	17.8	1.87	0.69	5.8	2.69	826	6.2
	20-30	91	224	8.5	13.2	1.57	0.48	4.1	1.93	851	4.6
Dijon	*0-10*	*376*	*263*	*8.3*	*13.5*	*13.95*	*1.25*	*13.3*	*2.49*	*221*	*17.8*
	0-10	377	261	8.2	16.9	12.96	2.00	16.0	2.76	167	20.6
	10-20	327	270	8.2	14.8	13.02	2.05	16.3	2.46	144	27.0
	20-30	363	286	8.3	9.5	12.44	2.53	15.7	1.70	113	28.6
	30-60	396	317	8.4	7.7	13.28	2.43	13.6	1.04	88	31.7
	60-90	307	218	8.6	6.9	9.82	1.08	7.8	0.77	416	21.8
Toulouse	*0-10*	*274*	*212*	*6.3*	*10.1*	*6.15*	*2.43*	*41.9*	*1.46*	*<10*	*16.4*
	0-10	235	190	7.6	9.6	4.92	2.08	15.1	1.31	<10	15.9
	10-20	222	176	7.7	10.1	4.60	1.98	16.2	1.36	<10	15.3
	20-30	221	192	7.7	9.4	5.00	1.97	14.9	1.33	<10	15.3
	30-40	236	193	7.9	8.6	5.27	2.14	15.2	1.24	<10	14.9
	40-50	245	216	8.2	6.8	5.31	2.04	15.3	1.08	11	15.0

[a] Soils sampled in soil profiles, and in italic: composite soils samples from homogenate average surface soil depths
[b] Clay content after carbonate remove
[c] Subtraction of extracted iron by sodium dithionite-citrate and by acid ammonium oxalate
[d] Extracted iron by acid ammonium oxalate in darkness
[e] Dissolved by HF
[f] Cation exchange capacity at pH 7 (ammonium acetate)

where δi is connectivity atom i value and is equal to the number of adjacent atoms other than hydrogen. For each pair of atoms i and j that are linked by chemical bonds, a product δiδj can be calculated.

Herbicide parachor (*P*) was calculated using McGowan's method as the sum of atomic parachors (Baum, 1998):

$$P = \sum niAi - 19N_{bonds} \quad (cm^3g^{1/4}s^{-1/2}.mol)$$

where ni is number of atoms of type i in the molecule, Ai is the contribution of atom i and N_{bonds} is the number of chemical bonds in molecule.

CHEM-3D molecular modelling software (CambridgeSoft) was used to build three-dimensional chemical structures to calculate herbicide dipole moment (μ). Like Reddy and Locke (1994), structures were energy-minimized in MOPAC using Austin Model parameterisation and ground electronic states were obtained as closed-shell molecular orbital wave functions in the restricted Hartree-Fock framework.

The calculated values of $^1\chi$, P and μ for the five herbicides are summarized in Table 2.1.

1.2. Soils

Samples of surface soils (0-10 cm) were collected from three French experimental GM platforms located at Champagne (Châlons), Bourgogne (Dijon) and Midi-Pyrénées (Toulouse). Châlons soil is a surface rendzina over limestone; Dijon soil is a clay-loam calcareous cambisol; and Toulouse soil is a desaturated silt-loam soil. Soil profiles were sampled at different depths, and samples were air-dried and passed through a 2-mm sieve prior to use. Soil profiles were characterized, and selected properties are reported in Table 2.2. Soil samples were collected in two ways: composite samples of surface soils (0-10 cm) from each of the three soil types, and discrete samples from specific depths in individual soil profiles.

1.3. Adsorption kinetics

Ten millilitres of 5 mg L^{-1} herbicide solutions (0.08 mg L^{-1} for trifluralin) were added to 2 g of dry soil in glass centrifuge tubes. Soil suspensions were shaken mechanically for 2, 4, 8, 16, 24, 48, 72, 96 h at 20 ± 2 °C in darkness and then centrifuged 15 min at 1800 × g. Blanks were prepared without soil. Only trifluralin adsorbed on tubes, and the average recovery in blank solutions was 83 % of the initial ^{14}C-trifluralin. Two replicates were done for each soil, herbicide and time step.

Amounts of ^{14}C-herbicides in supernatant were determined by liquid scintillation counting (Tri-Carb 2100 TR, Packard) using Ultima Gold XR (Packard) as the liquid scintillation cocktail. Amounts of adsorbed herbicide in soil were calculated as the difference between initial herbicide concentration in solution and centrifuged supernatant concentration. Supernatants recovered after 96 h shaking were analysed by HPLC with a Waters chromatography appliance (System controller 610, Autosampler 717) coupled with a radioactive flow detector (Flo-one A-500, Packard-Radiomatic). Glyphosate was analysed on a Sax Adsorbosphere column (Alltech, 5 µm, 250 × 4.6 mm), the mobile phase was KH_2PO_4 buffered at pH 2.1. The supernatant of others herbicides were analysed on a Novapak C18 column (Waters, 5 µm, 250 × 4.6 mm). Inverse phase chromatography with optimised gradient of water/methanol was used for analyses of trifluralin, metazachlor and metamitron. Ion pair chromatography was used for sulcotrione supernatants using water/methanol with 0.01M tetra-n-butylammoniumchloride. In all cases, mobile phase flow was 1.0 mL min^{-1} and the injected volume 100 µL.

1.4. Adsorption isotherms

Ten millilitres of each herbicide solution at the six different concentrations were added to 2 g of dry soil in glass centrifuge tubes which were mechanically shaken for 24 h at 20 ± 2 °C in darkness and then centrifuged 15 min at 1800 × g. There were two replicates for each combination of soil, herbicide and herbicide concentration. Amount of adsorbed herbicide was calculated from difference between the radioactivity of the initial and supernatant solutions. Adsorption isotherms were described with Freundlich and/or linear models. The Freundlich model is defined as:

$$Qs = Kf \times Ce^{nf}$$

where Qs (mg kg^{-1}) is amount of adsorbed herbicide in soil at equilibrium concentration, Ce (mg L^{-1}) is herbicide concentration in supernatant solution, and Kf and nf are empirical adsorption coefficients.

The linear model is defined as:

$$Qs = Kd \times Ce$$

where Kd (L kg^{-1}) is the herbicide distribution coefficient between soil and soil solution. For the adsorption in soil profile samples, Kd values were calculated only with an intermediary initial concentration of 5 mg L^{-1} (0.08 mg L^{-1} for trifluralin).

Koc (L kg^{-1}) coefficients were calculated as:

$$Koc = (Kd \times 100) / Corg$$

where Corg is the percentage of organic carbon content in soils.

2. Results and discussion

2.1. Herbicides adsorption kinetics

Adsorption was generally very rapid for all herbicides and soils, with most adsorption occurring during the first two hours, corresponding to adsorption at the most accessible sites (Fig. 2.1). Then adsorption stabilised or increased slightly during the first 24 h depending on the soil and herbicide. The highest adsorptions found were for glyphosate and trifluralin at > 80 % of initial radioactivity, while adsorption of other herbicides was generally < 30 % of initial radioactivity. Beyond 24 h, different adsorption behaviour was observed: adsorption stabilisation, which denoted that equilibrium was reached; or a continuous slight increase, mainly for the least adsorbed herbicides (metamitron, metazachlor and sulcotrione) which can be explained by chemical non-equilibrium due to mass transfer by molecular diffusion within the micro-pores of mineral or organic soil constituents (Dao and Lavy, 1987; Brusseau *et al.*, 1991; Celis *et al.*, 1996; Tavares and Rezende, 1998; Beulke and Malkomes, 2001).

In the case of glyphosate, adsorption decreased after 24 h, probably due to glyphosate degradation to aminomethylphosphonic acid (AMPA): all radioactivity in the supernatant at 96 h corresponded to AMPA, except adsorption without $CaCl_2$ on Châlons soil, in which 25 % of the supernatant radioactivity was attributable to glyphosate. AMPA adsorption can be weaker than that of glyphosate (Gerritse *et al.*, 1996). Thus, the degradation of glyphosate to AMPA seemed favoured in the adsorbed phase.

Only sulcotrione and metamitron were detected in the corresponding 96 h supernatant. In particular, adsorption kinetics for metamitron in Châlons soil showed that adsorption increased from 29 % of the initial radioactivity at 48 h to 63 % at 96 h. This adsorption increase may be attributed to complete adsorption of a likely metamitron metabolite. Metazachlor supernatants contained 7 to 11 % of the radioactivity as a single, unidentifiable metabolite. The 96 h supernatants from trifluralin adsorption contained 68 to 53 % trifluralin, with the remaining radioactivity attributable to unidentifiable metabolites. The highest proportion of trifluralin metabolites was found in Dijon supernatants, corresponding to soil in which ^{14}C-trifluralin adsorption exhibited a slight decrease with time.

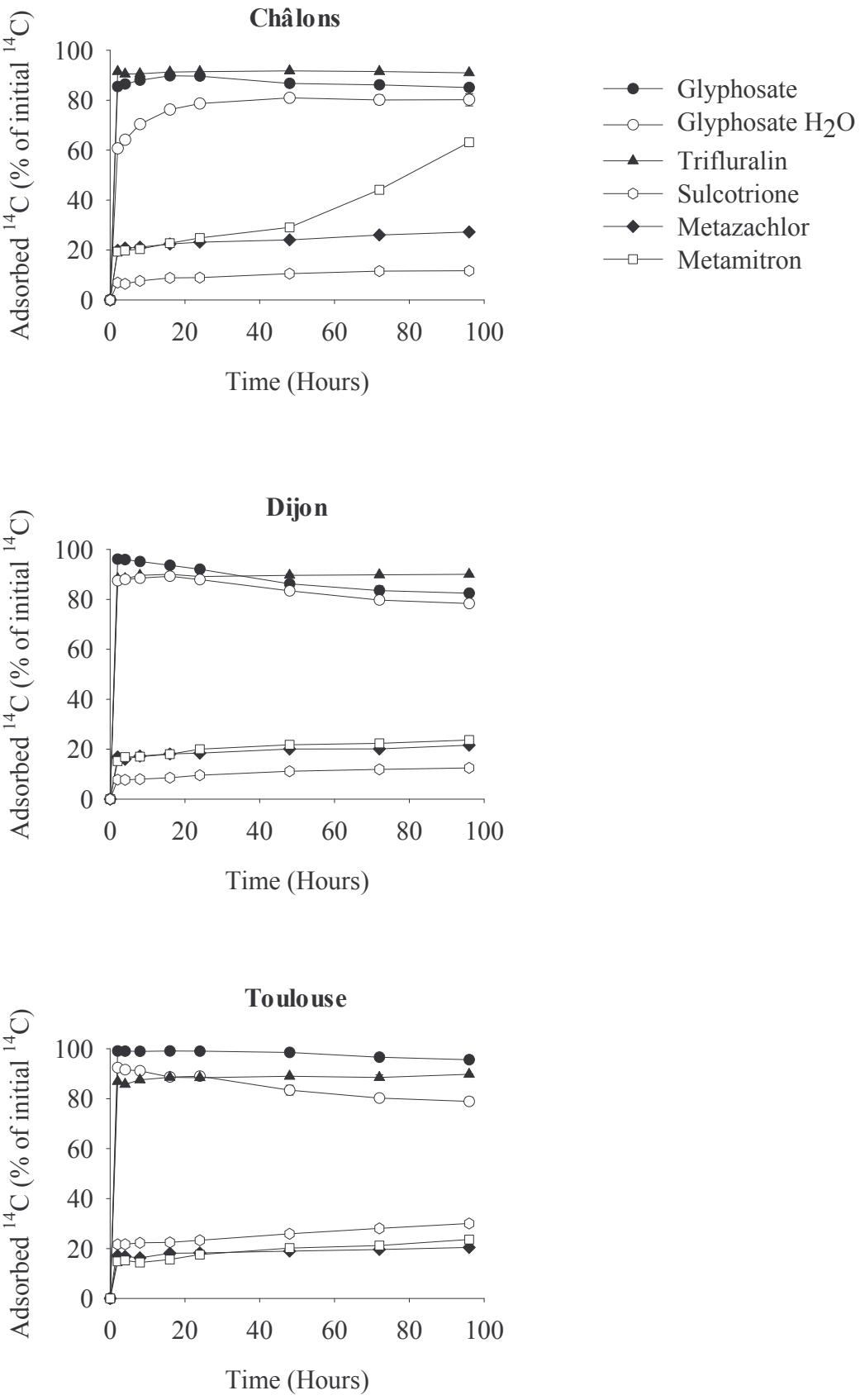


Figure 2.1: Glyphosate, trifluralin, metazachlor, metamitron and sulcotrione adsorption kinetics on Châlons, Dijon and Toulouse soils (Standard deviations are represented only when larger than symbols).

After 24 h, most herbicides did not reach adsorption equilibrium. Nevertheless, it is customary to use 24 h adsorption values to determine adsorption isotherms, and at 24 h glyphosate, trifluralin and metamitron degradation is likely limited. Occurrence of a non-equilibrium induced adsorption coefficient smaller (metazachlor, metamitron, sulcotrione) or greater (glyphosate and AMPA) than the true one can result in an overestimation or underestimation of herbicide mobility in soil (Streck *et al.*, 1995).

2.2. Herbicide adsorption isotherms

Herbicide adsorption in Châlons and Dijon soils decreased as follows: glyphosate > trifluralin > metamitron > metazachlor > sulcotrione, and in Toulouse soil as follows: glyphosate > trifluralin > sulcotrione > metamitron > metazachlor (Fig. 2.2, Table 2.3). Adsorption isotherms fit well to the Freundlich model ($r \geq 0.98$), and nf values are lower than 1 (between 0.77 and 0.92). Furthermore, if $0.8<nf<1.1$, linear isotherm approximation is acceptable (Baer and Calvet, 1999) allowing calculation of distribution coefficients Kd (Table 2.3).

Glyphosate is strongly adsorbed in the three soils. Its high adsorption coefficients Kf and Kd (Table 2.3) were consistent with others reported in literature (Hance, 1976; de Jonge *et al.,* 2001). Glyphosate adsorption decreased as follows: Toulouse > Dijon > Châlons. Presence of $CaCl_2$ in solution increased glyphosate adsorption compared to glyphosate in deionized water, probably due to formation in solution of a Ca-glyphosate complex (Scalla and Gauvrit, 1991). As previously reported (Sprankle *et al.*, 1975; McConnell and Hossner, 1985; Piccolo *et al.*, 1994; Morillo *et al.*, 2000; Gimsing and Borggaard, 2001; de Jonge *et al.*, 2001), glyphosate adsorption in soils increased with decreasing pH, total copper content, and iron and aluminium oxides content, and it was negatively correlated to phosphate content, all corresponding to Toulouse soil properties in which glyphosate adsorption was highest. These results are validated below with data on glyphosate adsorption in soil profiles. Glyphosate Koc variability in the three soils (1152 to 44630 L kg^{-1}) indicated that organic carbon content is not a major factor in glyphosate adsorption, in agreement with de Jonge *et al.* (2001).

Trifluralin adsorption in soils was comparable to that of glyphosate; values of adsorption coefficients (Table 2.3) correspond to values reported in literature (Peter and Weber, 1985; Tavares and Rezende, 1998).

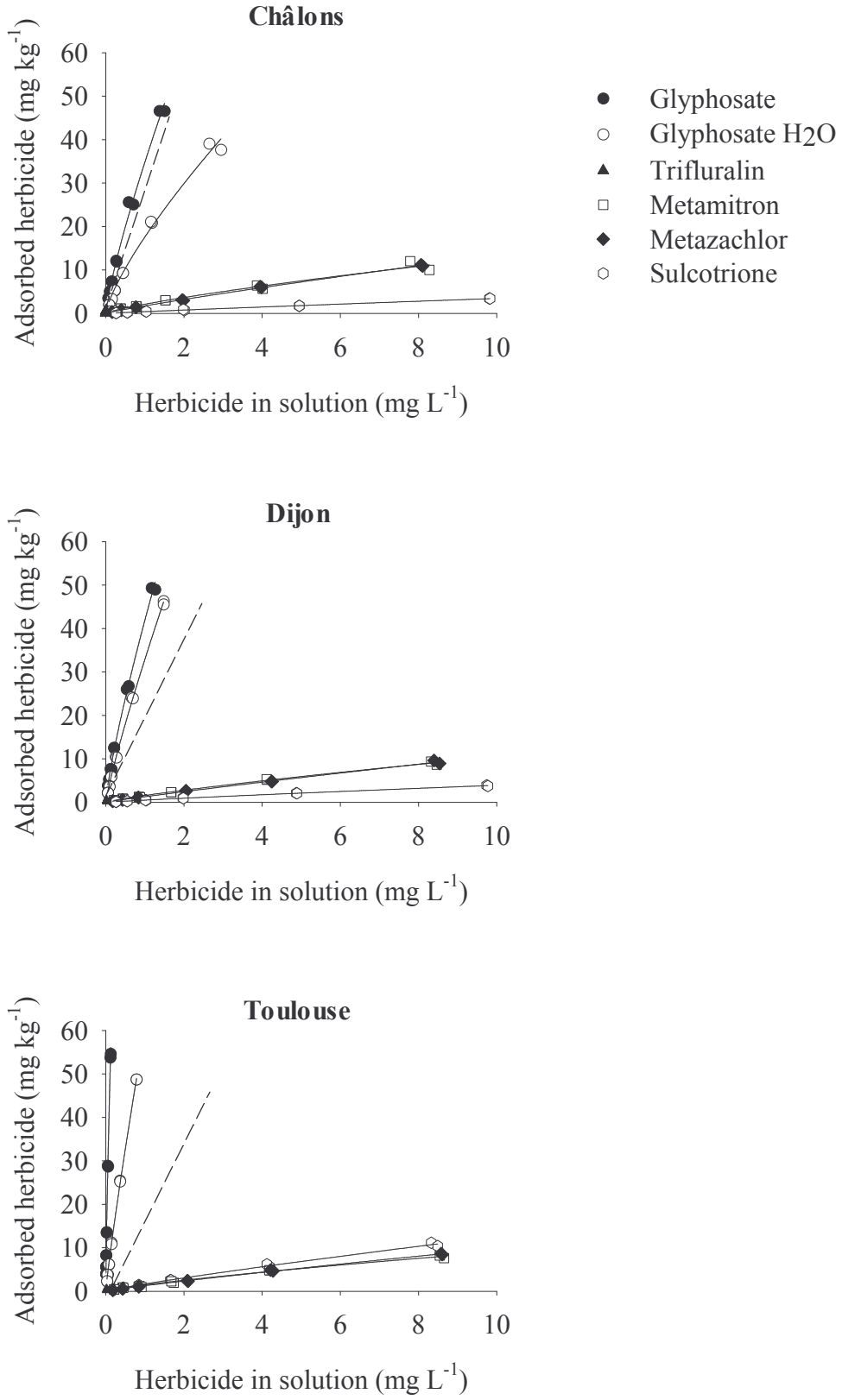


Figure 2.2: Adsorption isotherms of glyphosate, trifluralin, metamitron, metazachlor and sulcotrione in Châlons, Dijon and Toulouse soils (Dotted lines are extrapolated trifluralin isotherms because of very low concentrations).

Trifluralin adsorption decreased as follows: Châlons > Dijon > Toulouse, which is directly correlated to soil organic carbon content (Tavares and Rezende, 1998; Coquet and Barriuso, 2002), and exhibiting high and less variable trifluralin Koc values (2296 to 3398 L kg^{-1}).

Table 2.3: Freundlich adsorption isotherm parameters and distribution coefficients (Kd and Koc) of glyphosate, trifluralin, metazachlor, metamitron and sulcotrione in soil surface (0-10 cm)

Soil	Herbicide	Freundlich isotherms		Linear isotherms	
		Kf	nf	Kd (L kg^{-1})	Koc (L kg^{-1})
Châlons	**Glyphosate**[a]	17.6 ± 0.5	0.76 ± 0.03	13.2 ± 1.0	660 ± 51
	Glyphosate	34.8 ± 0.6	0.80 ± 0.02	31.1 ± 2.1	1552 ± 105
	Trifluralin	33.1 ± 5.6	0.91 ± 0.03	46.0 ± 2.3	2296 ± 114
	Metazachlor	1.73 ± 0.05	0.88 ± 0.01	1.35 ± 0.04	67 ± 2
	Metamitron	2.12 ± 0.22	0.78 ± 0.05	1.29 ± 0.10	64 ± 5
	Sulcotrione	0.40 ± 0.01	0.92 ± 0.02	0.34 ± 0.00	17 ± 0
Dijon	**Glyphosate**[a]	32.9 ± 0.2	0.86 ± 0.01	30.5 ± 1.2	1878 ± 73
	Glyphosate	41.9 ± 0.5	0.80 ± 0.02	38.7 ± 2.5	2375 ± 153
	Trifluralin	27.9 ± 2.7	0.91 ± 0.02	38.0 ± 1.6	2335 ± 97
	Metazachlor	1.29 ± 0.06	0.91 ± 0.02	1.07 ± 0.03	66 ± 2
	Metamitron	1.56 ± 0.08	0.82 ± 0.02	1.05 ± 0.05	64 ± 3
	Sulcotrione	0.51 ± 0.01	0.88 ± 0.01	0.38 ± 0.01	23 ± 0
Toulouse	**Glyphosate**[a]	60.5 ± 0.5	0.88 ± 0.01	61.3 ± 1.9	6406 ± 204
	Glyphosate	276 ± 13	0.77 ± 0.02	427 ± 31	44630 ± 3341
	Trifluralin	20.6 ± 2.2	0.87 ± 0.02	32.5 ± 2.0	3398 ± 210
	Metazachlor	1.26 ± 0.04	0.89 ± 0.01	0.99 ± 0.03	103 ± 3
	Metamitron	1.45 ± 0.09	0.79 ± 0.03	0.90 ± 0.06	94 ± 6
	Sulcotrione	1.66 ± 0.08	0.87 ± 0.02	1.26 ± 0.04	132 ± 5

[a] Glyphosate in H_2O, without $CaCl_2$

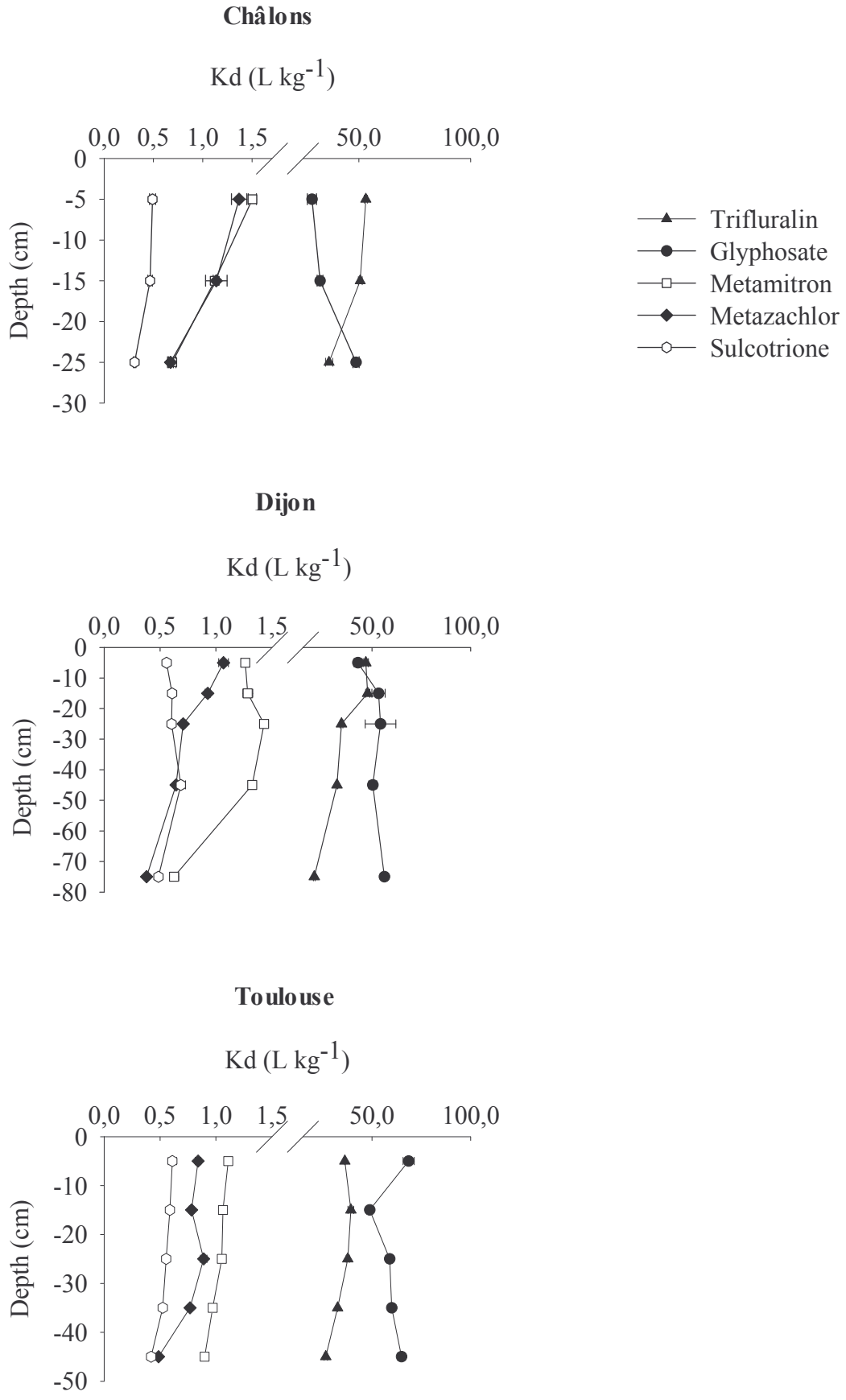


Figure 2.3: Glyphosate, trifluralin, metamitron, metazachlor, and sulcotrione sorption coefficients profiles (Kd) in Châlons, Dijon and Toulouse soils.

Metazachlor, metamitron and sulcotrione are weakly adsorbed on the three soils: Kf values were between 1.26 and 1.73 for metazachlor, 1.45 to 2.12 for metamitron, and 0.40 to 1.66 for sulcotrione (Table 2.3). These values were consistent with values reported elsewhere (Wilson and Foy, 1992; Baer and Calvet, 1999; Madsen *et al.*, 2000; Beulke and Malkomes, 2001; Coquet and Barriuso, 2002). Metazachlor and metamitron adsorption decreased as follows: Châlons > Dijon > Toulouse. Metazachlor and metamitron Koc values are almost similar: 66 to 103 and 64 to 94 L kg^{-1} respectively, corroborating that soil organic carbon is a major factor contributing to adsorption (Celis *et al.*, 1996; Beulke and Malkomes, 2001). Sulcotrione adsorption decreased as follows: Toulouse > Dijon > Châlons. Sulcotrione adsorption increased when soil pH decreased (Rouchaud *et al.*, 1998a), but, contrary to results of Wilson and Foy (1992), adsorption seemed to be independent of soil organic carbon content, with Koc values varying between 17 and 132 L kg^{-1}.

Numerous studies have shown that solubility in water (S), Kow, parachor (P), first-order molecular connectivity index ($^1\chi$) and dipole moment (μ) are strongly related to chemical adsorption strength (Meylan *et al.*, 1992; Lohninger, 1994; Sabljic *et al.*, 1995): when S and μ decrease and when Kow, P, $^1\chi$ increase, adsorption increases. Trifluralin which has a low μ and S, a high Kow, P and $^1\chi$ (Table 2.1), was more strongly adsorbed than metazachlor, metamitron and sulcotrione. These three herbicides, more soluble in water and more polar have an important affinity for the liquid phase that limits their adsorption.

The high solubility in water, high polarity, and weak parachor of glyphosate should induce a weak adsorption unlike obtained results. However, ionizable molecules and molecules with phospho-groups like glyphosate (Tao and Lu, 1999; Meylan *et al.*, 1992) involve high-energy binding adsorption phenomena (ionic and coordination bindings, complex formation with metals in solution or at the solid-liquid interphase). Trifluralin adsorption was through hydrophobic exclusion mechanisms in addition to weak energy interactions, and metazachlor, metamitron and sulcotrione adsorption is likely the result of weak energy interactions (hydrogen bridges and Van der Waals interactions).

2.3. Herbicides adsorption on soils profiles

Kd values on soil profiles (Fig. 2.3) are almost comparable to those determined on surface soils, and adsorption decreased as follows: glyphosate > trifluralin > metamitron > metazachlor > sulcotrione. Glyphosate retention in soil profiles showed an adsorption increase

with depth in the three soils except in the 20-30 cm horizon of Toulouse soil. In contrast, adsorption of others herbicides decreased with depth.

The primary correlations with glyphosate's Kd were as follows (linear correlation coefficient, r): total copper content (0.89), soil pH (-0.87), complexable Fe and Mn extracted with EDTA (0.96 and 0.86 respectively), total phosphate content (-0.82), amorphous iron (0.67). These correlations were in agreement with Sprankle *et al.* (1975), Piccolo *et al.* (1994), Morillo *et al.* (2000), and de Jonge *et al.* (2001). Copper content in soils enhances glyphosate retention because of surface complex and soluble complex formation favouring its adsorption (Morillo *et al.*, 2000). Soil pH determines glyphosate ionisation and the surface charge of soil constituents: generally, adsorption increased when pH decreased (Sprankle *et al.*, 1975; McConnell and Hossner, 1985). Glyphosate adsorption decreased with increasing phosphate content because of competition phenomena for adsorption sites; glyphosate is adsorbed on soil constituents mainly through its phosphonic moiety (Sprankle *et al.,* 1975; de Jonge *et al.*, 2001) and phosphate could exclude glyphosate from sorption sites (Gimsing and Borggaard, 2001). Amorphous iron enhanced glyphosate adsorption on soils by ligand exchange mechanisms (Sprankle *et al.*, 1975; Piccolo *et al.*, 1994). In contrast with Morillo *et al.* (2000) but in agreement with de Jonge *et al.* (2001), soil organic carbon content is not correlated to glyphosate adsorption (r = -0.23).

Trifluralin, metazachlor and metamitron adsorption on soils was correlated to soil organic carbon content (r = 0.91, 0.88, 0.50 respectively) in agreement with Peter and Weber (1985), Tavares and Rezende (1998), Beulke and Malkomes (2001), and Madsen *et al.* (2000).

Sulcotrione Kd was mainly inversely correlated with pH (r = -0.85) as reported by Rouchaud *et al.*, (1998a): adsorption increases with decreasing pH. A positive correlation with total copper content (r = 0.91) and the complexable metals Fe and Mn extracted by EDTA (r = 0.90 and 0.78 respectively) is evident, which may be due to formation of a transition metals-sulcotrione complex.

Conclusion

A study of herbicide retention in three soils demonstrated that glyphosate was the most adsorbed herbicide. Glyphosate adsorption was time-dependent and it degraded to AMPA, which was less adsorbed. Glyphosate adsorption depended on pedological factors: soil pH, copper, phosphate and amorphous iron content. Trifluralin was also strongly adsorbed, reaching equilibrium before 24 h. Its adsorption correlated positively with soil organic carbon content, and was explained by its low water solubility or high Kow, large molecular volume and high first-order connectivity index. In contrast, metazachlor, metamitron and sulcotrione adsorption in soils was low. Metazachlor and metamitron adsorption mainly depended on soil organic carbon content, while sulcotrione adsorption depended on pH. The low adsorption of these herbicides was also consistent with their moderate water solubility, low first-order connectivity index, molecular volume and polarity. Adsorption kinetics of these herbicides showed a time-dependency probably related to their capacity to diffuse into soil micro-pores. A consequence is that the measured adsorption coefficients at 24 h will likely be smaller than the true ones, resulting in an overestimation of their mobility in soil. The adsorption study on soil profiles demonstrated that glyphosate mobility in profiles decreased with depth, while for the four other herbicides potential mobility increased with profile depth. Furthermore, the potential mobility of herbicides as estimated from the adsorption coefficients must be complemented by data on their persistence and the mobility of their metabolites. The effect of ageing on herbicide retention also needs to be considered to realistically evaluate pesticide mobility in soils.

GM crop introductions associated with glyphosate, made in part to decrease risks of environmental pollution (particularly toward groundwater), may help address observed increases in environmental contamination by herbicides. Glyphosate's foliar application and its ready adsorption in soils may reduce herbicide impacts to groundwater despite larger overall use rates. To illustrate this point, available herbicide concentration in the soil liquid phase was estimated from the adsorption Kd coefficients (Fig. 2.4). For this estimation, soil water content was set to the water holding capacity for each soil (Table 2.1), and the herbicide application rate was the maximum permissible in France (for glyphosate, a low and high level was used, and foliar interception was not considered). Even with the highest rate of glyphosate, its available concentration in the surface soil solution is one order lower than that of metamitron, metazachlor and sulcotrione. Glyphosate soil solution concentration was of the

same order as trifluralin, which had the lowest overall concentration. However, trifluralin is a narrow-spectrum herbicide that can not be used alone, while glyphosate is a broad-spectrum herbicide and can replace most other herbicides when used with glyphosate-resistant GM crops.

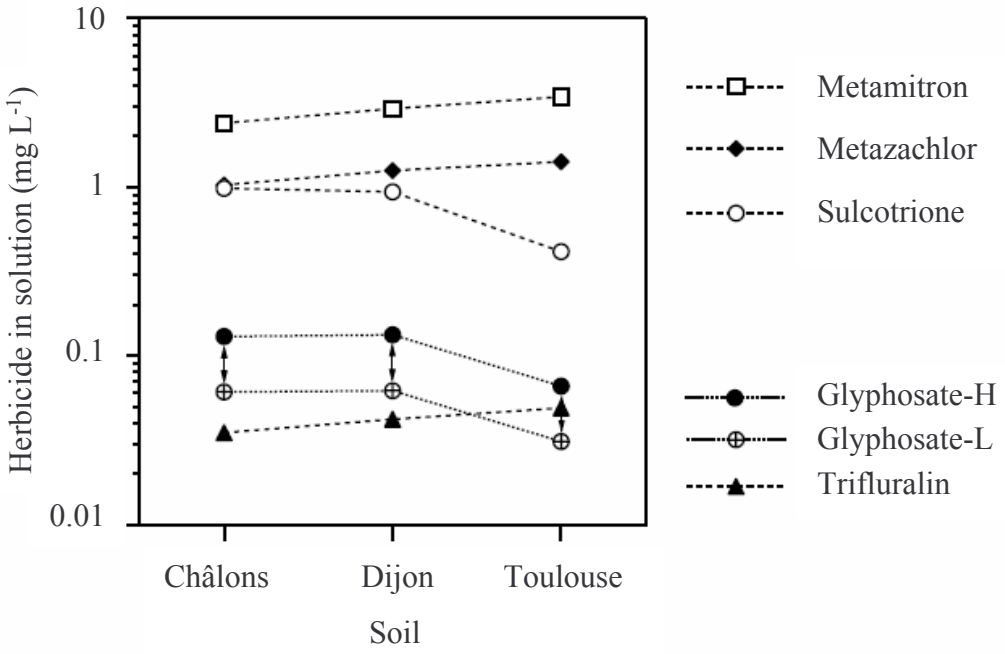


Figure 2.4: Estimation of herbicide concentration in soil solution of three soils at 0-10 cm depth using measured Kd values and water contents corresponding to the field capacity of each soil. Herbicide application rate was the maximum permissible amount. For glyphosate, two levels were considered: H-high level of 3060 g ha^{-1}, and a L-low level of 1440 g ha^{-1}. The fraction of herbicide in solution is 1/(1+Kd/H), were H is the water content.

II. Désorption des herbicides et formalisation de leur rétention en fonction du temps de résidence dans le sol

Desorption and time-dependent sorption of herbicides in soils

Laure Mamy and Enrique Barriuso*

Unit of Environment and Arable Crops, National Institute for Agronomical Research
78850 Thiverval-Grignon, France
* Corresponding author

Article soumis.

Desorption and time-dependent sorption of herbicides in soils

Abstract

Retention partly controls the behaviour of pesticides in the environment. It is usually characterized by sorption partitioning coefficients, along with sorption and desorption isotherms, but this approach suffers several limitations. First, the residence time of pesticide residues is known to modify retention properties. Secondly, contrary to sorption parameters, which are easily interpreted, desorption-related parameters are scant and difficult to make use. The objective of this study was thus to maximize the exploitation of sorption/desorption data to characterize desorption along with the effect of aging on retention. The experiments involved three soil types and five herbicides: a broad-spectrum herbicide, glyphosate, and four commonly-used selective herbicides: trifluralin and metazachlor (used with oilseed rape), metamitron (sugarbeet), and sulcotrione (maize). Sorption isotherms were not linear and herbicide desorption was markedly hysteretic. Desorption was inversely related to adsorption, being low (< 30% of initial sorbed amount) when sorption was high, for glyphosate and trifluralin, and high (> 50%) when sorption was low (for metazachlor, metamitron, and sulcotrione). Furthermore, desorption isotherms depended on initial herbicide concentration, but adapted desorption parameters can be calculated from only one isotherm. Soil retention of

metazachlor, metamitron and sulcotrione increased with time, while that of trifluralin remained stable. Calculated apparent sorption parameters increased with time because of herbicide concentration decrease due to degradation, non-linear sorption isotherms, hysteretic desorption, and bound residues formation. The sorption of glyphosate was almost total, and its degradation was very quick so that aging effect could not be determined. Glyphosate degraded to a main metabolite aminomethylphosphonic acid (AMPA), whose sorption increased with time, but was lower than that of glyphosate. Generalised equation describing sorption and desorption were derived, which could be implemented in pesticide fate models to take into account sorption and desorption parameters as well as their time-dependency.

Introduction

The fate of pesticides in the environment is closely related to their availability, particularly when pesticides are in the soils. Following pesticide spray, a large proportion of applied dose reaches the soil surface, because of direct application and/or after foliage wash off (Torstensson, 1985). Further dispersion of pesticides toward other environmental compartments (water, plants, and atmosphere) strongly depends on their behaviour in soil, particularly on their retention. It is possible to assess the availability of pesticides to pollution processes by characterizing the two main retention processes, sorption and desorption (Lehman *et al*., 1990; Barriuso *et al*., 1992; Koskinen *et al*., 2001). One of the most important applications of such characterization is the estimation of herbicides' leaching potential, since increased retention implies lower vulnerability to leaching (McCall & Agin, 1985; Cox *et al*., 1998). Because sorption usually increases with increasing pesticide residence time in soils, simplistic equilibrium partitioning coefficients based on freshly-treated soil samples with pesticides is inadequate and may lead to erroneous predictions (Koskinen *et al*., 2001). This aging effect should thus be characterized and taken into account in numerical models for pesticide leaching (Cox *et al*., 1998). Sorption-desorption processes have been shown to be partially non reversible in many cases, and desorption is frequently hysteretic (Clay & Koskinen, 1990; Beigel *et al*., 1997; Weber *et al*., 1998). Furthermore, although sorption is often determined over short time intervals ranging from a few hours to a few days (Grover *et al*., 1979; Vink *et al*., 1996; Baer & Calvet, 1999; Madsen *et al*., 2000; De Jonge *et al*., 2001; Coquet & Barriuso, 2002; Sharer *et al*., 2003), the retention of pesticides is affected by their

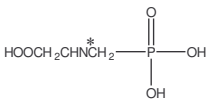
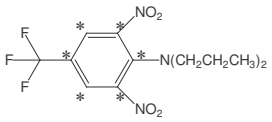
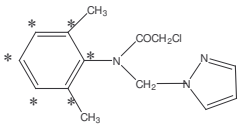
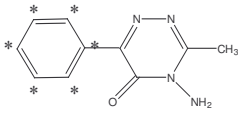
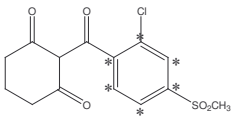
residence time in soil through diffusion into soil microporosity, physical entrapment or degradation (Lehman *et al*., 1990; Beigel *et al*., 1997; Cox *et al*., 1998; Koskinen *et al*., 2001).

The objective of this study was to propose experimental approaches of sorption and desorption leading to a mathematical formalisation taking on account the time-dependency of these processes, including aging effects. It was applied to five herbicides chosen for their contrasting physico-chemical characteristics, and their use on crops in rotation in the same experimental fields. One additional interest of this work was to compare herbicides behaviour because of one herbicide was the glyphosate which could substitute the others chosen herbicides if genetically modified (GM) plants resisting to glyphosate were introduced.

Commonly-used herbicides on oilseed rape, sugarbeet and maize crops are trifluralin and metazachlor, metamitron and sulcotrione, respectively. Metazachlor, metamitron and sulcotrione are generally weakly adsorbed on soils (Sanchez-Martin *et al*., 1995; Vink *et al*., 1996; Baer & Calvet, 1999; Madsen *et al*., 2000; Beulke *et al*., 2001), while trifluralin and glyphosate are strongly adsorbed (Hance, 1976; Grover *et al.*, 1979; Tavares & Rezende, 1998; De Jonge *et al*., 2001; Coquet & Barriuso, 2002). To compare these herbicides all other things being equal, previous studies were conducted in the same experimental conditions, with a focus on adsorption (Mamy & Barriuso, 2004a) and degradation (Mamy *et al*., 2004) properties. Because of the close relationship between the leaching depth of a compound and its adsorption coefficient (Calvet, 1989), results showed that glyphosate had the lowest dispersion risks, nevertheless depending on soil type (Mamy & Barriuso, 2004a). This previous study needed to be completed with results on herbicide desorption, for which few results exist in literature (Grover *et al.*, 1979; Piccolo *et al*., 1994; Tavares & Rezende, 1998; De Jonge *et al*., 2001), and by investigating the effect of residence time on herbicide retention for which, to the best of our knowledge, no result exists.

The experiments reported here were conducted with three different soils, coming from experimental trials where the impacts of GM plants have been studied since 1995. The contrasted physico-chemical properties of these soils, along with their being located in various climatic regions enabled us to cover the main cropping conditions for oilseed rape, sugarbeet and maize. Sorption and desorption were characterized with isotherms, and laboratory incubations were done to study the soil retention of herbicides and their metabolites as a function of their residence time in soil.

Table 2.4: Physicochemical properties of herbicides and characteristics of the ^{14}C-labeled materials

Herbicide	Structural formula	pKa	Log Kow	Solubility in water (mg L^{-1})	Specific activity (MBq $mmol^{-1}$)	Radio-purity (%)
Glyphosate[a]		<2 2.6 5.6 10.6	- 4.1	12000	81	99.2
Trifluralin[b]		-	5.07	0.22	2960	98.6
Metazachlor[c]		-	2.13	430	1761	95.5
Metamitron[d]		-	0.83	1700	477	98.0
Sulcotrione[e]		3.1	< 0.75	165	720	91.0

[a]Sigma Chemicals, St Louis, USA. [b]Amersham, Buckinghamshire, UK. [c]BASF, Limburgerhof, Germany. [d]International Isotope, Munich, Germany. [e]Izotop, Budapest, Hungary.

Table 2.5: Soil Properties

	g kg^{-1} of soil					
Soil site	**Clay**	**Silt**	**Sand**	**$CaCO_3$**	**Organic carbon**	**pH (water)**
Châlons	93	72	7	819	20.02	8.2
Dijon	377	296	152	167	12.96	8.2
Toulouse	235	323	439	3	4.92	7.6

1. Materials and Methods

1.1. Herbicides

The herbicides used were glyphosate (*N*-(phosphonomethyl)glycine), trifluralin (2,6-dinitro-*N*,*N*-dipropyl-4-trifluoromethylaniline), metazachlor (2-chloro-*N*-(2,6-dimethyl-phenyl)-*N*-pyrazol-1-ylmethyl)acetamide), metamitron (4-amino-4,5-dihydro-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5-one), and sulcotrione (2-(2-chloro-4-mesylbenzoyl)cyclohexane-1,3-dione) (Table 2.4). For sorption studies, solutions of ^{14}C-labeled herbicides were prepared by isotopic dilution with non-labeled herbicide (analytical standards, >99% purity) in 0.01 *M* $CaCl_2$ at six different concentrations, ranging from 10 to 0.2 mg L^{-1}. The range used for trifluralin was 0.16 to 0.02 mg L^{-1} due to the low solubility in water of this compound. For glyphosate, solutions were also prepared in deionised water at the same concentrations. Each solution contained 0.166 MBq L^{-1}. For the incubation experiments, water solutions in 0.01 *M* $CaCl_2$ of labeled herbicides were prepared at 10.8, 9.1, 8.1, 8.3 mg L^{-1} and contained 5.24, 7.72, 7.49 and 6.88 MBq L^{-1} for ^{14}C-glyphosate, ^{14}C-metazachlor, ^{14}C-metamitron and ^{14}C-sulcotrione, respectively. The solution of ^{14}C-trifluralin was prepared in methanol (8.9 mg L^{-1} and 7.84 MBq L^{-1}) because of the low water solubility of trifluralin.

1.2. Soils

Samples were taken from the surface layer of soil (0-10 cm) in three French experimental GM trials located in the Champagne, Bourgogne, and Midi-Pyrénées regions, near the cities of Châlons, Dijon, and Toulouse, respectively. The Châlons soil is a superficial rendzina developed over limestone subsoil; the Dijon soil is a calcareous cambisol with clay-loam texture; and the Toulouse soil is a desaturated cambisol with silt-loam texture. Soil samples were air-dried and passed through a 2-mm sieve prior to use. Selected properties of the soil samples are reported in Table 2.5.

1.3. Sorpion/desorption studies with batch equilibration

Soil sorption isotherms were first determined by batch equilibration using glass centrifuge tubes, containing a mix of 10 mL of herbicide solution and 2 g of dry soil. Each combination of soil type, herbicide, and concentration level was duplicated. Tubes were shaken mechanically for 24 h at 20 ± 2 °C in the dark and centrifuged for 15 min at 1800 × *g*. Blanks were prepared without soil but otherwise handled identically. Only trifluralin adsorbed

on tubes, with an average loss of 17% of the initial soluble radioactivity. Herbicide sorption isotherms were calculated for each soil/herbicide using the Freundlich equation:

$$x/m = K_{fa}\, C_e^{\,na} \quad (1)$$

where x/m is the amount of ^{14}C-herbicide sorbed on the soil (mg herbicide kg^{-1} soil), calculated from the concentration difference between the initial herbicide solution and the corresponding centrifuged supernatant after equilibration; C_e is the herbicide concentration in the supernatant solution (mg herbicide L^{-1}); and K_{fa} and n_a are empirical adsorption coefficients.

Desorption was measured immediately after sorption from all equilibrium points of the sorption isotherms. After sorption equilibration, most of the supernatant was removed and replaced by an equivalent volume of herbicide-free 0.01 *M* $CaCl_2$ or deionised water (for glyphosate) solution. All volumes were evaluated by weighing on a 0.1 mg precision scale. Tubes were vortexed to disperse soil pellets, and the suspensions were mechanically shaken for 24 h at 20 ± 2°C. The suspensions were then centrifuged for 15 min at 1800 × *g*, and the supernatant was again replaced with herbicide-free solution. Five successive desorptions were done for each sample. Supernatant radioactivity content was determined after each desorption to quantify amount of desorbed herbicide. Selected supernatant samples were also analysed by HPLC to check the nature of the radioactivity. Glyphosate required more intensive HPLC analyses because of its quick degradation to AMPA. The amount of herbicides still sorbed on the soils at each desorption stage was calculated as the difference between the initial sorbed amount and the desorbed amount. Desorption isotherms were described with a Freundlich model:

$$x/m = K_{fd}\, C_e^{\,nd} \quad (2)$$

where x/m is the fraction of herbicide that is still sorbed on the soil (mg kg^{-1}), C_e is the herbicide equilibrium concentration (mg L^{-1}), and K_{fd} and n_d are empirical desorption coefficients.

Furthermore, linear distribution coefficients (K_d, L kg^{-1}) were calculated for each point of the sorption isotherms as follows:

$$K_d = x/m \,/\, C_e \quad (3)$$

Likewise, linear distribution coefficients were calculated for all first desorption points after 24 h desorption:

$$K_{d24} = (x/m)_{24} \,/\, C_{e24} \quad (4)$$

where $(x/m)_{24}$ and C_{e24} are the sorbed and the solution concentrations, respectively, of the first 24 h desorption. The first desorption points, $(x/m)_{24}$ and C_{e24}, corresponding to the six

different initial concentrations were interpolated. The resulting curve represents a pseudo-sorption isotherm obtained after a single 24-h desorption process, and may be described by the following Freundlich equation:

$$(x/m)_{24} = K_{f24}\, C_{e24}^{n24} \quad (5)$$

Equations (4) and (5) are not true sorption or desorption isotherms, but allow a mathematical description of the relationship between the herbicide sorbed amount and its concentration in solution after a desorption by 24 h shaking.

1.4. Estimation of the apparent sorption coefficients

These were determined by incubating soil-herbicide samples with the following procedure. A mass of fresh soil equivalent to 10 g of dry soil was placed in 500 mL hermetically stoppered jars. Soil-water content was adjusted to reach a water potential of -161 kPa by adding ^{14}C-herbicides water solutions and MilliQ water (Millipore) if necessary. The final concentrations of herbicides were 1 mg kg^{-1} dry soil corresponding approximately to agronomic doses of 1 kg ha^{-1}. The applied radioactivity was 0.57, 0.86, 0.83, 0.81 and 0.68 MBq kg^{-1} dry soil for glyphosate, trifluralin, metazachlor, metamitron and sulcotrione, respectively. Each jar contained a vial with 2 mL of 2 *M* NaOH to trap evolved $^{14}CO_2$, and a vial with 10 mL of water to keep the relative humidity constant. Wool glass with 1.5 mL of paraffin oil was put on the top of the jars containing trifluralin to trap volatilized organic compounds while allowing CO_2 to go through. Soils samples were incubated at 28 ± 1°C in the dark, during 140 d. During the incubation, soil water content was periodically adjusted by weighing each jar. Triplicates were done for each herbicide, soil, and sampling dates (see below). The NaOH traps and wool glass caps were periodically sampled and replaced.

On days 0, 3, 7, 14, 28, 63 and 140 after the beginning of the incubation, herbicide residues were sequentially extracted. Water-extractable residues were recovered by shaking soil samples for 24 h in 50 mL of a $CaCl_2$ 0.01 *M* water solution. The water extracts were recovered by centrifugation (15 min at 1800 × *g*), and the pellets were extracted again three times with different solvents allowing to recover the total extractable amounts. The solvents used were: NH_4OH 0.54 *M* for glyphosate (Aubin & Smith, 1992), methanol for trifluralin, metazachlor and metamitron, and a mixture of 10% HCl 0.1 *M* in water and 90% acetonitrile (V/V) for sulcotrione. Non-extractable (bound) herbicide corresponded to the radioactivity remaining in the pellet soils after the four extractions.

The procedure for water ^{14}C-residues extraction was similar to that used to measure sorption and desorption by the batch technique, based on similar soil:solvent ratios, time equilibration and supernatant recovery. It allows to calculate an apparent sorption coefficient K_{app} (L kg^{-1}) for each herbicide and metabolite, as follows:

$$K_{app} = (x/m)_{app} / C_{eapp} \quad (6)$$

where C_{eapp} (mg L^{-1}) is the concentration of ^{14}C-herbicide or metabolite in the $CaCl_2$ extract, and $(x/m)_{app}$ (mg kg^{-1}) is the estimated ^{14}C-herbicide or metabolite remaining sorbed. The latter can be estimated either on the basis of the extractable amount recovered with the non-aqueous solvents, or on the basis of the total extractable residues plus the non-extractable residues remaining in the soil. All calculations were done from the results of the HPLC analysis. When non-extractable residues were considered as a part of the sorbed amounts, it was assumed that the proportion of herbicides or its metabolites in the bound residues was similar to that in the extracts.

1.5. Analysis

Total radioactivity content was measured by liquid scintillation counting (LSC) using a Tri-Carb 2100 TR counter (Packard Ins.) with external standardisation and Ultima Gold XR (Packard) as liquid scintillation cocktail. For the batch sorption experiment, 4 mL of scintillation cocktail were added to 0.5 mL of each supernatant. For the incubation experiment, NaOH traps, paraffined wool glass, and aliquots of 1 mL of each extract were mixed with 10 mL of scintillation cocktail. Radioactivity in the solid samples containing the non-extractable residues was measured by LSC of the $^{14}CO_2$ evolved after combustion of triplicate 150 mg samples of ground dry soil in a Sample Oxidiser 307 (Packard Ins.).

The HPLC analyses were done in selected sorption supernatants and in all the extracts. The triplicate water-$CaCl_2$ extracts of each sample were pooled to produce sufficient radioactivity. Glyphosate extracts were concentrated using a rotary evaporator under vacuum, and subsequently acidified to a pH of 2 with H_3PO_4. The water extracts of trifluralin, metazachlor, metamitron and sulcotrione were concentrated by solid phase extraction (SPE) with Alltech C18 cartridge (100 mg), and eluted with methanol. Sulcotrione water extracts were acidified to a pH of 2 with HCl before SPE concentration on C18 cartridge. The three successive extracts with non-aqueous solvent were pooled for each sample, and concentrated by evaporation under vacuum. Concentrated samples were filtered with a syringe-regenerated cellulose filter (0.45 µm, Alltech). HPLC analyses were done with a Waters chromatography appliance (System controller 610, Autosampler 717) coupled on line with a radioactive flow

detector (Flo-one A-500, Packard-Radiomatic). Glyphosate was analysed on a Sax Adsorbosphere column (Alltech, 5 µm, 250 × 4.6 mm), the mobile phase was KH_2PO_4 0.34 g L^{-1} adjusted to pH 2.1 with H_3PO_4. The extracts of other herbicides were analysed on a Novapak C18 column (Waters, 5 µm, 250 × 4.6 mm). Inverse phase chromatography with optimised gradient of water/methanol was used to analyse the extracts of trifluralin, metazachlor and metamitron. Ion-pair chromatography was used for sulcotrione extracts using optimised gradient of water/methanol with 0.01 *M* tetra-n-butylammoniumchloride. In all analyses, the mobile phase flow rate was 1.0 mL min^{-1}, and the injected sample volumes varied between 100 and 700 µL depending on the radioactivity content and on the solvent nature of the samples.

2. Results and Discussion

2.1. Reversibility of herbicide sorption on soils

The laboratory batch experiments enabled to construct sorption and desorption isotherms (Figure 2.5), and to characterize herbicide retention and its reversibility. Glyphosate and trifluralin were strongly sorbed with $K_{fa} > 20$ (Table 2.6). In contrast, the sorption of metazachlor, metamitron and sulcotrione on soils was low, with $K_{fa} < 2$. The results on sorption are consistent with previously identified trends (Mamy & Barriuso, 2004a), indicating that the sorption of trifluralin, metazachlor and metamitron increased with soil organic carbon content, whereas that of sulcotrione increased when soil pH decreased. The presence of $CaCl_2$ in the solution systematically increased the sorption of glyphosate compared to the deionised water solution. Glyphosate sorption increased when soil pH and phosphate content decreased, and when soil Cu and hydroxide amorphous Fe content increased (Mamy & Barriuso, 2004a).

Figure 2.5 shows all the desorption isotherms measured over the range of initial concentrations imposed. For the five herbicides, desorption isotherms were very hysteretic, showing that sorption was not reversible. It fitted well to the Freundlich model with correlation coefficients greater than 0.9, except for the desorption isotherms of glyphosate on the more sorptive soils (Dijon and Toulouse). The desorption coefficients K_{fd} are related to the sorption parameters, and this relationship allows to characterise the hysteretic degree of sorption (Hornsby & Davidson, 1973; Barriuso *et al*., 1994).

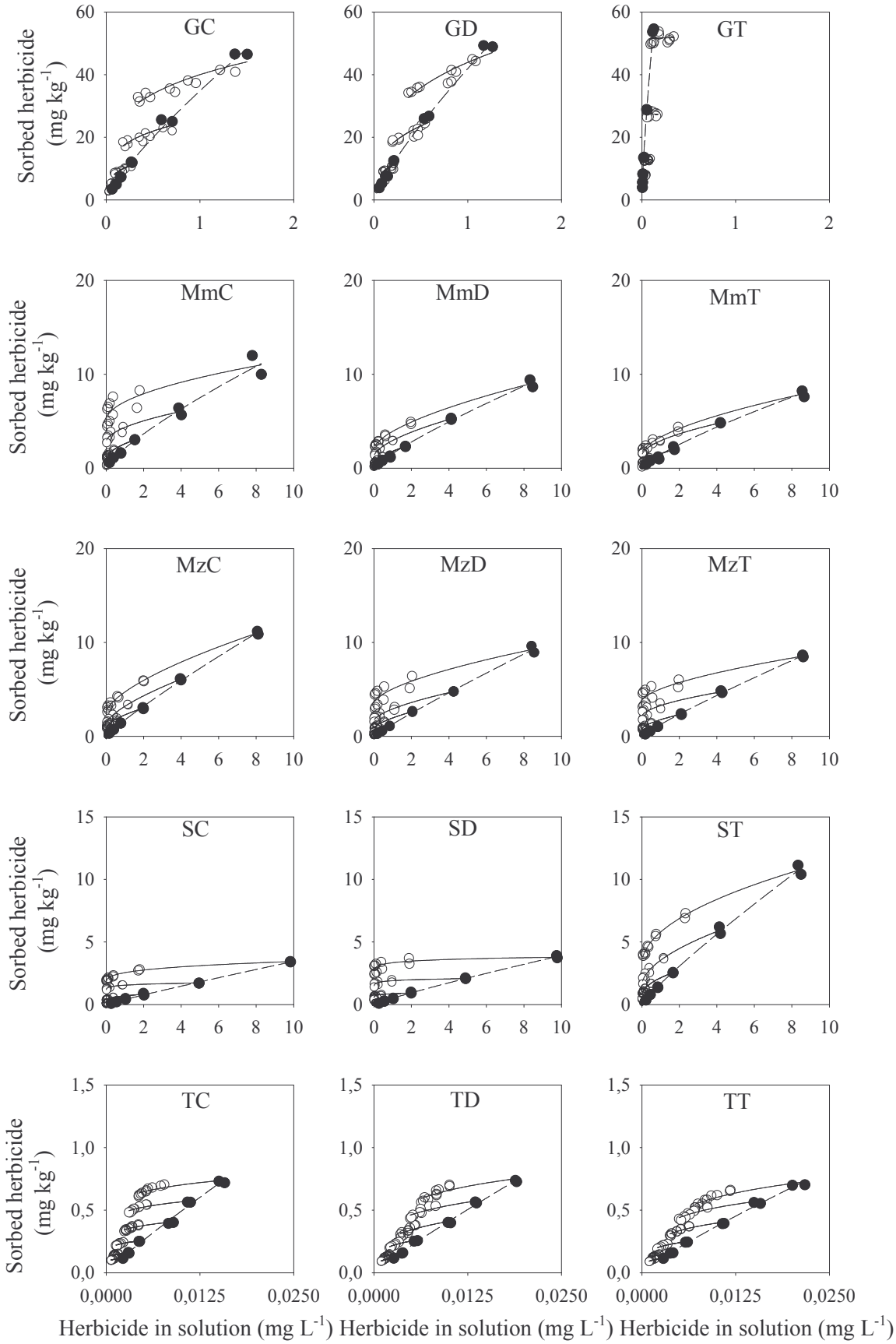


Figure 2.5: Adsorption and desorption isotherms of glyphosate (G), metamitron (Mm), metazachlor (Mz), sulcotrione (S) and trifluralin (T) on Châlons (C), Dijon (D) and Toulouse (T) soils. Solid circles correspond to the adsorption points used to initiate the desorption isotherms.

Table 2.6: Parameters Used for Herbicides Sorption and Desorption Characterization

		Glyphosate (water) [e]	Glyphosate	Trifluralin	Metazachlor	Metamitron	Sulcotrione
Châlons soil	K_{fa} [a]	17.6 ± 0.5	34.8 ± 0.6	33.1 ± 5.6	1.73 ± 0.05	2.12 ± 0.22	0.40 ± 0.01
	n_a [a]	0.76 ± 0.03	0.80 ± 0.02	0.91 ± 0.03	0.88 ± 0.01	0.78 ± 0.05	0.92 ± 0.02
	H [b]	0.44 ± 0.05	0.30 ± 0.02	0.13 ± 0.01	0.35 ± 0.04	0.33 ± 0.13	0.13 ± 0.06
	K_{f24} [c]	22.3 ± 0.4	34.9 ± 0.7	73.2 ± 15.3	3.08 ± 0.04	4.50 ± 0.14	1.66 ± 0.03
	n_{24} [c]	0.79 ± 0.02	0.85 ± 0.03	0.94 ± 0.04	0.92 ± 0.02	0.93 ± 0.05	0.93 ± 0.03
	k [d]	-	0.26 ± 0.02	0.021 ± 0.002	0.29 ± 0.01	0.07 ± 0.01	0.29 ± 0.01
Dijon soil	K_{fa}	32.9 ± 0.2	41.9 ± 0.5	27.9 ± 2.7	1.29 ± 0.06	1.56 ± 0.08	0.51 ± 0.01
	n_a	0.86 ± 0.01	0.80 ± 0.02	0.91 ± 0.02	0.91 ± 0.02	0.82 ± 0.02	0.88 ± 0.01
	H	0.72 ± 0.08	0.34 ± 0.02	0.24 ± 0.02	0.25 ± 0.04	0.46 ± 0.10	0.07 ± 0.03
	K_{f24}	38.5 ± 0.1	46.4 ± 0.4	54.2 ± 6.6	2.83 ± 0.10	2.71 ± 0.06	1.94 ± 0.05
	n_{24}	0.91 ± 0.00	0.88 ± 0.01	0.94 ± 0.02	1.04 ± 0.05	0.86 ± 0.03	0.92 ± 0.04
	k [d]	-	0.14 ± 0.01	0.018 ± 0.002	0.22 ± 0.00	0.24 ± 0.02	0.18 ± 0.02
Toulouse soil	K_{fa}	60.5 ± 0.5	276 ± 13	20.6 ± 2.2	1.26 ± 0.04	1.45 ± 0.09	1.66 ± 0.08
	n_a	0.88 ± 0.01	0.77 ± 0.02	0.87 ± 0.02	0.89 ± 0.01	0.79 ± 0.03	0.87 ± 0.02
	H	0.17 ± 0.02	< 0.01	0.25 ± 0.05	0.24 ± 0.05	0.40 ± 0.07	0.32 ± 0.04
	K_{f24}	50.8 ± 0.4	457 ± 98	34.8 ± 3.1	3.01 ± 0.11	2.58 ± 0.09	3.26 ± 0.03
	n_{24}	0.97 ± 0.01	1.25 ± 0.11	0.89 ± 0.02	0.95 ± 0.06	0.76 ± 0.05	0.93 ± 0.01
	k	-	0.094 ± 0.005	0.037±0.002	0.17 ± 0.00	0.02 ± 0.00	0.20 ± 0.01

[a] K_{fa} and n_a, coefficients of sorption isotherms (Equation 1), data from (*21*). [b] H, hysteretic index (Equation 9). [c] K_{f24} and n_{24}, coefficients of pseudo-sorption isotherms built from the first point of desorption isotherms (Equation 5). [d] k, first order degradation kinetics in d^{-1} (Equation 13), data from (*22*). [e] Data from sorption/desorption studies with glyphosate in water solution, others studies were conducted in water-$CaCl_2$ solutions.

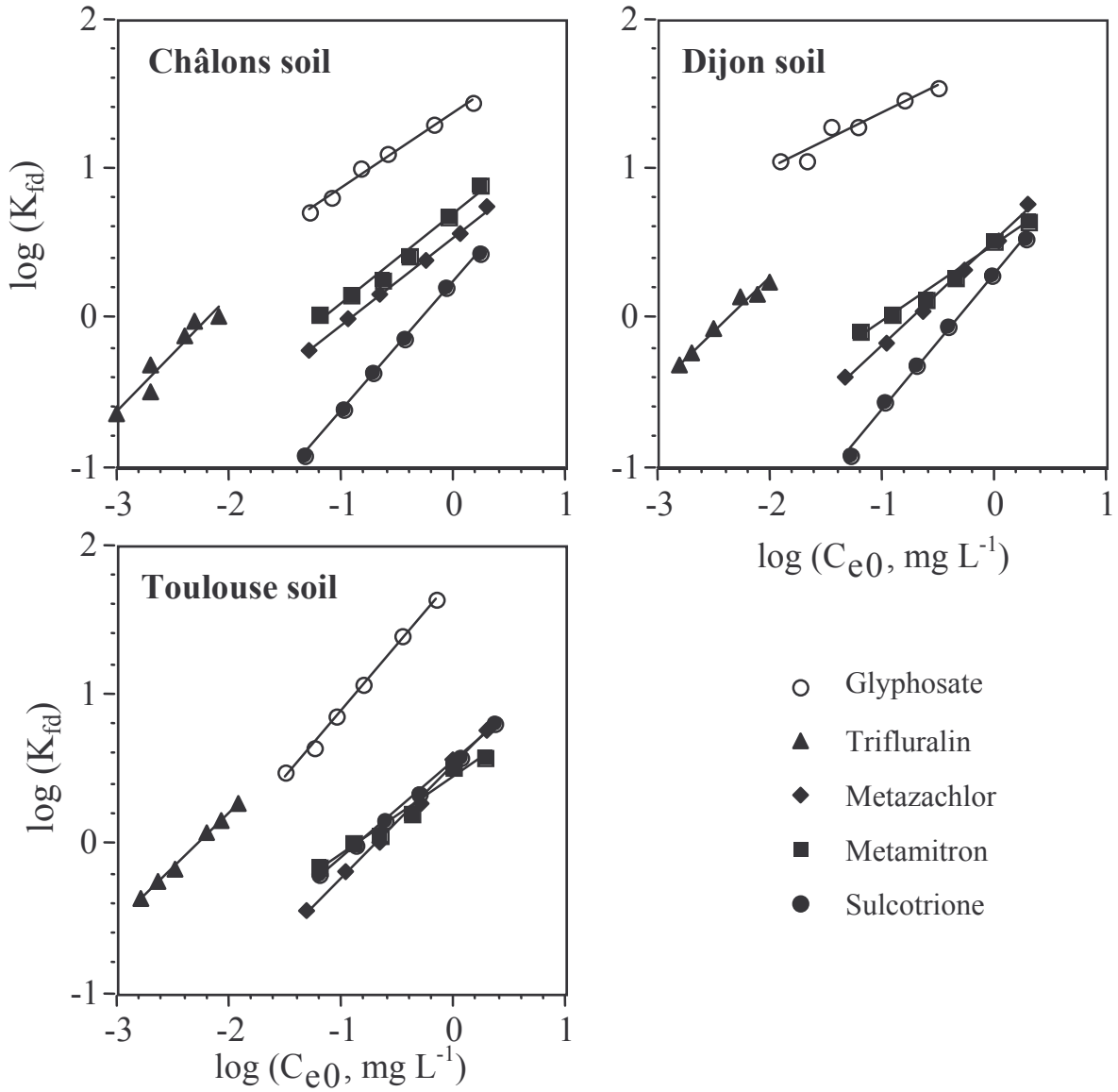


Figure 2.6: Logarithmic relationship between the herbicide concentrations in solution at the beginning of desorption process (C_{e0}) and the corresponding Freundlich desorption isotherm parameters, K_{fd}. Results are given for the 5 herbicides in each soil.

The first point of a desorption isotherm belongs to the sorption isotherm, hence applying equations (1) and (2) yields:

$$(x/m)_0 = K_{fa} (C_{e0})^{na} = K_{fd} (C_{e0})^{nd} \quad (7)$$

where $(x/m)_0$ and C_{e0} are the sorbed and solution concentrations, respectively, for the common point on the sorption and desorption isotherms. It follows that:

$$K_{fd} = K_{fa} C_{e0}^{na\,(1 - H)} \quad (8)$$

where H is the hysteretic index, defined as:

$$H = n_d / n_a \quad (9)$$

Solving equation (8) for $(x/m)_0$ yields:

$$K_{fd} = K_{fa}^{\ H} (x/m)_0^{(1 - H)} \quad (10)$$

Equation (10) shows that K_{fd} varies with the amount of herbicide sorbed before the onset of desorption. Theoretically, there is no hysteresis when $H = 1$ (Barriuso *et al*., 1994; O'Connor *et al*., 1980). In practice, no hysteresis can be defined when $0.7 < H < 1.0$, and when H decreases, hysteresis increases and adsorption is more irreversible (Barriuso *et al*., 1994). An important point in pesticide desorption studies is the possibility of using a general formalism independent of the initial pesticide concentration range. In that respect, the transformation of Equation (8) to:

$$Log(K_{fd}) = Log(K_{fa}) + n_a (1\text{-}H)\ Log(C_{e0}) \quad (11)$$

allows to test whether it is relevant to use a general formula to describe desorption. When $Log(K_{fd})$ is linearly correlated to $Log(C_{e0})$, it can be concluded that desorption is only regulated by sorption mechanisms and that there are no additional non-sorptive processes. Figure 2.6 shows the range of K_{fd} values and their relationship to C_{e0} obtained from the desorption isotherms of Figure 2.5. The linearity of the relationships in all cases shows that desorption is mainly controlled by sorption processes, and that the mechanisms involved comply with similar formalisms. These results also show that only one desorption isotherm obtained with one initial concentration is enough to describe sorption/desorption process taking in account the sorption/desorption hysteresis. The generalised formalisms presented in Equations (8) and (10) allows to estimate the desorption isotherms for other initial concentrations.

Desorption isotherms of glyphosate exhibited contrasting shapes depending on soil type and on the presence of $CaCl_2$ in solution. The highest hysteresis occurred in the Toulouse soil with $CaCl_2$ (Table 2.6), for which the Freundlich model gave a poor fit to the desorption isotherms.

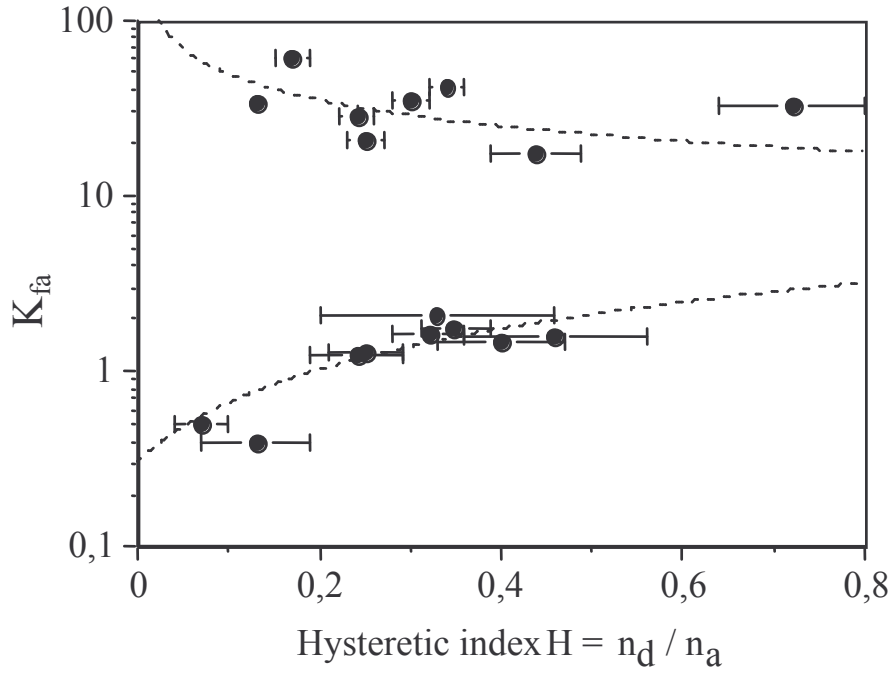


Figure 2.7: Relationship between the index of hysteresis (*H*) calculated as the ratio of Freundlich exponents for sorption and desorption isotherms (n_d / n_a), and the Freundlich sorption coefficient (K_{fa}). All results for the 5 herbicides and the 3 soils are reported without identification. Horizontal bars represent the standard deviation of *H* values.

In Châlons and Dijon soils, *H* values were conversely higher, particularly for glyphosate in deionised water, showing that sorption was more reversible than in the Toulouse soil. Chromatographic analyses of glyphosate supernatants after each desorption steps showed a high decrease in the concentration of glyphosate with the number of desorption cycles. Glyphosate was mainly degraded to AMPA (results no shown), while unidentified metabolites were also observed but in negligible amounts. The proportion of AMPA in the supernatant paralleled the magnitude of glyphosate sorption. The fact that desorbed amounts were higher for AMPA than for glyphosate implies a lower retention of AMPA by the soil.

The amounts of desorbed ^{14}C after five desorptions, expressed as a percentage of initial sorbed radioactivity, varied between 28% (Toulouse) and 40% (Châlons and Dijon) in the case of glyphosate in deionised water, and between 6% (Toulouse) and 30% (Châlons and Dijon) in the case of glyphosate in $CaCl_2$ solution. These values are similar to those obtained by De Jonge *et al.* (2001). However, desorbed radioactivity was mainly in the form of AMPA, only 10 to 31% of desorbed radioactivity with deionised water was glyphosate, a range dropping to only 0.1 to 14% when $CaCl_2$ was used for desorption. Our results demonstrate that, particularly in the Toulouse soil, glyphosate sorption is irreversible.

The *H* coefficients for trifluralin ranged from 0.12 to 0.28, and increased as follows across soil types: Châlons > Dijon > Toulouse. This indicates that hysteresis was highest when trifluralin adsorption was highest. Similarly, desorbed amounts after the five desorptions ranged from 14 to 25% of the initial sorbed ^{14}C-trifluralin, and this proportion was lowest in Châlons where the adsorption was highest. The *H* coefficients of metazachlor ranged from 0.18 to 0.39, and the desorbed amounts were greater than 53% of initial sorbed ^{14}C-metazachlor. The latter were relatively high, and increased when sorption increased in the three soils. Metamitron had *H* coefficients in the highest range (0.18 to 0.65), indicating little hysteresis and a more reversible sorption. This was corroborated by desorbed amounts after five desorptions greater than 50% of the initial sorbed ^{14}C-metamitron, a fraction that reached up to 90%. Sulcotrione had *H* coefficients in the lowest range in Châlons and Dijon (0.05 to 0.20), showing a strong hysteresis, and moderately high in Toulouse (0.30).

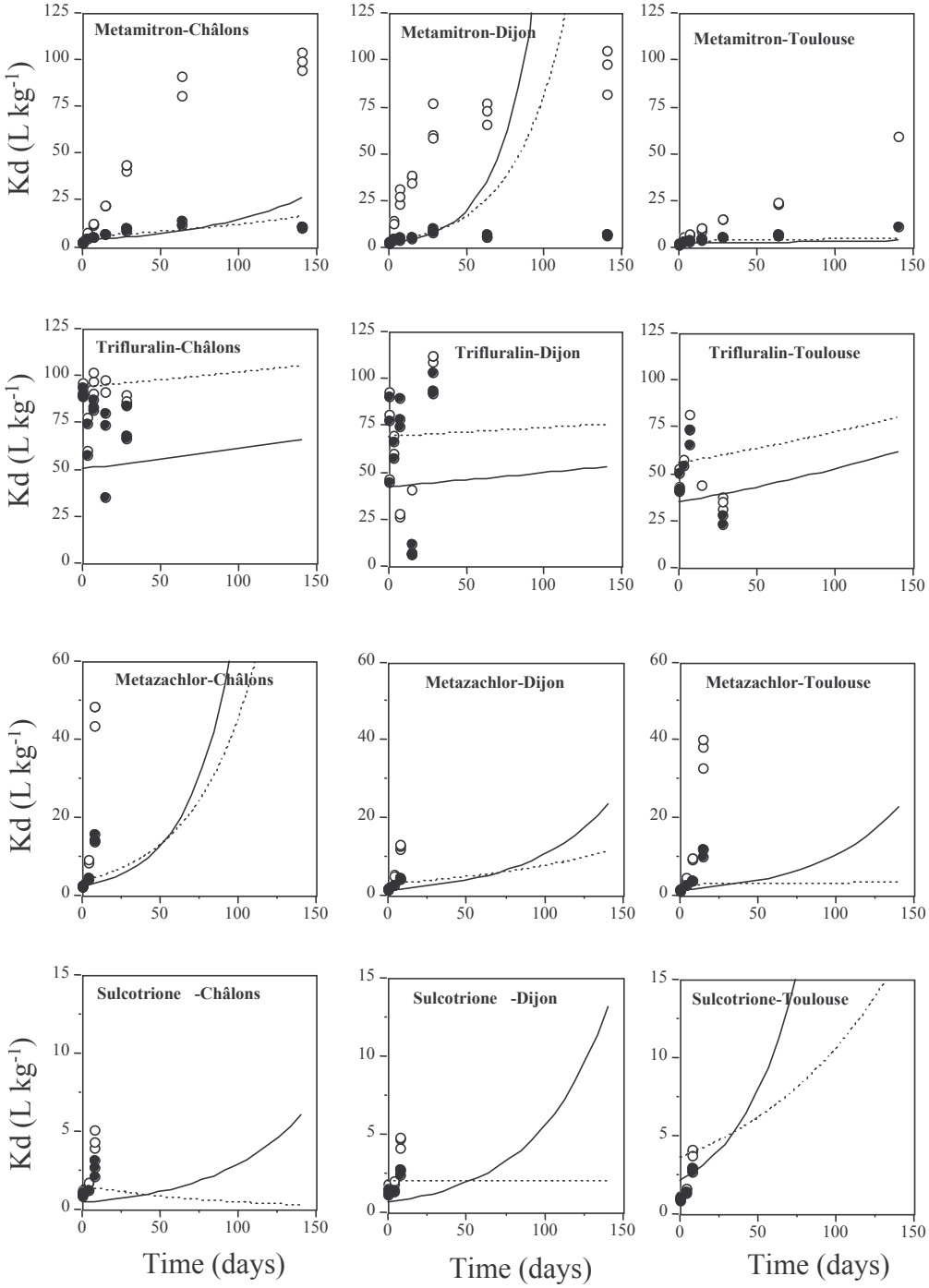


Figure 2.8: Variation with time of the apparent sorption coefficients (K_{app}) measured during herbicide-soil incubations: The sorbed amount of pesticide was taken as (close points) the fraction of extractable herbicide, or (open points) as the addition of the extractable and the non-extractable fraction or bound residues. Comparison with theoretical variation of sorption coefficients (K_d) calculated from equation (14) (solid lines) and equation (15) (dotted lines) supposing respectively that sorption can be described by the Freundlich sorption isotherm (described by K_f, and n_a) or by a pseudo-sorption isotherm calculated from the first desorption steps (described by K_{f24} and n_{24}).

The occurrence of hysteresis and weak desorption may be attributed to several causes: the degradation of parent compounds during desorption, irreversible binding on specific sorption sites (organic matter, minerals, metallic oxides), herbicide diffusion in soil micro-porosity, non-attainment of equilibrium during the sorption or desorption process, or trapping of sorbed molecule (Hamaker & Thompson, 1972; Clay & Koskinen, 1990; Bhandari *et al*., 1996; Weber *et al*., 1998). In our case, the sorption-desorption hysteresis observed seemed related to sorption intensity, depending on its range. Figure 2.7 shows that there were two categories of hysteretic behaviour. For systems with relatively low sorption (K_{fa} < 2), hysteresis increased (H decreased) when sorption decreased. This could be explained by an enhanced diffusional transport of less sorbed compounds into the micro-porosity, resulting in physical trapping or impossibility to desorb. The other category of hysteretic behaviour concerns the compounds which are sorbed very strongly (K_{fa} > 20), for which hysteresis tended to increase with increasing sorption. In this case, the mechanisms involved on sorption are probably highly competitive towards water as desorption solvent.

2.2. Time dependency of sorption/desorption coefficients

Sorption coefficients like K_d or K_{fa} are usually used for modelling pesticide mobility and dissipation in soils. Several assumptions are commonly made, including the linearity of sorption isotherms (n_a = 1), allowing to use K_d instead of K_{fa} and n_a, the complete reversibility of the sorption/desorption process (H = 1), and the time constancy of K_d and K_{fa} values. The last point was especially challenged by the estimation of sorption parameters on aging soil-pesticides samples. Such studies showed that parameters like K_d increased with the residence time of pesticides in soils. Since these estimates of K_d were obtained by shaking soil samples coming from the field or from laboratory incubation experiments in a water solution (0.01 M $CaCl_2$), they correspond to the apparent sorption coefficient K_{app} defined in Equation (6). In this equation, concentration C_{eapp} is easy to measure, but the estimation of $(x/m)_{app}$ is more problematic. Figure 2.8 summarises the K_{app} values obtained during the incubation of herbicides on the three soils, with two hypotheses. The sorbed amount of pesticide was taken as either the fraction of extractable herbicide (close points in Figure 2.8), or the addition of the extractable and the non-extractable fraction or bound residues (open points in Figure 2.8). The latter calculation hypothesis implied higher Kapp than the former. The K_{app} values were not determined for glyphosate because only AMPA was detected in the $CaCl_2$ extracts. Depending on the level of herbicide degradation, K_{app} was calculated only until 7 d for metazachlor and sulcotrione, but until 140 d for metamitron (Figure 2.8).

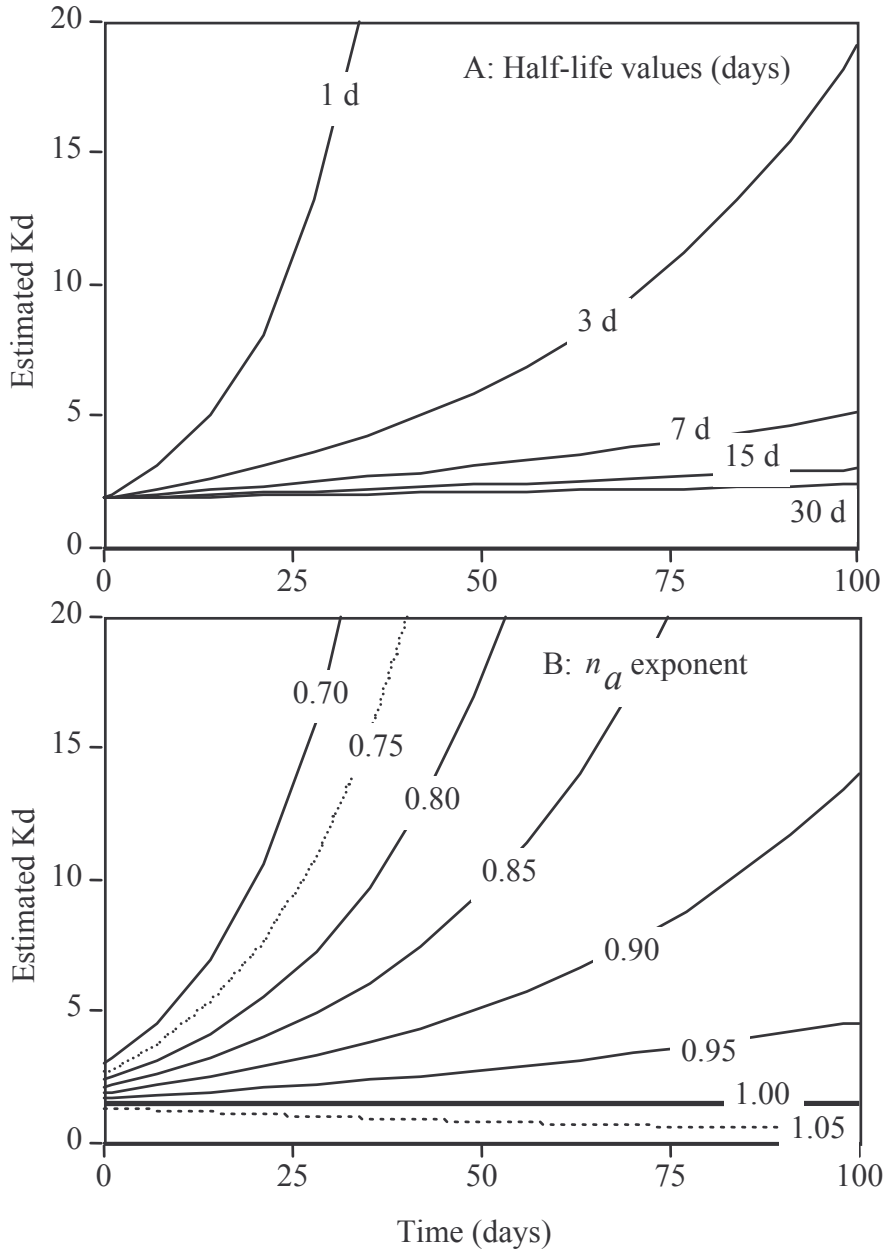


Figure 2.9: Sensitivity analysis of the relationship between K_d and time when K_d was estimated with equation (14) as a function of (A) first-order rate of herbicide degradation (k) expressed as half-life time (ln2/k), and (B) the n_a parameter of the Freundlich adsorption isotherm.

On day zero (ie, after the first 24-h desorption), the K_{app} values of herbicides were similar to K_{d24} obtained from isotherms. On average, they decreased as follows: trifluralin > metamitron > metazachlor > sulcotrione, which is consistent with the ranking for K_{fa} and K_{d24} (see above and Table 2.6). For weakly-sorbed herbicides, K_{app} increased with incubation time (Figure 2.8): the highest increase was observed for metamitron, the lowest one for sulcotrione. For the highly-adsorbed herbicide trifluralin (excluding aberrant data), K_{app} decreased slightly with incubation time in the Châlons and Toulouse soils, but not in the Dijon soil. Sharer *et al*. (2003) also observed that, for pesticides with high retention, there was little or no increase in sorption after long equilibration times.

The increase of K_{app} with time may be interpreted as the resultant of diffusion mechanisms and/or the evolution of time-dependant processes like stabilisation leading to bound residues formation. Some of these hypotheses are also used to explain sorption/desorption hysteresis (Brusseau *et al*., 1989; Clay & Koskinen, 1990; Bhandari *et al*., 1996; Weber *et al*., 1998). However, increase in adsorption may also be attributed to the decrease in herbicide concentrations that usually occurs in field or laboratory-incubated samples (Lehman *et al*., 1990; Barriuso *et al*., 1992). When sorption isotherms are not linear, their first derivative, which represents local K_d values, increase when concentrations in the solution decrease according to the following equation (provided that n is lower than 1):

$$Kd = (x/m) / C_e = K_{fa}\, C_e^{(na - 1)} \qquad (12)$$

During the incubation of soil-herbicide mixtures, the decrease of the total herbicide concentration is time dependent, which fits well with first-order degradation kinetics parameterized by a constant degradation rate k. Assuming that the degradation in the water solution occurs at the same rate, it is possible to estimate the theoretical concentration in solution as

$$C_{et} = C_{e0}\, e^{-k\,t} \qquad (13)$$

where C_{e0} and C_{et} are the concentrations in solution at equilibrium at time 0 and time t after the beginning of the incubations, respectively. A general equation formalising the time dependency of K_d can be deduced by coupling Equations (12) and (13):

$$K_d = K_{fa}\, (C_{e0}\, e^{-k\,t})^{(na - 1)} \qquad (14)$$

Applying this equation to the average values found in this study provides an illustration of the theoretical sensitivity of the time variations of K_d as a function of the shape of sorption isotherms (parameterized by n_a), and the degradation rate k, converted in half-life time ($\ln 2/k$) (Figure 2.9). K_d don't vary with time when Freundlich exponent $n_a = 1$ or when pesticide half-life time is higher than 30 d.

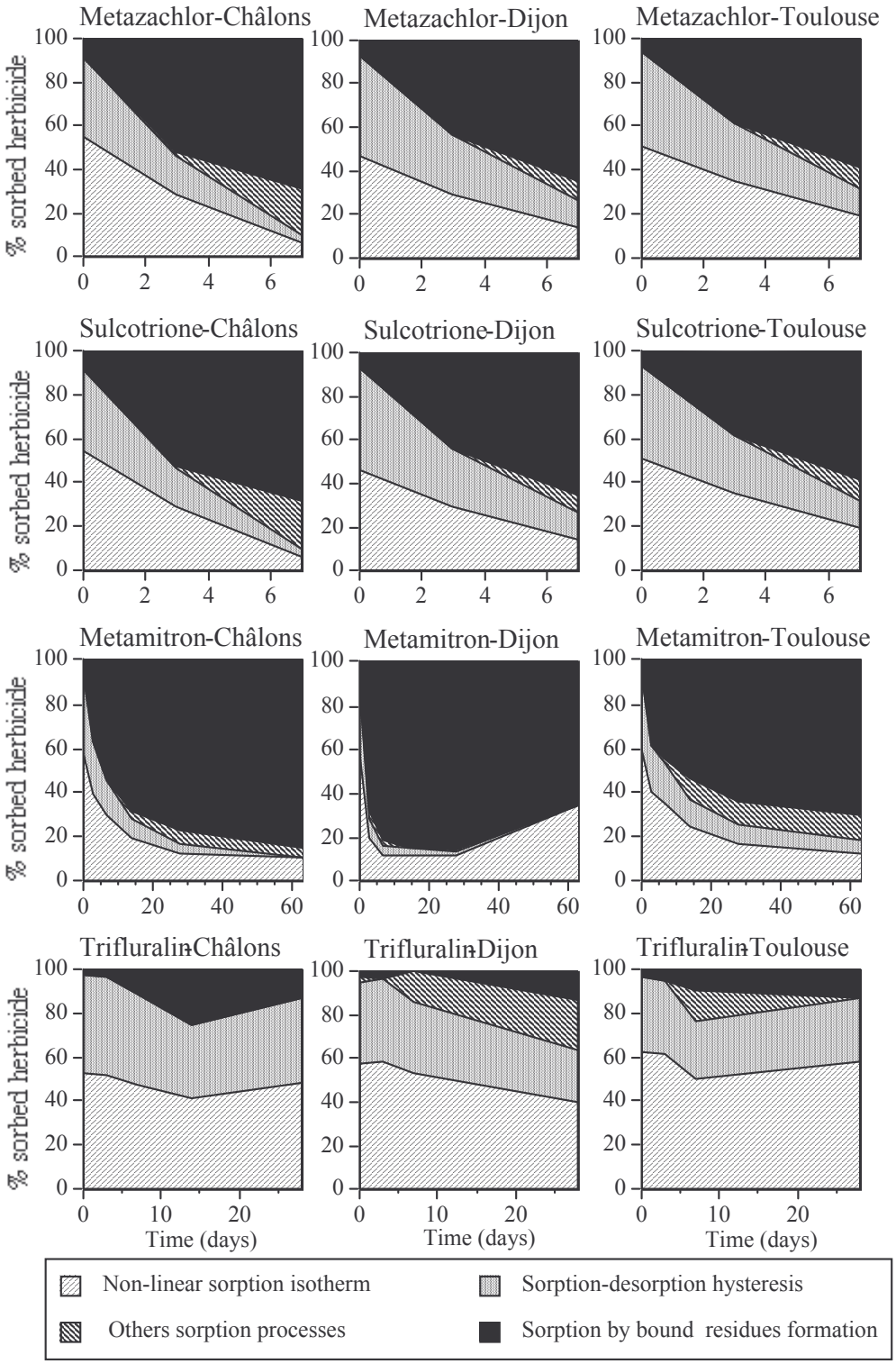


Figure 2.10: Variation with time of the relative contribution of various processes involved in herbicide sorption and desorption: non-linearity of sorption isotherms, sorption-desorption hysteresis, others additional non identified processes, and bound-residues formation. Calculations were done combining sorption and desorption data and applying equations (16) to (20).

Equation (14) allows to evaluate the contribution of sorption isotherms non-linearity to the increase of the herbicides K_{app} coefficients observed during the soil incubations. However, when water-$CaCl_2$ extractions are done at various incubation dates, it is not possible to decide whether the equilibrium reached after a 24-h shaking may be described by a set of K_{fa} and n_a parameters, or if it is the result of a dilution of the soil solution in the extraction solution combined with the desorption of the fraction of herbicide sorbed during the incubation. Should the latter hypothesis be true, the extraction with the water-$CaCl_2$ solution would correspond to the first desorption point obtained when building the desorption isotherms.

In this case, K_{app} should be compared to the K_{d24} coefficient appearing in Equation 4, and the dependency of the sorption coefficients on concentrations should be described by Equation (5) of the pseudo-sorption isotherm. Hence, the time dependency of the K_{d24} would read:

$$K_{d24} = K_{f24} \, (C_{e0} \, e^{-k\,t})^{\,(n24\,-\,1)} \qquad (15)$$

Figure 2.8 shows the available K_{app} and the fits of Equations (14) and (15) using the different values of sorption parameters. The general theoretical trends confirm results found in the literature, such as the relative stability over time of sorption parameters for the most sorptive herbicide, trifluralin (Sharer *et al*., 2003). Moreover, in the time period during which K_{d24} was greater than K_d, K_{app} was mainly controlled by the desorption process during the water-$CaCl_2$ extraction. Such was the case for all herbicides and soil types during the first 30 d of incubation. On the other hand, for the incubation periods longer than 30 d, K_{d24} was lower than K_d, except for trifluralin in all soils and metamitron in the Toulouse soil. Hence, K_{app} became mainly controlled by the sorption parameters because of the very low herbicide amount still present in soils. Two main patterns emerged (Figure 2.8):

1/ $K_d < K_{app} < K_{d24}$, ie an increase of sorption coefficients with time that can be explained by the non-linearity of sorption isotherms and the herbicide degradation inducing a decrease in herbicide concentrations. This pattern applied to almost all herbicides and soil types during the first three days of incubation.

2/ $K_{app} > K_{d24}$, implying that some phenomena other than non-linearity in sorption isotherms occurred when the residence time of herbicides in soils increased. The increase in retention was not solely the result of concentration decrease. This pattern applied for incubation times greater than 7 d. Although a large proportion of metamitron evolved as bound residues, the K_{app} of the extractable, non-degraded metamitron were very close to the calculated K_{d24}. Metazachlor and sulcotrione were quickly degraded, and K_{app} could only be measured at the beginning of the incubation.

Overall sorption and desorption results may be combined with the overall balance of the water and solvent extractions during the incubations to estimate the relative contributions of various processes involved in the sorption and desorption of herbicides, and their time course (Figure 2.10).

The total amount of sorbed herbicide, *(x/m)*, may be split into various fractions in relation to the main mechanisms regulating sorption:

$$(x/m) = (x/m)_{nl} + (x/m)_h + (x/m)_{add} + (x/m)_{br} \quad (16)$$

where the terms on the right-hand sight of the equation pertain to the sorption due to non-linearity in sorption isotherms (*nl*), its hysteretic behaviour (*h*), additional non identified processes (*add*), and bound-residues (*br*), respectively. These amounts are calculated as follows:

(1) the sorption due to non-linearity in sorption isotherms is related to the heterogeneity of sorption sites distribution on solid surfaces, and is calculated as:

$$(x/m)_{nl} = C_e K_d = C_e K_{fa} (C_{e0} e^{-k t})^{(na - 1)} \quad (17)$$

(2) the hysteretic sorbed herbicide amount, $(x/m)_h$, is additional to the "non-linear sorbed" fraction when a desorption or extraction was done with water-$CaCl_2$, and may be estimated through Equation (15):

$$(x/m)_h = C_e (K_{d24} - K_d) = C_e [K_{f24} (C_{e0} e^{-k t})^{(n24 - 1)} - K_{fa} (C_{e0} e^{-k t})^{(na - 1)}] \quad (18)$$

(3) the other time-dependent sorption mechanisms are not identified but may correspond to the less reversible diffusion mechanisms, or to physical trapping. The amounts of herbicide involved, $(x/m)_{add}$ may be estimated using the apparent sorption coefficients of Equation (6):

$$(x/m)_{add} = C_e (K_{app} - K_{d24}) = C_e [K_{app} - K_{f24} (C_{e0} e^{-k t})^{(n24 - 1)}] \quad (19)$$

where K_{app} is calculated on the basis of the herbicide residues extracted with the adequate solvent.

(4) the specific contribution of the sorbed residues implied on the non-extractable (bound) residues results in the amount $(x/m)_{br}$, which may be estimated as follows:

$$(x/m)_{br} = C_e (K_{app-br} - K_{app}) \quad (19)$$

where the apparent sorption coefficient K_{app-br} is calculated on the basis of total residues remaining in soils including the bound residues.

Figure 2.10 shows the distribution of the sorbed amounts for the different herbicides, and their time course. Calculations were done with an average initial concentration in solution of 0.1 mg L^{-1}, excepted for trifluralin for which the initial concentration was set to 0.01 mg L^{-1}. The results are expressed as a percentage of the amount remaining sorbed, taking into account the concentration decrease due to degradation. The amounts of sorbed herbicide

explained only with the sorption isotherms decrease quickly, except for trifluralin. The amounts affected by the hysteretic effects are mainly important at the beginning, but decrease with the appearance of other non identified reversible sorption mechanisms, although the latter played a minor role. The main contribution to sorption remained that related to bound residue formation, which are probably the least reversible.

Finally, during the incubation, glyphosate, metazachlor and sulcotrione were degraded to one main metabolite each. Metabolites K_{app} were calculated by applying Equation (6) with the concentration of metabolites found in the water solutions and in the corresponding extracts measured by HPLC (Figure 2.11). AMPA had the highest K_{app} among the metabolites, and also the highest increase with incubation time. At day zero, AMPA had a K_{app} lower than the Kd_{24} of glyphosate, which is consistent with previous observations that AMPA was less adsorbed than its parent molecule. The unidentified metabolite of metazachlor (M4) exhibited the lowest increase with time. The K_{app} of the metabolite of sulcotrione, CMBA (2-chloro-4-methylsulfonylbenzoic acid) showed a large increase in the Dijon and Toulouse soils at the end of incubations, related to the very low concentration of this metabolite in solutions. The values of metabolites K_{app} were lower than those of its parent herbicides, which also increased with incubation time.

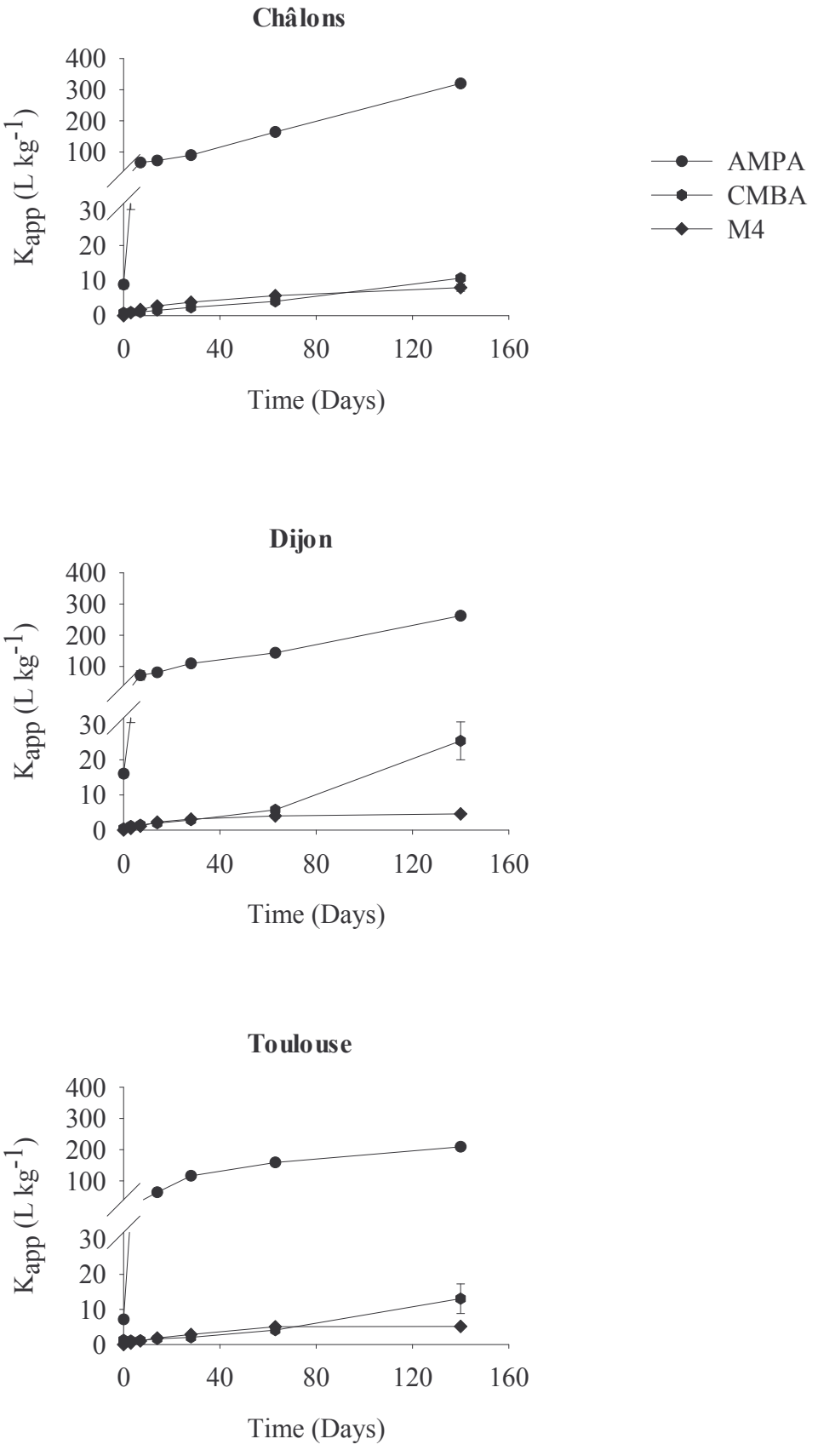


Figure 2.11: Variation with time of measured apparent sorption coefficients (K_{app}) for the main herbicide metabolites: AMPA from glyphosate, unidentified metabolite M4 from metazachlor, and CMBA from sulcotrione.

Conclusion

L'étude de la rétention des herbicides dans les trois sols a montré que le glyphosate est l'herbicide le plus fortement adsorbé. Son adsorption dépend de facteurs pédologiques : pH du sol, présence de cuivre et de fer amorphe, absence de phosphate ; mais aussi de la structure chimique de la molécule, son aptitude à être ionisée en particulier. L'intensité de l'adsorption dépend aussi de la composition de la solution et la présence de $CaCl_2$ renforce l'adsorption. Les liaisons mises en jeu sont d'énergies élevées et sont prépondérantes par rapport aux effets induits par des caractéristiques physico-chimiques telles que la solubilité dans l'eau ou la polarité. La trifluraline est également fortement adsorbée : son adsorption est corrélée positivement au contenu des sols en carbone organique et est due aussi à une faible solubilité dans l'eau (Kow élevé), un volume moléculaire important et un index de connectivité élevé. A l'inverse, le métazachlore, la métamitrone et la sulcotrione sont faiblement adsorbés dans les sols, comme le laissaient présager leurs solubilités modérées dans l'eau, leurs faibles index de connectivité et volumes moléculaires et leurs polarités. L'adsorption du métazachlore et celle de la métamitrone dépendent du contenu des sols en carbone organique et de la CEC, celle de la sulcotrione, du pH. L'étude de la rétention dans les profils de sol a montré que la mobilité du glyphosate devrait être faible, à l'inverse, les quatre autres herbicides devraient être plus mobiles. La désorption des herbicides est d'une manière générale inversement proportionnelle à l'adsorption : importante pour les herbicides faiblement adsorbés (métazachlore, métamitrone, sulcotrione) et faible pour les herbicides fortement adsorbés (glyphosate, trifluraline). Néanmoins, dans les sols de Châlons et Dijon, la désorption du glyphosate est plus importante que celle de la trifluraline et dans le sol de Dijon, elle est comparable à celle de la sulcotrione, ce qui montre que cet herbicide peut présenter des risques de lixiviation dans les sols où son adsorption est plus modérée.

La réversibilité de l'adsorption des herbicides étudiée lors des expériences de désorption a montré la généralisation des phénomènes d'hystérésis. La désorption des herbicides est inversement corrélée à leur adsorption. L'adsorption du glyphosate et celle de la trifluraline sont importantes et se traduisent par une désorption modérée (moins de 30 % des herbicides initialement adsorbés). Pour les autres herbicides, la désorption est supérieure à 50 % des quantités initialement adsorbées. Les isothermes de désorption dépendent des conditions initiales (concentrations dans la phase adsorbée et en solution) au début de l'expérience de désorption, mais nous avons démontré la possibilité de généraliser un

formalisme mathématique des isothermes de désorption adaptable pour une description complète des isothermes de désorption indépendamment des concentrations initiales.

Des coefficients d'adsorption « apparents » ont été calculés lors des incubations des sols permettant de mettre en évidence la dépendance temporelle des paramètres d'adsorption. La rétention du métazachlore, celles de la métamitrone et de la sulcotrione augmentent avec le temps de séjour dans les sols, tandis que celle de la trifluraline est pratiquement stable. Cette dépendance temporelle de l'adsorption a été décrite sur la base de la décroissance de la concentration des herbicides en relation avec leur dégradation dans les sols, de la non-linéarité des isothermes d'adsorption, de l'apparition des phénomènes d'hystérésis et de la formation des résidus non extractibles ou résidus liés au cours des incubations. L'adsorption du glyphosate est pratiquement totale et sa dégradation rapide empêche d'étudier l'effet du « vieillissement » sur l'adsorption. Le principal métabolite du glyphosate est l'AMPA, et son adsorption augmente avec le temps. Il en est de même pour les autres métabolites, en particulier pour le CMBA (métabolite de la sulcotrione) et pour le métabolite non identifié, M4, du métazachlore.

En terme d'introduction de plantes GM et d'après les résultats concernant la rétention des herbicides dans les sols, l'utilisation de glyphosate comme moyen de réduire les risques de pollution ne doit pas être généralisée. Dans les sols où l'adsorption est plus modérée, le glyphosate peut être plus fortement désorbé et donc présenter des risques de dispersion plus importants que certains herbicides classiquement utilisés (trifluraline notamment). Néanmoins, par rapport à des herbicides dont l'adsorption est faible (métazachlore, métamitrone, sulcotrione), le glyphosate semble plus approprié.

La mobilité seule d'un herbicide n'est cependant pas un bon indicateur du potentiel de pollution d'un herbicide : c'est plutôt la combinaison de la mobilité et de la persistance de la molécule mère et de ses métabolites. L'acquisition de données complètes sur la rétention et la dégradation de ces herbicides permettra de faire une évaluation comparative plus approfondie des impacts environnementaux liés à l'introduction de cultures résistantes au glyphosate et de généraliser à d'autres types d'itinéraires techniques.

Chapitre 3

Dégradation des herbicides dans les sols en conditions contrôlées de laboratoire

Introduction

Les pesticides dans les sols sont soumis à un ensemble de processus physico-chimiques et biologiques conditionnant leur devenir. Deux ensembles de phénomènes sont particulièrement déterminants, la rétention et la dégradation, responsables respectivement de la mobilité et de la persistance des pesticides. Après la caractérisation des phénomènes de rétention présentée dans le chapitre 2, ce chapitre traite de la description et de la paramétrisation des phénomènes de dégradation.

Les résultats disponibles dans la littérature sur la dégradation du métazachlore et de la sulcotrione sont très peu nombreux (Chapitre 1), néanmoins, ils montrent que leur dégradation est principalement biologique et qu'ils peuvent être persistants : leurs DT50 sont comprises entre 4.5 et 77 jours et 1 et 122 jours respectivement (Walker & Brown, 1985; Allen & Walker, 1987 ; Rouchaud *et al*., 1998a ; Rouchaud *et al*., 1998b ; Baer & Calvet, 1999; Beulke & Malkomes, 2001). La trifluraline et la métamitrone sont plus persistantes, leurs DT50 sont comprises entre 41 et 475 jours et 2.5 jours et > 1 an respectivement, et les principales voies de dissipation sont la volatilisation et la photodégradation pour la trifluraline (Messersmith *et al*., 1971 ; Probst *et al*., 1967 ; Savage, 1973; Jolley & Jonhstone, 1994 ; Laabs *et al*., 2002a), la dégradation biologique et abiotique pour la métamitrone (Allen & Walker, 1987 ; Vink & Van der Zee,1996 ; Vischetti *et al*., 1997 ; Van der Paas *et al*., 1999).

En revanche, de nombreuses études ont montré que la dégradation dans les sols du glyphosate est importante, essentiellement d'origine biologique. Il est généralement peu persistant : ses DT50 sont comprises entre 3 et 40 jours (Sprankle *et al*., 1975b ; Rueppel *et al*., 1977 ; Moshier & Penner, 1978 ; Smith & Aubin, 1993 ; Von Wiren-Lehr *et al*., 1997). Cependant, ces résultats ont été obtenus dans des conditions d'étude différentes de température, d'humidité, de sol qui ont une grande influence sur la dissipation des pesticides (Torstensson, 1985). Ils ne permettent pas de comparer rigoureusement le potentiel de pollution du glyphosate et des herbicides qu'il est susceptible de remplacer.

L'objectif de l'expérimentation présentée dans ce chapitre est donc de comparer dans les mêmes sols et les mêmes conditions expérimentales, le devenir du glyphosate et celui de la trifluraline, du métazachlore, de la métamitrone et de la sulcotrione. L'étude au laboratoire de la dégradation des herbicides permet d'identifier et de quantifier différents processus comme la dégradation chimique, la minéralisation, la formation de résidus liés, ainsi que d'étudier la formation des métabolites. Des expériences d'incubation ont été réalisées pendant 140 jours en conditions contrôlées de laboratoire avec des herbicides marqués au ^{14}C. Les demi-vies des herbicides et de leurs métabolites ont été déterminées. Les résultats et la discussion par rapport à l'évaluation des impacts sur l'environnement des différentes stratégies de désherbage sont présentés sous la forme d'un manuscrit soumis pour publication. Cette première partie du chapitre est complétée par une seconde partie où l'effet spécifique de la température sur la dégradation des herbicides dans les sols est étudié, et par une troisième partie qui traite de la dégradation dans les sols du glyphosate et de la sulcotrione absorbés dans des tissus végétaux. L'annexe IV présente en détail les matériels et méthodes utilisés pour l'ensemble des expériences de dégradation.

I. Dégradation comparée dans trois sols du glyphosate, de la trifluraline, du métazachlore, de la métamitrone et de la sulcotrione

Comparative study of glyphosate fate with trifluralin, metazachlor, metamitron and sulcotrione ones in three soils when introducing glyphosate-resistant crops

Laure Mamy, Enrique Barriuso* and Benoit Gabrielle

Unit of Environment and Arable Crops, National Institute for Agronomical Research
78850 Thiverval-Grignon, France
*Corresponding author

Article soumis.

Comparative study of glyphosate fate with trifluralin, metazachlor, metamitron and sulcotrione ones in three soils when introducing glyphosate-resistant crops

Abstract

The introduction of crops resistant to glyphosate (a broad spectrum herbicide) may constitute an answer to increased contamination of the environment by herbicides, since it should reduce the total amount of herbicide needed and decrease the number of active ingredients. However, there are few published data comparing the fate of glyphosate in environment, particularly in soil, with that of substituted herbicides. Such is the objective of this study which compares the fate of glyphosate in three soils with that of four herbicides frequently used on crops that might be glyphosate resistant: trifluralin and metazachlor for rape, metamitron for sugarbeet and sulcotrione for maize. The distribution of herbicides between the volatilized, mineralized, extractable and non-extractable fractions were studied, along with the formation of their metabolites in laboratory experiments (28°C, 110% field

capacity) using ^{14}C-labelled herbicides, during 140 days. The main dissipation pathways were mineralization for glyphosate and sulcotrione, volatilization for trifluralin and non-extractable residues formation for metazachlor and metamitron. The five herbicides had a low persistence: in a general way, glyphosate had the smallest half-life, which varied with soil type, whereas trifluralin had the highest half-life. The half-lives of metazachlor and sulcotrione were comparable, whereas that of metamitron was highly variable. Glyphosate, metazachlor and sulcotrione were degraded in persistent metabolites, but low amounts of trifluralin and metamitron metabolites were observed. Hundred and forty days after herbicides applications, the amounts of glyphosate and its metabolite residues in soils were the lowest in two soils, but not in the third soil, a loamy sand with low pH.

Keywords: Glyphosate; Herbicides; Metabolites; Degradation; Half-lives.

Introduction

The introduction of genetically modified (GM) plants resisting to glyphosate (a broad spectrum herbicide), may be considered as a technical answer to crops weed control constraints. In theory, the substitution of classical herbicides by glyphosate when introducing GM plants allows a reduction of the pesticide variety applied on the crop, with a decrease of 20 to 85% in the total amount of herbicides needed (Messéan, 2000). The consequence may be a reduction of the potential pollution sources. However, if the use of GM plants resisting to glyphosate becomes generalised, a concomitant increase in the area sprayed with glyphosate may increase its transfer to water bodies. This would be enhanced by the development of other agricultural and non-agricultural uses of glyphosate.

Studies on the environmental impacts of GM plants are generally focused on gene dispersion, on the crossing with wild weed or their toxicity or allergenicity (Gray, 2004). Modification of the chemical weed control, with pesticide reduction, can induce indirect impacts concerning soil and water quality. That needs to be taken into account to complete the overall environment balance of the introduction of GM plants. The substituted herbicides when GM glyphosate resisting plants will be introduced also depend on crops species.

The environmental fate of pesticides is mainly regulated by their behaviour in soils. Following application, most of pesticides reach the soil, because of direct application and/or

after foliage wash off (Torstensson, 1985). In the soils, pesticides are affected by various physico-chemical and biological processes conditioning their dissipation and/or accumulation, and their transfer towards others environmental compartments (water, plant, atmosphere). Particularly, the understanding and parametrization of pesticides retention and degradation are the key steps for the risk assessment of pesticides persistence and pollution (Barriuso, 2004).

The aim of this work is to contribute to the environmental balance of GM plant introduction with respect to the resulting modification in the use of herbicides. Three crops are emphasized: oilseed rape (*Brassica napus* L), sugarbeet (*Beta vulgaris* L) and maize (*Zea mays* L). Table 3.1 lists the herbicides commonly used in France for weed control on these crops. In theory, all of these herbicides could be substituted by glyphosate if the plants are GM. For the purpose of this work, we selected one or two representative, wide-spread herbicides per crop, for comparison with glyphosate: trifluralin and metazachlor, metamitron and sulcotrione (Table 3.1).

Little data has been published regarding the degradation of metazachlor and sulcotrione. Degradation is mostly a biological process characterized by rather high half-lives (DT50) values, ranging from 4.5 to 77 days for metazachlor, and from 1 to 122 days for sulcotrione (Walker & Brown, 1985; Allen & Walker, 1987; Rouchaud *et al*., 1998a; Baer & Calvet, 1999; Beulke & Malkomes, 2001). These two herbicides may be quite persistent as a result. Trifluralin and metamitron are even more persistent, with DT50 values ranging from 41 to 475 days, for the former, and from 2.5 days to more than a year for the latter. Their main degradation pathways are volatilization and photodegradation for trifluralin (Messersmith *et al.*, 1971; Savage, 1973, Jolley & Jonhstone, 1994; Laabs *et al*., 2002a), and both biotic and abiotic degradation for metamitron (Allen & Walker, 1987; Vink & Van der Zee, 1996; Vischetti *et al*., 1997; Van der Pas *et al*., 1999). On the other hand, glyphosate is less persistent. Its DT50 ranges from 3 to 40 days, with a mainly biological degradation (Sprankle *et al*., 1975b; Rueppel *et al*., 1977; Moshier & Penner, 1978; Smith & Aubin, 1993; Von Wiren-Lehr *et al*., 1997). However, these results were obtained in different experimental conditions of temperature, moisture and soils, which highly influence pesticide degradation and can explain the wide ranges of DT50 values found for each herbicide.

The objective of this study was to compare, in the same soils and experimental conditions, the fate of glyphosate with that of trifluralin, metazachlor, metamitron and sulcotrione. Herbicides were chosen for their contrasting physico-chemical characteristics and their occurrence in the three crops under study. Soils used originate from French inter-institutes platforms of GM trials where GM crops are cultivated.

Table 3.1: Main used herbicides and maximum amounts applied in French experimental platforms (Data obtained from Centre Technique Interprofessionnel des Oléagineux Métropolitains, France)

Crop	**Oilseed rape**		**Sugarbeet**		**Maize**	
Soil	Herbicide	Dose (kg ha^{-1})	Herbicide	Dose (kg ha^{-1})	Herbicide	Dose (kg ha^{-1})
Non-GM crops weed control						
Châlons	Dimetachlor	1.12	Metamitron	1.54	-[a]	-[a]
	+		+			
	Napropamid	1.12	Phenmedipham	0.63		
	+		+			
	Clomazone	0.18	Ethofumesate	0.58		
Dijon	Trifluralin	1.20	Chlopyralid	1.91	Alachlor	2.40
	+		+		+	
	Metazachlor	0.72	Metamitron	1.40	Atrazine	1.00
	+		+		+	
	Quinmerac	0.18	Phenmedipham	0.41	Pyridate	0.90
Toulouse	Trifluralin	1.20	-[a]	-[a]	Alachlor	2.40
	+				+	
	Napropamid	0.67			Atrazine	1.00
					+	
					Pyridate	0.90
GM crops weed control						
Châlons Dijon Toulouse	Glyphosate	1.44	Glyphosate	3.06	Glyphosate	2.88

[a] Crop is not cultivated in this area

They were chosen because of the diversity of their pedological properties. The study of herbicide dissipation under controlled laboratory conditions enabled us to separate different dissipation process such as volatilization, mineralization, transformation to metabolites, and non-extractable residues formation. During the incubations, the utilisation of different extraction techniques allowed to characterize the availability of pesticide residues and their persistence in soil. These results were finally used to evaluate the potential environmental impacts of the different weed-control strategies on the different environment compartments.

1. Materials and methods

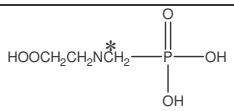
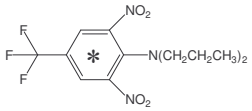
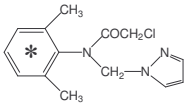
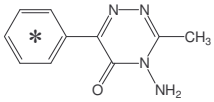
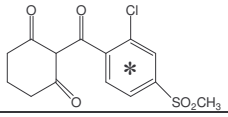
1.1. Herbicides

The herbicides used were glyphosate, trifluralin, metazachlor, metamitron and sulcotrione (Table 3.2). [Methyl-^{14}C]glyphosate was purchased from Sigma Chemicals, St Louis, USA (81 MBq mmol^{-1}, 99.2% purity), [U-ring-^{14}C]trifluralin from Amersham, Buckinghamshire, UK (2960 MBq mmol^{-1}, 98.6% purity), [U-phenyl-^{14}C]metazachlor from BASF, Limburgerhof, Germany (1761 MBq mmol^{-1}, 95.5% purity), [U-phenyl-^{14}C]metamitron from International Isotope, Munich, Germany (477 MBq mmol^{-1}, 98.0% purity) and [U-benzen-^{14}C]sulcotrione from Izotop, Budapest, Hungary (720 MBq mmol^{-1}, 91% purity). Water solutions in 0.01M $CaCl_2$ of labelled herbicides were prepared by isotopic dilution with non-labelled herbicide (analytical standards, >99% purity) at 10.8, 9.1, 8.1, 8.3 mg L^{-1}, and contained 5.24, 7.72, 7.49 and 6.88 MBq L^{-1} for ^{14}C-glyphosate, ^{14}C-metazachlor, ^{14}C-metamitron and ^{14}C-sulcotrione respectively. Solution of ^{14}C-trifluralin was prepared in methanol (8.9 mg L^{-1} and 7.84 MBq L^{-1}) because of its low solubility in water.

1.2. Soils

Soil samples were taken from the top layer (0-10 cm) of three French experimental sites: Champagne (Châlons), Burgundy (Dijon) and Midi-Pyrénées (Toulouse), where the impacts of GM plants introduction have been studied since 1995. The contrasted physico-chemical properties of soils (Table 3.3), and their localisation in the climatic regions enabled us to cover the main cultivated situations for the oilseed rape, sugarbeet and maize crops.

Table 3.2: Some physicochemical properties[a] of glyphosate, trifluralin, metazachlor, metamitron and sulcotrione

Herbicide	Structural formula	pKa	Molecular mass (g mol^{-1})	Solubility in water (mg L^{-1})	Vapour pressure (mPa)
Glyphosate		<2 – 2.6 – 5.6 – 10.6 [b]	169.1	12000	Negligible
Trifluralin		-	335.3	0.22	9.5000
Metazachlor		-	277.8	430	0.0490
Metamitron		-	202.2	1700	0.0860
Sulcotrione		3.1 [c]	328.8	165 [c]	0.0053

[a] Values are taken from Tomlin (1995)

[b] Sprankle *et al.*(1975b)

[c] Data obtained from Zeneca

1.3. Incubation procedure

Incubations were done with fresh soil samples passed through a 3 mm sieve. A weight of fresh soil equivalent to 10 g of dry soil were placed in 500 mL hermetically stoppered jars. Soil-water content was adjusted to reach a similar water potential of 161 kPa with ^{14}C-herbicides solutions and MilliQ water (Millipore, Molsheim, France) if necessary. The final concentrations of herbicides were 1 mg kg^{-1} dry soil corresponding approximately to agronomic doses of 1 kg ha^{-1}. The applied radioactivity was 0.57, 0.86, 0.83, 0.81 and 0.68 MBq kg^{-1} dry soil for glyphosate, trifluralin, metazachlor, metamitron and sulcotrione respectively. Each jar contained a vial with 2 mL of 2M NaOH to trap evolved $^{14}CO_2$ and a vial with 10 mL of water to keep the relative humidity constant. Wool glass with 1500 µL paraffin oil was put on the top of incubation devices containing trifluralin, which had a high vapour pressure, to trap volatilized organic compounds while allowing CO_2 to go through. Soil samples were incubated at 28 ± 1°C in the dark, during 140 days. During incubation, soil water content was periodically adjusted by weighing each jar. Triplicates

were done for each herbicide, soil, and sampling dates (see below). NaOH traps, and wool glass with paraffin, were periodically sampled and replaced.

At 0-3-7-14-28-63-140 days after beginning of the incubation, four sequential extractions were done for the corresponding soil samples: the first extraction with 50 mL of a water solution of $CaCl_2$ 0.01M during 24 hours, followed by three extractions during 24, 24 and 4 hours respectively, with 50 mL NH_4OH 0.54 M for glyphosate (Aubin & Smith, 1992), 50 mL methanol for trifluralin, metazachlor and metamitron, and 50 mL of a mixture of 10 % HCl 0.1M in water and 90% acetonitrile (V/V) for sulcotrione. Preliminary experiments were done to determine the best efficiency of the extraction solutions (data not shown). Samples were mechanically shaken at 20 ± 2°C in the dark and then centrifuged for 15 min at 1800 × g. Supernatants were recovered and replaced by the next solvent. Non-extractable herbicide corresponded to the radioactivity remaining in pellet soil after the four extractions.

1.4. Chemical analysis

Total radioactivity content was measured by liquid scintillation counting using a Tri-Carb 2100 TR counter (Packard Instruments, Meriden, CT, USA) with external standardisation and Ultima Gold XR (Packard Instruments) as liquid scintillation cocktail. NaOH traps, wool glass with paraffin, and aliquots of 1mL of each extract were mixed with 10 mL of liquid scintillation cocktail. Radioactivity in the solid samples containing the non-extractable residues was measured by liquid scintillation counting of the $^{14}CO_2$ evolved after combustion of triplicate 150 mg of grounded dry soils using a Sample Oxidizer 307 (Packard Instruments).

HPLC analysis were done in all extracts. The three replicates of water-$CaCl_2$ extractions of each sample were pooled to reach enough radioactivity. Glyphosate extracts were concentrated using rotary evaporator (Büchi, Flawil, Switzerland) under vacuum and then acidified to pH 2 with H_3PO_4. Trifluralin, metazachlor, metamitron and sulcotrione water extracts were concentrated by solid phase extraction with Alltech (Deerfield, IL, USA,) C18 cartridge (100 mg) and eluted with methanol. Sulcotrione water extracts were acidified to pH 2 with HCl before concentration on C18 cartridge. The three successive extracts with non-aqueous solvent were cumulated for each sample and concentrated by evaporation under vacuum, and concentrated samples were filtered with a syringe-regenerated cellulose filter (0.45 µm, Alltech). HPLC analysis were performed with a Waters (Milford, MA, USA) chromatography appliance (System controller 610, Autosampler 717) coupled with a radioactive flow detector (Flo-one A-500, Packard-Radiomatic).

Table 3.3: Main soil characteristics of Châlons-en-Champagne (Châlons), Dijon and Toulouse sites

Soil site	**Clay**	**Silt**	**Sand**	**$CaCO_3$**	**pH**	**Organic carbon**	**Amorphous Fe**	**Total Cu**	**Total Mn**	**P_2O_5**
	(g kg^{-1})	**(g kg^{-1})**	**(g kg^{-1})**	**(g kg^{-1})**	**(water)**	**(g kg^{-1})**	**(g kg^{-1})**	**(mg kg^{-1})**	**(g kg^{-1})**	**(g kg^{-1})**
Châlons	93	72	7	819	8.2	20.05	0.68	5.7	0.502	2.72
Dijon	377	296	152	167	8.2	16.28	2.00	16.0	1.819	2.76
Toulouse	235	323	439	3	7.6	9.57	2.08	15.1	0.643	1.31

Glyphosate was analysed on a Sax Adsorbosphere column (Alltech, 5 µm, 250 × 4.6 mm), the mobile phase was KH_2PO_4 0.34 g L^{-1} adjusted to pH 2.1 with H_3PO_4, during 40 min. The extracts of others herbicides were analysed on a Novapak C18 column (Waters, 5 µm, 250 × 4.6 mm). Inverse phase chromatography with optimised gradient of water/methanol was used for extract analyses of trifluralin, metazachlor and metamitron. Ion pair chromatography was used for sulcotrione extracts using optimised gradient of water/methanol with 0.01M tetra-n-butylammoniumchloride. In all cases, mobile phase flow was 1.0 mL min^{-1}, and the injected sample volume varied between 100 and 700 µL depending on the radioactivity content and on the solvent nature of each sample.

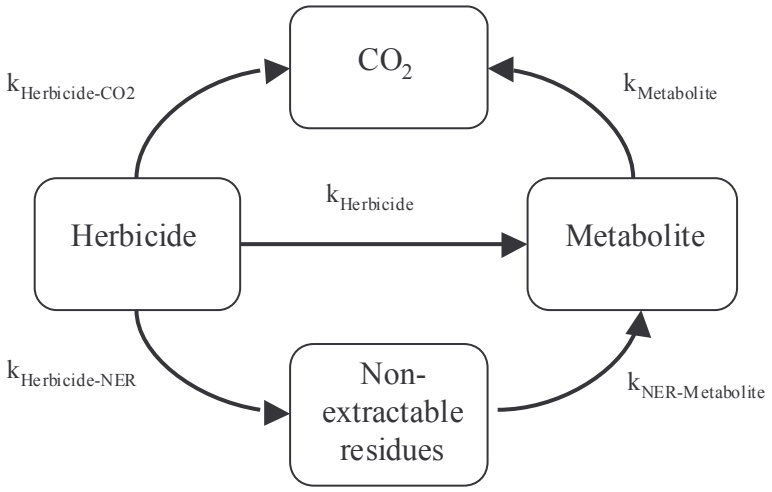
1.5. Data analysis

Herbicide degradation kinetics were described using first-order kinetics: $C(t) = Co \exp(-kt)$, where C (t) is amount of remaining herbicide (% of initial applied dose) at time t, Co is initial extractable amount of herbicide (measured one hour after soil application), and k the first-order constant of degradation (d^{-1}). The values of k were determined by non-linear regression (Marquardt-Levenberg algorithm, SigmaPlot, SPSS Inc., Chicago, IL, USA) and were used to calculate the herbicide degradation half-lives $T_{1/2}$ with the following equation: $T_{1/2}$ (days) = (1/k) ln (Co/50).

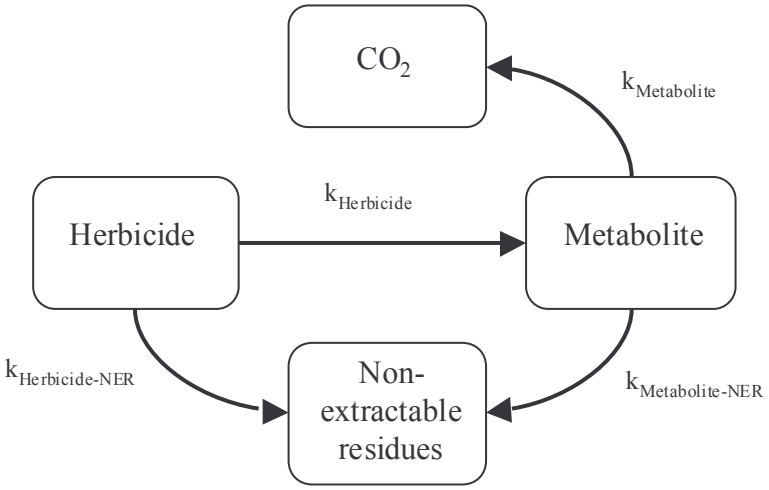
Herbicides metabolites half-lives were estimated from a compartment model (Fig 3.1) solved with ModelMaker 4.0 (FamilyGenetix Limited, Oxford, USA). This model assumes that the herbicide may be either directly mineralized (for glyphosate) or, degraded in one metabolite (for the other herbicides), trapped in non-extractable residues, and that metabolite may be mineralized or trapped in non-extractable residues. Each model compartment were defined with equations including concentrations and degradation rates k. Degradation rates of metabolite compartment were used to determine corresponding metabolite half life: $T_{1/2}m = \ln(2) / k_{metabolite}$.

2. Results and Discussion

The overall data obtained from the incubations of the five pesticides in the three soils are compared on the Figure 3.2. The kinetic data of the radioactivity distribution among the different compartments (mineralised, water and non-water extraction and non extracted radioactivity) during the incubations correspond to the average values of three replicates.



(a)



(b)

Figure 3.1: Herbicide degradation, formation of their main metabolite and formation of non-extractable residues models:

(a) glyphosate ; (b) metazachlor and sulcotrione

with :

$k_{Herbicide-CO2}$: Mineralization rate of herbicide

$k_{Herbicide/Metabolite}$: Degradation rate coefficients for herbicide/metabolite

$k_{Herbicide/Metabolite-NER}$: Rate constantes of herbicide/metabolite nonextractable residues (NER) formation

$k_{NER-Metabolite}$: Rate constante of metabolite release from nonextractable residues (NER)

Replicate differences were lower than 5 % for glyphosate and metazachlor incubations, and lower than 10 % for the three others herbicides. Radioactivity recoveries (in % of the initial radioactivity) ranged between 92 and 95 % for glyphosate, 96 and 98 % for trifluralin, 95 and 98 % for metazachlor, 95 and 97 % for metamitron and 94 and 96 % for sulcotrione.

2.1. Water extractability and pesticide availability

Soil extraction with water solutions ($CaCl_2$ 0.01M) provided an estimate of the availability of pesticide residues, which could be directly related to the risk of pesticide leaching. Glyphosate and trifluralin were the most sorbed herbicides, and amounts in water extracts were very low and decreased quickly during the first two months of incubation. After 140 days, only the main metabolite of glyphosate, aminomethylphosphonic acid (AMPA), and unidentified trifluralin metabolites were detected.

The availability of metazachlor residues was very high (Fig 3.2); at the end of incubation, 36% of initial radioactivity was water extractable in Dijon and Toulouse soils, and 27% in Châlons soil. However, metazachlor degraded rapidly in a major unidentified metabolite (M4), and after 140 days only this metabolite was detected in water extracts.

For metamitron, the amounts of water extractable ^{14}C decreased very quickly and only metamitron was detected in the water extracts for the Châlons and Dijon soils. In the Toulouse soil, in addition to metamitron, one unidentified metabolite (less polar than metamitron because it presented a greater chromatographic retention time) were detected in water extracts after 140 days of incubation, when it represented 3% of the initial radioactivity.

Most of the sulcotrione residues were water-extractable. They were initially made up of sulcotrione but quickly degraded to acid metabolite 2-chloro-4-methylsulfonylbenzoic acid (CMBA). This metabolite made up 57 to 66% of the initial radioactivity found in water-extracted residues. Most of its water residues had disappeared at the end of incubation in Dijon and Toulouse soils, but 9% remained in Châlons soil.

The proportion of pesticides in water extracts depended primarily on pesticide sorption. However, this proportion was time dependent, in relation to the evolution of sorption interactions and to the pesticides degradation leading metabolites with different sorption characteristics. The amounts of water extractable herbicide may be taken as amounts of readily available herbicide. From these results, the highest risk of short-term leaching pollution mainly regarded AMPA, M4, CMBA, and to some extent metazachlor, metamitron and sulcotrione.

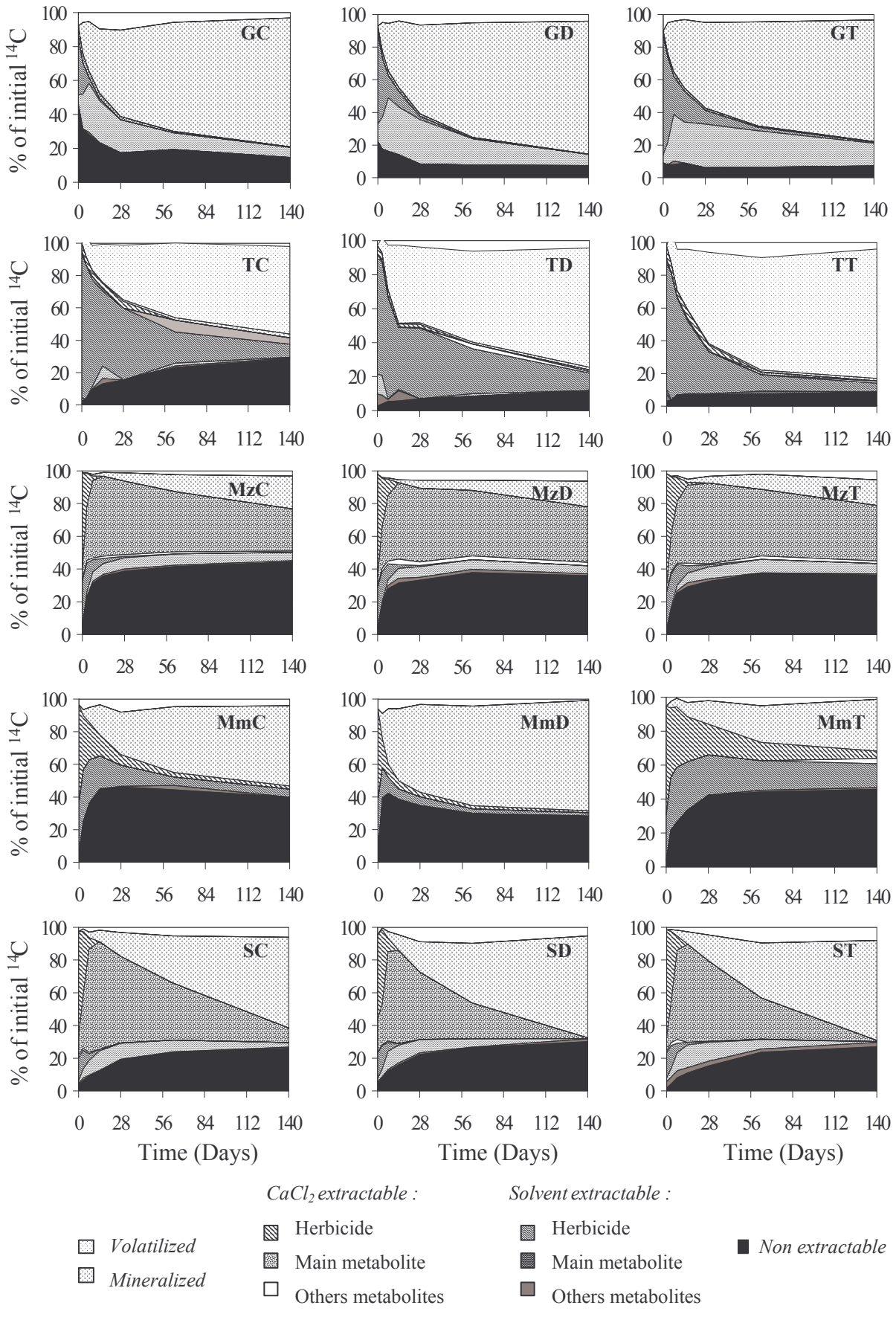


Figure 3.2: Fate of glyphosate (G), trifluralin (T), metazachlor (Mz), metamitron (Mm) and sulcotrione (S) in Châlons (C), Dijon (D) and Toulouse (T) soils.

2.2. Degradation kinetics and pesticide persistence in soils

Comprehensive extraction with adapted solvents is necessary to evaluate the amount of herbicide residues in soils. Potentially available water residues extracted with water formed a variable part of the total residue. The identification of parent herbicides and their metabolites allowed to precise degradation kinetics and to characterise persistency. These kinetics can be described by half-life duration time ($T_{1/2}$), a parameter that is classically used for risk assessment. First-order kinetics correctly described herbicide degradation except for metamitron in the Toulouse soil, which was better described with second-order kinetics (Table 3.4). Metabolites half-lives of glyphosate, metazachlor and sulcotrione were estimated from mechanistic models (Fig 3.1).

Glyphosate was only detected on ammonia extracts. $T_{1/2}$ decreased as follows across the three soils: Toulouse > Dijon > Châlons (Table 3.4). These values are consistent with those reported by Rueppel *et al*. (1977) but, are generally very small compared to those reported in the literature (Roy *et al*., 1989; Eberbach, 1998; Grunewald *et al*., 2001) because of optimum conditions of soils temperature and moisture in our study. Glyphosate was more persistent in the Toulouse soil where adsorption was highest, and less persistent in Châlons soil where adsorption was weakest (Table 3.5) (Sprankle *et al*., 1975a&b; Eberbach, 1998). Particularly, glyphosate degradation decreased when soil pH is acid, and when soil phosphate content is low (Sprankle *et al*., 1975). AMPA was more persistent than glyphosate (Table 3.4), its $T_{1/2}$ varied similarly to that of glyphosate. These results are consistent with results reported in literature, showing high persistence of AMPA (Nomura & Hilton, 1977; Rueppel *et al*., 1977; Roy *et al*., 1989; Grunewald *et al*., 2001).

Trifluralin $T_{1/2}$ decreased as follows: Châlons > Dijon > Toulouse (Table 3.4). The values of $T_{1/2}$ were smaller than reported in literature because of the important volatilization observed in our study (Savage & Barrentine, 1969; Zimdahl & Gwynn, 1977; Jolley & Jonhstone, 1994; Laabs *et al*., 2002a). Trifluralin was more persistent in soils with high soil organic carbon content (Table 3.3), where adsorption was more important (Table 3.5) (Hollist & Foy, 1971; Tavares & Rezende, 1998).

The $T_{1/2}$ of metazachlor were small and decreased as follows: Toulouse > Dijon > Châlons (Table 3.4). They are consistent with those reported by Beulke & Malkomes (2001). Contrary to their observations, degradation was more important in soils with high organic carbon content. The half-lives of M4 were very important compared to metazachlor ones (Table 3.4), but varied similarly.

Table 3.4: Herbicides and their main metabolites degradation rates k and half-lives$T_{1/2}$, also initial amounts of herbicide Co in Châlons, Dijon and Toulouse soils

	Châlons				**Dijon**				**Toulouse**			
Herbicide Metabolite	k (±SD) (day^{-1})	Co (±SD) (% initial ^{14}C)	$T_{1/2}$ (day)	r^2	k (±SD) (day^{-1})	Co (±SD) (% initial ^{14}C)	$T_{1/2}$ (day)	r^2	k (±SD) (day^{-1})	Co (±SD) (% initial ^{14}C)	$T_{1/2}$ (day)	r^2
Glyphosate	0.260 (±0.002)	34.6 (±1.0)	<<1	0.98	0.142 (±0.005)	55.9 (±0.8)	0.8	0.96	0.094 (±0.004)	71.5 (±1.3)	3.7	0.99
AMPA	0.026 (±0.016)	-	25	0.59	0.020 (±0.007)	-	34	0.84	0.009 (±0.002)	-	75	0.93
Trifluralin	0.021(±0.002)	86.0 (±2.6)	25.2	0.95	0.018 (±0.002)	78.4 (±2.9)	24.2	0.92	0.037 (±0.002)	85.0 (±2.2)	14.2	0.97
Metazachlor	0.290 (±0.005)	87.0 (±0.6)	1.9	0.99	0.216 (±0.003)	89.5 (±0.6)	2.7	0.99	0.174 (±0.002)	91.8 (±0.5)	3.5	0.99
M4	0.003 (±0.000)	-	218	0.98	0.002 (±0.000)	-	309	0.97	0.002 (±0.000)	-	326	0.98
Metamitron	0.066 (±0.005)	85.5 (±2.9)	8.1	0.96	0.239 (±0.019)	87.2 (±2.8)	2.3	0.97	0.018 (±0.018)	79.8 (±3.1)	25.4	0.89
Sulcotrione	0.228 (±0.015)	81.8 (±2.3)	2.1	0.98	0.178 (±0.023)	72.2 (±4.0)	2.0	0.93	0.203 (±0.015)	84.0 (±2.6)	2.5	0.97
CMBA	0.009 (±0.001)	-	71	0.97	0.014 (±0.003)	-	46	0.91	0.012 (±0.001)	-	55	0.96

The $T_{1/2}$ of metamitron was highly variable and decreased as follows: Toulouse > Châlons > Dijon (Table 3.4). These values are consistent with those of Vink & Van der Zee (1996), Vischetti *et al*. (1997) Van der Paas *et al*. (1999) and Vischetti *et al*. (1999). The degradation rate of metamitron increases significantly with its number of applications (Walker & Welch, 1992; Van der Pas *et al*., 1999) which may explain the very low metamitron $T_{1/2}$ value in Dijon soil compared to the two other soils. This phenomenon seems to be predominant compared to the influence of pedological characteristics like soils texture or organic carbon content (Allen & Walker, 1987; Vink & Van der Zee, 1996). In fact, Cox *et al.* (1996) have reported that metamitron $T_{1/2}$ do not depend on soil type. However, more important metamitron degradation in Châlons soil than Toulouse soil may be due to the finer texture of this soil (Allen & Walker, 1987), as we have indicated previously, or to soil organic carbon content.

The $T_{1/2}$ of sulcotrione were small and homogeneous in the three soils (Table 3.4). These values are consistent with those reported by Baer & Calvet (1999) obtained under the same temperature and moisture conditions. Sulcotrione dissipation was more rapid in soils with alkaline pH (Châlons and Dijon) (Rouchaud *et al*., 1998a) where its adsorption was weaker (Table 3.5), and in soils containing more organic carbon. The $T_{1/2}$ of CMBA were higher than those of sulcotrione (Table 3.4), and they did not vary similarly. This indicates that CMBA degradation does not depend on the same pedological factors as its parent. CMBA was more persistent in Châlons soil with alkaline pH and high soil organic carbon content.

Table 3.5: Herbicides adsorption coefficients Kf (±SD) in Châlons, Dijon and Toulouse soils (From Mamy & Barriuso, 2004)

Soil / **Herbicide**	**Châlons**	**Dijon**	**Toulouse**
Glyphosate	34.8 (±0.6)	41.9 (±0.5)	276 (±13)
Trifluralin	33.1 (±5.6)	27.9 (±2.7)	20.6 (±2.2)
Metazachlor	1.73 (±0.05)	1.29 (±0.06)	1.26 (±0.04)
Metamitron	2.12 (±0.22)	1.56 (±0.08)	1.45 (±0.09)
Sulcotrione	0.40 (±0.01)	0.51 (±0.01)	1.66 (±0.08)

Glyphosate was the most quickly degraded herbicide in the Châlons and Dijon soils. In the Toulouse soil, it was more persistent than sulcotrione and metazachlor. Trifluralin and metamitron were the most persistent herbicides in the three soils. The degradation of glyphosate, trifluralin and sulcotrione depended on how strongly they were adsorbed in the soils. Conversely, no relationship between retention and degradation appeared for metazachlor and metamitron. Glyphosate, metazachlor and sulcotrione metabolites were more persistent than their parent herbicides: metazachlor metabolite was the most persistent one, AMPA was more persistent than CMBA in Toulouse soil, but less persistent in the two others soils.

2.3. Identification of pesticide dissipation mechanism

The disappearance of the herbicide residues from the soil samples incubated in the closed jars is brought about either by volatilisation or mineralization to $^{14}CO_2$ of the herbicide or its metabolites. Volatilization is a dissipation mechanism with respect to soil, but it is a contamination transfer to the atmosphere. Volatilization of glyphosate, metazachlor, metamitron and sulcotrione can be considered as negligible due to their low vapour pressures (Table 3.2). However, many studies have shown large trifluralin volatilization (Glotfelty *et al*., 1984; Laabs *et al*., 2002a). The incubation conditions used in this work enhanced volatilization: high temperature and soil water content, and non-incorporation into the soil of the applied trifluralin (Bardsley *et al*., 1968; Savage & Barrentine, 1969; Hollist & Foy, 1971). The total volatilized radioactivity (in % of the initial radioactivity) at 140 days decreasing as follows: Toulouse (79) > Dijon (70) > Châlons (54). Volatilization decreases when soil organic carbon content increases (Table 3.3 & Fig 3.2) because it enhances trifluralin sorption, therefore limitates its volatilization (Hollist & Foy, 1971; Tavares & Rezende, 1998).

Mineralization is the last step in herbicide degradation, the only one resulting its complete removal from the soil. The mineralization of herbicides depended on their chemical nature, and decreased as follows: Glyphosate > Sulcotrione, Metamitron > Metazachlor > Trifluralin (Fig 3.2). Mineralization was the main dissipation mechanism for glyphosate: more than 74% of the initial radioactivity was recovered as $^{14}CO_2$. These values are consistent with others reported in the literature (Sprankle *et al*., 1975b; Moshier & Penner, 1978; Smith & Aubin, 1993). Mineralization kinetics did not evidence a lag phase, implying that no adaptation of micro-organisms was necessary. The mineralization pattern suggests that glyphosate was co-metabolized (Sprankle *et al*., 1975b; Nomura & Hilton, 1977; Rueppel *et*

al., 1977; Moshier & Penner, 1978; Von Wiren-Lehr *et al*., 1997). Glyphosate mineralization directly depends on its sorption on soils (Sprankle *et al*., 1975b; Nomura & Hilton, 1977; Moshier & Penner, 1978; Eberbach, 1998). Particularly, when soil pH and phosphate content decreased and when soil copper and iron contents increased, glyphosate sorption increased and its mineralization decreased (Moshier & Penner, 1978; Morillo *et al*., 2000). The fact that maximum glyphosate mineralization occured in the Dijon soil, despite its high iron and copper contents (Table 3.3), may be due to its high manganese content, which is a cofactor of glyphosate microbial conversion to CO_2 (Moshier & Penner, 1978).

Trifluralin mineralization was lesser than 2.5 % of the initial radioactivity at 140 days. This low mineralization is consistent with results reported in the literature, showing that biological degradation is not the main dissipation mechanism for trifluralin (Messersmith *et al.,* 1971; Savage, 1973; Laabs *et al*., 2002a).

The mineralization of metazachlor did not evidence a lag phase, and its rate was constant during all the incubations. The mineralization yield varied from 15 to 20% of the initial radioactivity in the three soils. To our knowledge, no other result about metazachlor mineralization in soils have been published.

The yields of metamitron mineralization depended on soil type, and decreased as follows (in % of initial radioactivity): Dijon (67) > Châlons (49) > Toulouse (30). There was no relationship between metamitron sorption and mineralization (Table 3.5, Fig 3.2). High mineralization rate in Dijon soil resulted probably from the adaptation of micro-organisms, a result of repeated metamitron sprayings in this site.

The mineralization of sulcotrione was high, and comparable to that of glyphosate. It decreased as follows: Toulouse (62.3%) > Dijon (62.2%) > Châlons (55%). These values are consistent with those of Cherrier *et al*. (2004).

2.4. Herbicide non extractable (bound) residues as an apparent pesticide dissipation mechanism

The formation of non extractable (bound) residues (NER) resulted in a decrease in herbicide availability. Its contribution to herbicide dissipation was evaluated with classical analytical methods serving to calculate degradation kinetics (Fig 3.3). However, herbicide residues are still in the soil and a part of these NER can correspond to the trapping or chemical stabilisation of herbicide residues associated to soil constituents. The environmental impact of NER depended of the reversibility of their formation mechanism interactions.

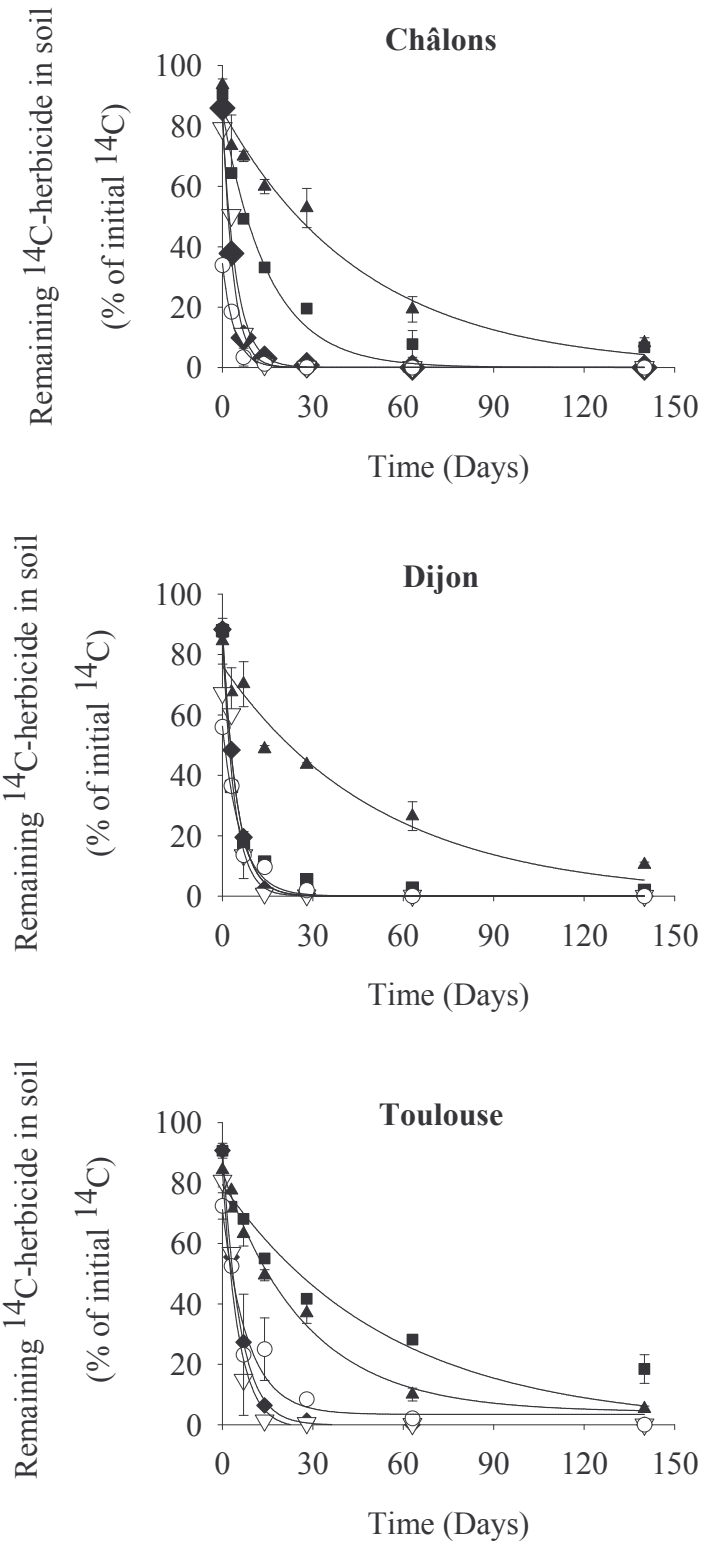


Figure 3.3: Degradation kinetics of glyphosate (○), trifluralin (▲), metazachlor (◆), metamitron (■) and sulcotrione (▽) in Châlons, Dijon and Toulouse soils (lines are adjustement with first-order kinetics).

NER made an important contribution to the apparent dissipation of both metazachlor and metamitron, where they represented up to 45% of initial radioactivity. Their contribution was conversely, low for glyphosate dissipation (< 15% of initial radioactivity) (Fig 3.2).

Non-extractable ^{14}C from ^{14}C-glyphosate was detected at the onset of herbicide application. In the Châlons and Dijon soils, this fraction decreased during the incubation, but in the Toulouse soil, it remained constant at about 7% of the initial radioactivity. These values are consistent with those of Smith & Aubin (1993) and Von Wirén-Lehr *et al*. (1997) Glyphosate NER increased with soil organic carbon content (Fig 3.2 & Table 3.3), which is a key factor involved in formation of NER for most of pesticides (Loiseau & Barriuso, 2002).

For trifluralin, amounts of NER increased during 140 days and were equal to 30, 12 and 9% in Châlons, Dijon and Toulouse soils respectively. These values are consistent with those of Laabs *et al*.(2002a). Amounts of NER also increased with soil organic carbon content (Fig 3.2 & Table 3.3).

Metazachlor NER formation was a kinetic process that can be described by the compartment model of Fig 3.1. They were equal to 44, 36 and 35% in Châlons, Toulouse and Dijon soils respectively at 140 days. The comparison of rate constants between the compartments allowed to estimate that the NER were mainly formed directly through metazachlor (Table 3.6) instead of metabolite M4. The relative contribution of NER of herbicide and its metabolite can be related to the corresponding rates relationship: $k_{metabolite}/k_{herbicide}$. Contribution of M4 was very low: 1 and 0.3% of the metazachlor rate in Chalons and Toulouse soils respectively, and in Dijon soil, NER formation though metabolite M4 was estimates as negligible. Similar to glyphosate and trifluralin, the amounts of NER were largest in the Châlons soil, which has the highest organic carbon content.

For metamitron, NER amounts decreased in the following order: Toulouse (45%) > Châlons (40%) > Dijon (28%). They formed very rapidly in the Châlons and Dijon soils (in less than 14 days), and declined slightly afterwards with time. This shows that the formation of NER was not an irreversible mechanism of herbicide stabilisation.

For sulcotrione, NER were rapidly formed (28 days) and increased slowly till 140 days. At 140 days, these residues represented 30, 27 and 26% in Dijon, Toulouse and Châlons soils respectively. Contribution of metabolite and sulcotrione to NER formation ranged between 10, 11.9 and 18.4% $k_{metabolite}/k_{herbicide}$ in Châlons, Dijon and Toulouse soils respectively (Table 3.6).

Table 3.6: Rate constantes of the non-extractable residues formation of glyphosate, metazachlor, sulcotrione and of their metabolites

Herbicide	**Soil**	**Rate constantes of herbicide and metabolite non extractable residues (NER) formation (±SD) (day $^{-1}$)**		**Ratio $k_{metabolite}/k_{herbicide}$ (%)**
Glyphosate	Châlons	Glyphosate-NER	0.164 (±0.081)	
		AMPA-NER	0.005 (±0.006)	3.4
	Dijon	Glyphosate-NER	0.059 (±0.02)	
		AMPA-NER	0.008 (±0.008)	14.5
	Toulouse	Glyphosate-NER	0.070 (±0.011)	
		AMPA-NER	0.003 (±0.006)	16.3
Metazachlor	Châlons	Metazachlor-NER	0.119 (±0.010)	
		M4-NER	0.012 (±0.000)	1.0
	Dijon	Metazachlor-NER	0.085 (±0.007)	
		M4-NER	0	-
	Toulouse	Metazachlor-NER	0.065 (±0.004)	
		M4-NER	0.000 (±0.000)	-
Sulcotrione	Châlons	Sulcotrione-NER	0.030 (±0.008)	
		CMBA-NER	0.003 (±0.000)	10.0
	Dijon	Sulcotrione-NER	0.034 (±0.013)	
		CMBA-NER	0.004 (±0.002)	11.9
	Toulouse	Sulcotrione-NER	0.021 (±0.008)	
		CMBA-NER	0.004 (±0.001)	18.4

The amounts of NER were low for glyphosate and trifluralin in the Dijon and Toulouse soils. On the contrary, they were very high for metazachlor and metamitron, and less for sulcotrione. The formation of NER is frequently considered as a dissipation process contributing to the removal of herbicide, but this stabilization can be not permanent (Barriuso *et al.*, 1996). This is shown by decrease in amounts of NER for glyphosate, metamitron and metazachlor. For most herbicides, there is a competition between mineralization and NER formation (Fig 3.2) explained by herbicide stabilisation with reduction of availability to degrading microorganisms. Bound residues could contribute to delayed contamination and to maintain an ultra-non-point pollution by a gradual release of chemicals at very low concentrations. For each herbicide, the amounts of NER depend on soil type, and, in a general way, organic carbon is the main factor involved.

Conclusion

The assessment of pesticide impacts on the environment is focused on pesticides behaviour in soil, water and air, and on quantification of pesticides amounts in each compartment (Gaillardon, 2004). The main dissipation pathways of herbicides were mineralization for glyphosate and sulcotrione, volatilization for trifluralin and non-extractable residues formation for metazachlor and metamitron. The high mineralization rates of glyphosate and sulcotrione lead to their rapid disappearance. However, the high amounts of volatilized trifluralin observed probably resulted in atmospheric contamination. Lastly, the high amounts of metazachlor and metamitron evolved as non-extractable residues lead to soil contamination, which may represent an additional and delayed risk of environmental pollution, particularly toward waters. Pesticide availability, as estimated from the quantification of herbicides extractable amounts, is directly related to pesticide leaching risk. Metabolites M4, CMBA, also metamitron, metazachlor and sulcotrione were highly water-extractable, and therefore readily available for leaching or runoff with risks of surface or ground water pollution (Barriuso *et al.*, 1996). Trifluralin, metamitron, AMPA, M4 and CMBA non-aqueous solvent extractable are less available and susceptible to later release in environment.

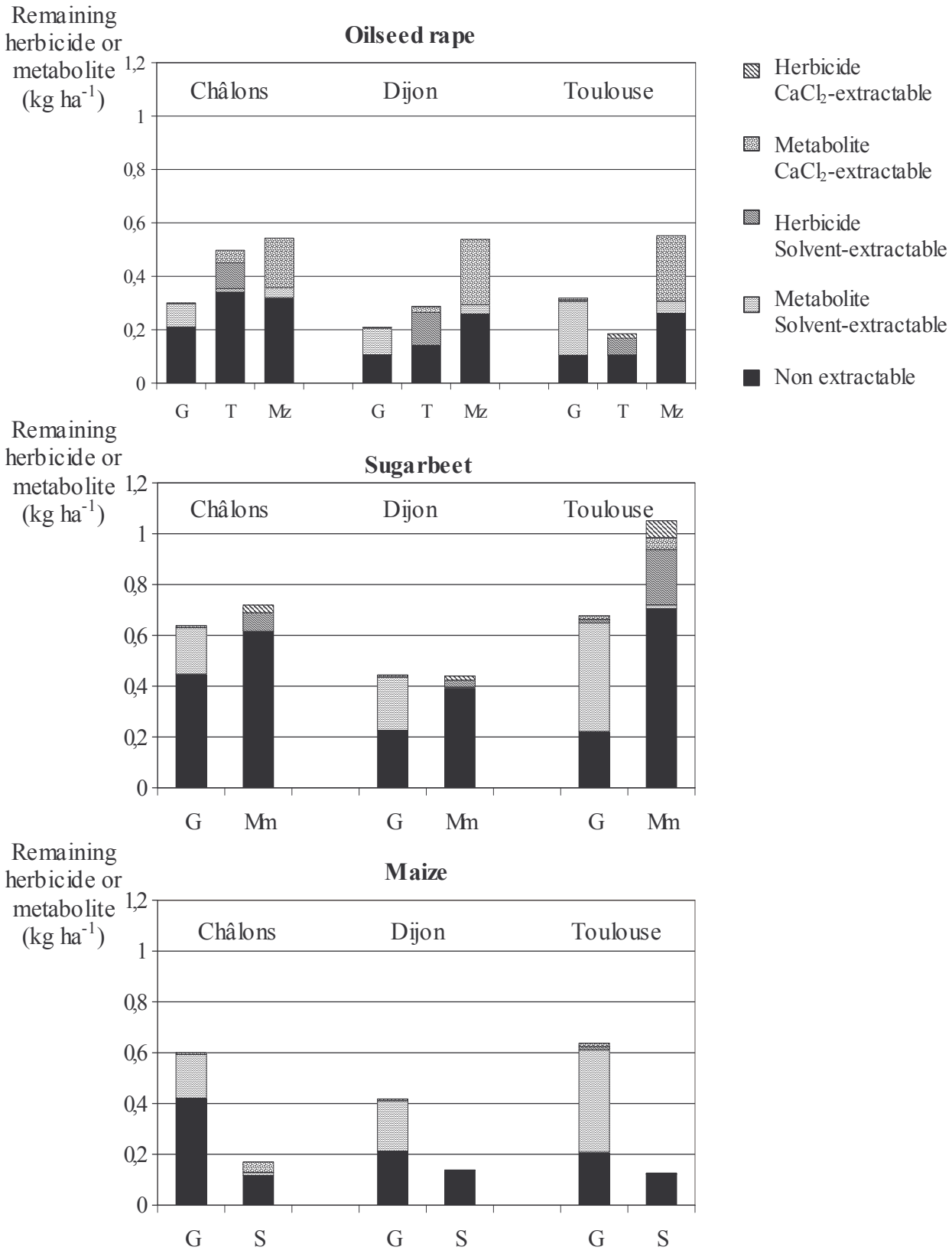


Figure 3.4: Remaining herbicides (G = Glyphosate, T = Trifluralin, Mz = Metazachlor, Mm = Metamitron, S = Sulcotrione) and metabolites in rape, sugarbeet and maize in Châlons, Dijon and Toulouse soils after 140 days. Amounts applied are taken from Table 1 (if no value, maximum amounts are used).

Herbicides persistence in soils was estimated with their degradation half-lives. The five herbicides had a low persistence, particularly glyphosate, but in soils where glyphosate adsorption is high (low pH and phosphate content), it is more persistent than sulcotrione and metazachlor. Glyphosate, trifluralin and sulcotrione degradation depend on strength of their adsorption on soils, but no relation appeared between metazachlor and metamitron adsorption and degradation. Glyphosate, metazachlor and sulcotrione metabolites were persistent and may accumulate in soil following several applications involving increase in environment contamination risks. Furthermore, herbicides degradation was studied under optimum temperature and moisture conditions for microbial degradation, and persistence will increase with lower temperature and moisture.

To attempt an approximate overall balance of herbicide use, fig 3.4 shows amounts of remaining herbicides and metabolites in soils (extractable and non-extractable) after 5 months of incubation, weighted by the doses of herbicides usually applied. The amounts of glyphosate residues in soils depended on soils types and on crops' weed control management. Particularly, for oilseed rape and sugarbeet, glyphosate may provide a favourable answer to environmental contamination: soils residues are generally lower than trifluralin, metazachlor and metamitron residues, implying a decrease of potential contamination of soil and consequently water and air. However, in the case of maize, glyphosate may lead to higher soil contamination, because of very low sulcotrione doses and high glyphosate doses. Nevertheless, non-GM crops weed control management usually involves a combination of several herbicides (Table 3.1) resulting in a higher total dose applied compared to glyphosate-based weed control. Among the five herbicides studied, glyphosate seems to be the less potentially pollutant herbicides with respect to soil, water and air. However, the benefits of using glyphosate resistant crops will depend on soils type, way and level of substituted herbicides degradation, and on the doses applied. Furthermore, glyphosate metabolite AMPA is more persistent and in fact it is increasingly detected in water bodies in France (IFEN, 2004).

II. Effet de la température sur la dégradation des herbicides

La dégradation biologique des pesticides dépend de la structure chimique de la molécule, des modalités de traitement, du sol et des conditions climatiques (Soulas & Fournier, 1978). La température et l'humidité sont les deux facteurs climatiques régulant l'activité biologique globale et celle de dégradation des pesticides en particulier. La variation de la vitesse de dégradation des pesticides en fonction de ces deux paramètres correspond à des fonctions avec un maximum qui indique les conditions optimales de dégradation. Celles-ci se situent en général entre des humidités équivalentes à 80 et 110 % de la capacité de rétention en eau et entre 25 et 30°C. C'est ainsi que les résultats obtenus dans la première partie de ce chapitre correspondent à des conditions optimales d'activité de la microflore et probablement à des conditions optimales de dégradation des herbicides. Ces conditions expérimentales permettent l'expression maximale des capacités de dégradation. Mais pour pouvoir utiliser ces résultats dans le cadre de la prévision du comportement des herbicides en conditions de plein champ, il faut connaître les lois de régulation de ces vitesses de dégradation. La température étant un facteur de régulation de l'activité de dégradation très important, cette partie s'attache à l'acquisition de données permettant la description de la variation de la dégradation en fonction de la température.

Plusieurs travaux sont disponibles concernant l'impact de la température sur la minéralisation et la dégradation du glyphosate, de la trifluraline, du métazachlore, de la métamitrone et de la sulcotrione (Walker & Brown, 1985 ; Jolley & Johnstone, 1994 ; Vink & van der Zee, 1996 ; Vischetti *et al*., 1997 ; Baer & Calvet, 1999 ; Strange-Hansen *et al*., 2004). Le plus souvent, lorsque la température diminue, la dégradation des herbicides diminue aussi et leur persistance augmente.

1. Minéralisation des herbicides

Les cinétiques de minéralisation des cinq herbicides dans les trois sols et à trois températures (28, 18, 4 °C) sont présentées sur la figure 3.5. Ces cinétiques ont deux allures différentes en fonction de la température, de l'herbicide et du sol. Le plus souvent, la minéralisation se déroule en deux phases : une première phase avec une vitesse de minéralisation élevée, suivie d'une seconde phase avec un ralentissement de la minéralisation. La minéralisation devient asymptotique à partir de soixante jours en moyenne.

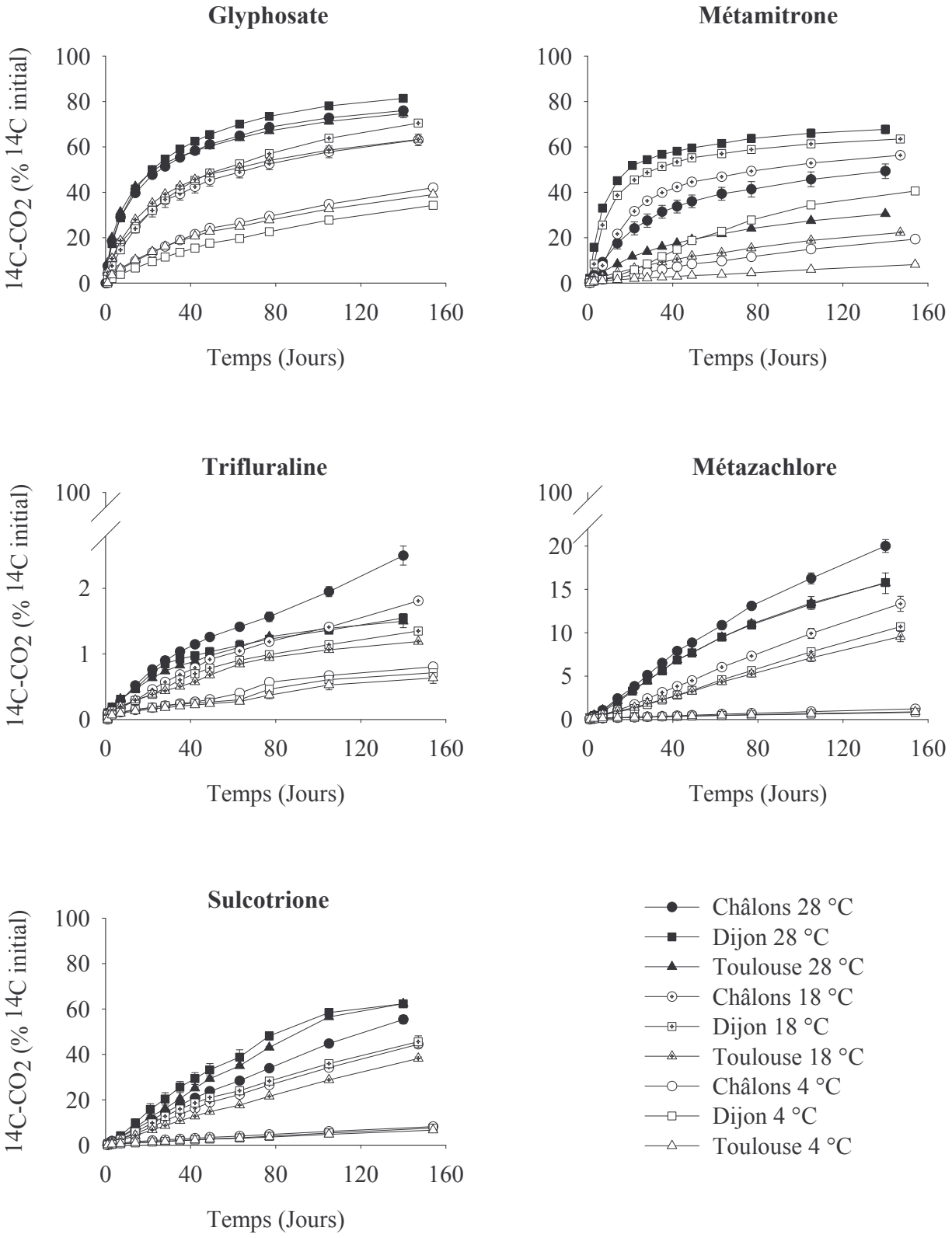


Figure 3.5 : Cinétiques de minéralisation du glyphosate, de la trifluraline, du métazachlore, de la métamitrone et de la sulcotrione dans les sols de Châlons-en-Champagne, Dijon et Toulouse à 28, 18 et 4 °C.

Dans d'autres cas, métazachlore et sulcotrione en particulier, les vitesses de minéralisation sont faibles et constantes pendant toute la durée de l'incubation, donnant des cinétiques pratiquement linéaires. La description mathématique des cinétiques permettra d'accéder aux constantes de minéralisation des herbicides à partir desquelles seront calculés les facteurs Q10 et les énergies d'activation.

1.1. Formalisation des cinétiques de minéralisation : calculs des facteurs Q10 et des énergies d'activation

Deux modèles mathématiques ont été utilisés pour décrire les cinétiques de minéralisation. Ces modèles supposent que la minéralisation ne dépend que des quantités d'herbicides présentes dans le sol et ne prennent pas en compte la croissance microbienne. Cette approximation est acceptable pour les cinq herbicides étudiés puisque nous avons vu dans la partie précédente que leur minéralisation se produit probablement par co-métabolisme (Shelton & Doherty, 1997).

- **Modèle supposant une cinétique linéaire d'ordre 0 :**

$$\mathbf{C\ (t) = k \times t}$$

C (t) est le pourcentage d'herbicide minéralisé au temps *t*, *k* la constante de vitesse de minéralisation ($jour^{-1}$) et *t*, le temps (jours). Ce modèle implique que la minéralisation de l'herbicide ne soit jamais limitée. Il peut représenter une approximation correcte de la minéralisation dans l'intervalle de temps étudié, mais à plus long terme la minéralisation deviendra asymptotique puisqu'elle ne peut être supérieure à la quantité d'herbicide apportée.

- **Modèle supposant une cinétique d'ordre 1 :**

$$C\ (t) = Co \times (1 - e^{-kt})$$

C (t) est le pourcentage d'herbicide minéralisé au temps *t*, *Co* le pourcentage d'herbicide potentiellement minéralisable, *k* la constante de vitesse de minéralisation ($jour^{-1}$) et *t*, le temps (jours). Ce modèle est le plus fréquemment utilisé pour décrire la minéralisation des herbicides. Il suppose que la minéralisation est limitée à une quantité maximale qui dépendra de la nature de l'herbicide et du type de sol.

Tableau 3.7 : Pourcentages d'herbicide minéralisé en fin d'incubation (C_{140}) en fonction de la température pour les trois sols et les cinq herbicides et coefficients d'ajustement des cinétiques de minéralisation selon une cinétique d'ordre 0 ou d'ordre 1

Herbicide	Sol	Température	C_{140}	Ajustement		
				Co	k	r^2
		(°C)	(%)	(%)	(jour^{-1})	
Glyphosate	Châlons	28	75.9 ± 1.3	64.4 ± 0.9	0.072 ± 0.003	0.95
		18	63.0 ± 2.5	58.8 ± 1.4	0.033 ± 0.002	0.96
		4	41.9 ± 0.4	44.5 ± 1.0	0.015 ± 0.000	0.99
	Dijon	28	81.3 ± 0.3	70.8 ± 0.9	0.063 ± 0.002	0.97
		18	70.4 ± 2.2	67.9 ± 1.1	0.027 ± 0.001	0.98
		4	34.2 ± 0.5	40.7 ± 0.9	0.011 ± 0.000	0.99
	Toulouse	28	74.6 ± 1.8	62.0 ± 0.8	0.091 ± 0.003	0.95
		18	63.2 ± 1.1	58.3 ± 1.0	0.040 ± 0.002	0.97
		4	38.9 ± 0.2	39.7 ± 0.9	0.017 ± 0.000	0.98
Trifluraline	Châlons	28	2.5 ± 0.1	2.6 ± 0.0	0.013 ± 0.000	0.98
		18	1.8 ± 0.0	2.3 ± 0.0	0.009 ± 0.000	0.99
		4	0.8 ± 0.0	1.3 ± 0.1	0.006 ± 0.000	0.97
	Dijon	28	1.5 ± 0.0	1.4 ± 0.0	0.030 ± 0.001	0.97
		18	1.3 ± 0.0	1.5 ± 0.0	0.014 ± 0.000	0.99
		4	0.7 ± 0.0	1.2 ± 0.2	0.005 ± 0.001	0.94
	Toulouse	28	1.5 ± 0.0	1.4 ± 0.0	0.026 ± 0.001	0.97
		18	1.1 ± 0.0	1.3 ± 0.0	0.014 ± 0.000	0.98
		4	0.6 ± 0.0	1.0 ± 0.2	0.005 ± 0.001	0.93
Métazachlore	Châlons	28	20.0 ± 0.7	-	0.156 ± 0.002	0.97
		18	13.3 ± 0.8	-	0.093 ± 0.001	0.99
		4	1.2 ± 0.1	-	0.007 ± 0.000	0.91
	Dijon	28	15.7 ± 0.2	-	0.127 ± 0.002	0.96
		18	10.7 ± 0.2	-	0.073 ± 0.000	0.99
		4	0.8 ± 0.0	-	0.005 ± 0.000	0.72
	Toulouse	28	15.7 ± 1.1	-	0.127 ± 0.000	0.95
		18	9.5 ± 0.6	-	0.065 ± 0.000	0.99
		4	0.8 ± 0.0	-	0.005 ± 0.000	0.74
Métamitrone	Châlons	28	49.2 ± 3.2	47.1 ± 0.8	0.031 ± 0.001	0.97
		18	56.2 ± 0.3	54.6 ± 0.8	0.035 ± 0.001	0.98
		4	19.3 ± 0.6	33.9 ± 2.2	0.005 ± 0.000	0.99
	Dijon	28	67.7 ± 1.8	60.8 ± 0.4	0.097 ± 0.002	0.98
		18	63.4 ± 0.8	59.3 ± 0.6	0.065 ± 0.002	0.98
		4	40.5 ± 1.0	73.6 ± 7.6	0.005 ± 0.000	0.98
	Toulouse	28	30.5 ± 0.2	30.3 ± 0.3	0.021 ± 0.000	0.99
		18	22.2 ± 0.4	25.7 ± 0.6	0.012 ± 0.000	0.99
		4	8.1 ± 0.3	12.8 ± 1.2	0.006 ± 0.000	0.97
Sulcotrione	Châlons	28	55.9 ± 1.8	100.0 ± 2.9	0.005 ± 0.000	0.99
		18	44.4 ± 1.6	90.3 ± 5.4	0.004 ± 0.000	0.99
		4	8.1 ± 0.2	12.1 ± 0.7	0.006 ± 0.000	0.98
	Dijon	28	62.2 ± 0.3	90.0 ± 3.6	0.009 ± 0.000	0.98
		18	45.5 ± 2.6	71.4 ± 3.7	0.006 ± 0.000	0.99
		4	7.5 ± 0.3	25.2 ± 4.0	0.002 ± 0.000	0.99
	Toulouse	28	62.3 ± 0.6	100.0 ±4.5	0.006 ± 0.000	0.99
		18	38.1 ± 0.6	100.0 ± 4.6	0.003 ± 0.000	0.99
		4	6.6 ± 0.2	13.1 ± 1.2	0.004 ± 0.000	0.99

Le tableau 3.7 rassemble les valeurs des constantes de vitesse et des quantités potentiellement minéralisables pour chaque herbicide avec les modèles correspondants, ainsi que les quantités d'herbicides minéralisées observées en fin d'incubation.

Dans le cas du glyphosate, le modèle d'ordre 1 sous-estime les quantités potentiellement minéralisables à 28 et 18 °C (Tableau 3.7 & Figure 3.5). La minéralisation serait probablement mieux décrite avec un modèle bi-exponentiel supposant l'existence de deux compartiments différents, chacun affecté d'une cinétique d'ordre 1. Une hypothèse pour justifier ce type de modèle bi-exponentiel consiste à considérer que les deux compartiments correspondent au pesticide en solution et au pesticide adsorbé (Nomura & Hilton, 1977 ; Eberbach, 1998). A 4 °C, la minéralisation est en revanche parfaitement décrite par le modèle exponentiel, ce qui indique qu'un seul compartiment contribue à la minéralisation du glyphosate (Eberbach, 1998).

La minéralisation de la trifluraline ainsi que celles de la métamitrone et de la sulcotrione sont bien décrites par des cinétiques d'ordre 1 (Tableau 3.7). Cependant, pour pouvoir décrire correctement les cinétiques de minéralisation de la sulcotrione dans le sol de Châlons à 28 et 4 °C et dans le sol de Toulouse à 4 °C, nous avons du imposer comme contrainte que *Co* correspond à 100 % (Tableau 3.7).

La minéralisation du métazachlore suit une cinétique d'ordre 1 à 28 et 4 °C (Tableau 3.7), mais à 18 °C, la minéralisation est linéaire (Figure 3.5), et ne peut être décrite avec le modèle exponentiel. Pour pouvoir déterminer les facteurs Q10 et l'énergie d'activation du métazachlore, nous avons donc choisi de décrire sa minéralisation aux trois températures avec le modèle linéaire bien que dans le sol de Toulouse à 4 °C, cette approximation ne soit pas correcte (Tableau 3.7).

La description mathématique des cinétiques de minéralisation permet d'évaluer l'effet de la température sur la minéralisation des herbicides en calculant les facteurs Q10 et les énergies d'activation de minéralisation.

- Le facteur $Q10_m$ de minéralisation traduit l'effet de la température sur la modification de la vitesse de minéralisation d'un herbicide. Il est égal au rapport des constantes de minéralisation obtenues à deux températures différentes de 10 °C :

$$Q10_m = k_{28} / k_{18}$$

k_{28} et k_{18} sont les constantes de minéralisation des herbicides à 28 °C et 18 °C respectivement.

Tableau 3.8 : Facteurs Q10 de minéralisation et énergies d'activation de minéralisation des herbicides dans les sols de Châlons, Dijon et Toulouse

Herbicide	Sol	Q10 minéralisation	Energie d'activation Ea	
			Ea minéralisation (kJ mol^{-1})	r^2
Glyphosate	Châlons	2.13	43.49 ± 6.79	0.97
	Dijon	2.33	48.62 ± 7.55	0.97
	Toulouse	2.15	46.48 ± 7.38	0.97
Trifluraline	Châlons	1.39	23.11 ± 1.53	0.99
	Dijon	2.11	47.81 ± 4.90	0.98
	Toulouse	1.78	43.42 ± 1.42	0.99
Métazachlore*	Châlons	1.67	*89.54 ± 17.79*	*0.96*
	Dijon	1.72	*96.78 ± 19.72*	*0.96*
	Toulouse	1.93	*93.75 ± 15.13*	*0.97*
Métamitrone	Châlons	0.87	53.97 ± 24.17	0.83
	Dijon	1.47	85.83 ± 20.26	0.94
	Toulouse	1.71	36.03 ± 2.89	0.99
Sulcotrione	Châlons	1.25	nd**	nd
	Dijon	1.35	nd	nd
	Toulouse	2.12	nd	nd

* L'énergie d'activation a été calculée à partir du modèle d'ordre 0

** nd : indéterminé

- L'énergie d'activation Ea représente l'énergie nécessaire à la rupture des liaisons de la molécule herbicide, permettant d'aboutir à sa minéralisation (Vink & Van der Zee, 1996). Elle est calculée en supposant que la variation de la vitesse de minéralisation en fonction de la température obéit à la loi d'Arrhenius :

$$k_T = A \times e^{-Ea / RT}$$

k_T est la constante de minéralisation de l'herbicide à la température T (K), A une constante empirique, Ea l'énergie d'activation (kJ mol^{-1}), R la constante des gaz parfaits (8.314 K^{-1} mol^{-1}). D'autre part la transformation en logarithme de cette expression permet d'en déduire l'énergie d'activation en traçant $\ln(k_T)$ en fonction de 1/T :

$$\ln(k_T) = -\frac{Ea}{RT} + \ln A$$

Le tableau 3.8 rassemble les valeurs des facteurs $Q10_m$ et de l'énergie d'activation Ea de minéralisation des herbicides pour les trois sols. Pour le glyphosate, la trifluraline, la métamitrone dans les sols de Dijon et Toulouse et la sulcotrione dans le sol de Dijon, la loi d'Arrhenius décrit bien l'effet de la température sur la minéralisation des herbicides (r^2 > 0.94). En revanche, dans le cas de la métamitrone dans le sol de Châlons, la minéralisation à 18 °C est supérieure à celle qui se produit à 28 °C et la loi d'Arrhenius ne décrit pas les données de manière satisfaisante (Figure 3.5, Tableau 3.8). Pour la sulcotrione, les constantes de minéralisation obtenues ne permettent pas de déterminer l'énergie d'activation. Enfin, dans le cas du métazachlore, les énergies d'activation ne peuvent pas être comparées à celles des autres herbicides parce qu'elles ont été estimées à partir des constantes de minéralisation obtenues avec le modèle linéaire.

1.2. Effet de la température sur la minéralisation des herbicides

Pour tous les herbicides, sauf pour la métamitrone dans le sol de Châlons, la diminution de la température entraîne une diminution de la minéralisation sans apparition de phase de latence (Figure 3.5 & Tableau 3.7). La minéralisation étant un processus essentiellement microbien (Alexander, 1981), la vitesse de minéralisation diminue avec la température à cause du ralentissement de l'activité des microorganismes (Parker & Doxtader, 1983). D'autre part, la rétention des herbicides augmente lorsque la température diminue ce qui réduit leur biodisponibilité (Thirunarayanan, 1985 ; Yaron *et al*., 1996 ; Calvet, 2003).

Le glyphosate est l'herbicide le plus fortement minéralisé dans les trois sols et aux trois températures sauf dans le sol de Dijon à 4 °C. Après cinq mois d'incubation, sa minéralisation varie entre 63 et 70 % à 18 °C et entre 34 et 42 % à 4 °C et est inférieure à celle qui se produit à 28 °C (74 à 81 %) (Tableau 3.7). La diminution du taux de minéralisation du glyphosate avec la température a également été observée par Eberbach (1998) et Strange-Hansen *et al.* (2004).

La minéralisation de la métamitrone est élevée dans le sol de Dijon, elle atteint 40.5 % à 4 °C et est supérieure à celle du glyphosate (Tableau 3.7). Dans le sol de Châlons, la minéralisation est plus élevée à 18 °C qu'à 28 °C. L'activité des microorganismes spécifiques est probablement optimale dans ce sol à 18 °C, puisque cette température est plus proche des températures du site de Châlons.

La minéralisation du métazachlore et la minéralisation de la sulcotrione diminuent fortement avec la température : pour le métazachlore, la minéralisation est dix fois plus faible à 18 °C qu'à 28 °C et vingt fois plus faible à 4 °C qu'à 28 °C. Pour la sulcotrione elle est dix fois plus faible à 4 °C qu'à 28 °C.

La minéralisation de la trifluraline déjà très faible à 28 °C diminue avec la température et est inférieure à 1 % à 4 °C dans les trois sols.

A notre connaissance, il n'y a pas de résultats dans la littérature concernant l'effet de la température sur la minéralisation de ces quatre herbicides.

D'une manière générale, les énergies d'activation et les facteurs $Q10_m$ diminuent dans le sens : Glyphosate, Métamitrone > Trifluraline > Sulcotrione. Les énergies d'activation des herbicides sont faibles (Tableau 3.8) ce qui indique que les processus impliqués sont essentiellement biologiques (Beigel *et al*., 1999). Les facteurs $Q10_m$ et les énergies d'activation les plus élevés ont été obtenus pour le glyphosate (Tableau 3.8) dans les trois sols, indiquant la forte dépendance de la minéralisation du glyphosate à la température. A notre connaissance, il n'y pas de valeurs d'énergie d'activation du glyphosate dans la littérature.

La température a aussi un effet prononcé sur la minéralisation de la sulcotrione dans le sol de Toulouse et sur celle de la trifluraline dans le sol de Dijon (Tableau 3.8). A l'inverse, la valeur du facteur $Q10_m$ est inférieure à 1 pour la métamitrone dans le sol de Châlons et illustre la diminution de la minéralisation avec l'augmentation de la température. La valeur de l'énergie d'activation est assortie d'une erreur importante pour cette raison.

Les énergies d'activation de minéralisation de la métamitrone sont du même ordre de grandeur que les énergies d'activation de dégradation qui existent dans la littérature (Vink & Van der Zee, 1996 ; Vischetti *et al*., 1999), inversement, celles de la trifluraline sont inférieures à celles mesurées par Jolley & Johnstone (1994). Pour le métazachlore, les valeurs des facteurs $Q10_m$ (1.67 à 1.92) montrent que l'effet de la température sur le taux de minéralisation est relativement important. Enfin, pour la sulcotrione, les facteurs $Q10_m$ sont faibles, sauf dans le sol de Toulouse, indiquant que la température a moins d'influence sur le taux de minéralisation de cet herbicide.

La minéralisation étant le processus ultime de dégradation d'un pesticide, la diminution de la température ralentit l'élimination des herbicides et augmente les risques de dispersion dans l'environnement. L'effet de la température sur la dégradation des herbicides (extractibilité et formation des métabolites) et sur la volatilisation de la trifluraline décrit dans les paragraphes suivants permettra d'approfondir ce résultat.

2. Effet de la température sur la volatilisation de la trifluraline

La figure 3.6 représente les cinétiques de volatilisation de la trifluraline, dans les trois sols aux trois températures, obtenues dans notre dispositif d'incubation. Dans tous les cas, la diminution de la température entraîne une diminution importante de la volatilisation, ce qui correspond aux observations de nombreux auteurs (Bardsley *et al*, 1968 a & b; Savage & Barrentine, 1969 ; Hollist & Foy, 1971). Les cinétiques de volatilisation de la trifluraline peuvent être décrites avec un modèle exponentiel d'ordre 1, permettant de déterminer les constantes de volatilisation :

$$C\,(t) = Co \times (1 - e^{-kt})$$

Où $C\,(t)$ est la quantité de trifluraline volatilisée à la date t (%), t le temps (jours), Co la quantité maximale potentiellement volatilisable de trifluraline (%) et k la constante de volatilisation (jour^{-1}). Les valeurs de Co et k ainsi que les quantités de trifluraline volatilisées observées sont rassemblées dans le tableau 3.9.

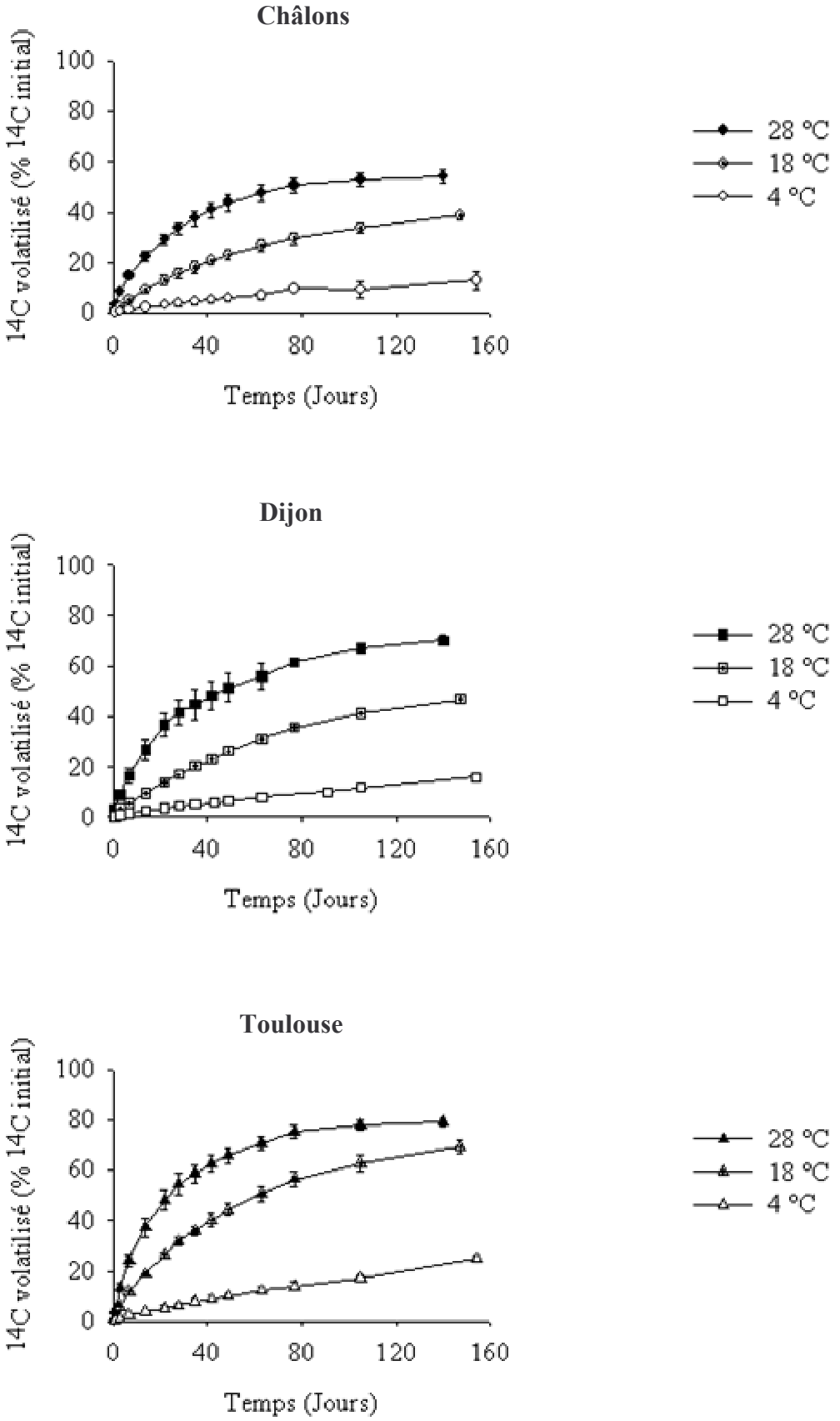


Figure 3.6 : Radioactivité volatilisée pendant les incubations de trifluraline à 28, 18 et 4 °C dans les sols de Châlons, Dijon et Toulouse.

Tableau 3.9 : Taux de volatilisation de la trifluraline en fin d'incubation observés (C_{140}) et calculés (Co) à 28, 18 et 4 °C dans les sols de Châlons, Dijon et Toulouse et constantes de volatilisation supposant une cinétique d'ordre 1

Sol	Température (°C)	C_{140} (%)	Co (%)	k (jour^{-1})	r^2
Châlons	28	54.1 ± 2.5	51.9 ± 0.8	0.039 ± 0.001	0.97
	18	38.7 ± 1.6	41.6 ± 1.3	0.016 ± 0.001	0.98
	4	12.9 ± 3.8	21.1 ± 1.4	0.007 ± 0.000	0.98
Dijon	28	70.2 ± 1.9	65.2 ± 1.4	0.035 ± 0.001	0.96
	18	46.8 ± 1.3	54.3 ± 1.0	0.013 ± 0.000	0.99
	4	16.3 ± 1.2	25.8 ± 1.9	0.006 ± 0.000	0.98
Toulouse	28	79.1 ± 1.6	74.6 ± 1.0	0.048 ± 0.001	0.98
	18	69.3 ± 2.6	71.7 ± 1.3	0.020 ± 0.000	0.99
	4	24.7 ± 1.1	42.4 ± 4.7	0.005 ± 0.000	0.97

Les cinétiques d'ordre 1 décrivent bien la volatilisation de la trifluraline sauf dans les sols de Châlons et Dijon à 28 °C où le modèle sous-estime les valeurs de Co. Après cinq mois d'incubation, les quantités de trifluraline volatilisées sont plus faibles à 18 °C qu'à 28 °C et sont divisées par quatre lorsque la température diminue de 28 °C à 4 °C. La volatilisation de la trifluraline reste néanmoins élevée à faible température à cause de l'application de la trifluraline à la surface des sols et de l'humidité élevée des sols (Bardsley *et al*, 1968 a & b ; Ketershid, 1969 ; Savage & Barrentine, 1969 ; Hollist & Foy, 1971 ; Swann & Behrens, 1972 ; Hollingworth, 1980).

La diminution de la volatilisation de la trifluraline avec la température entraîne une réduction des risques de contamination de l'air, mais la fraction non volatilisée reste dans le sol et les risques de contamination de l'environnement par cette voie augmentent.

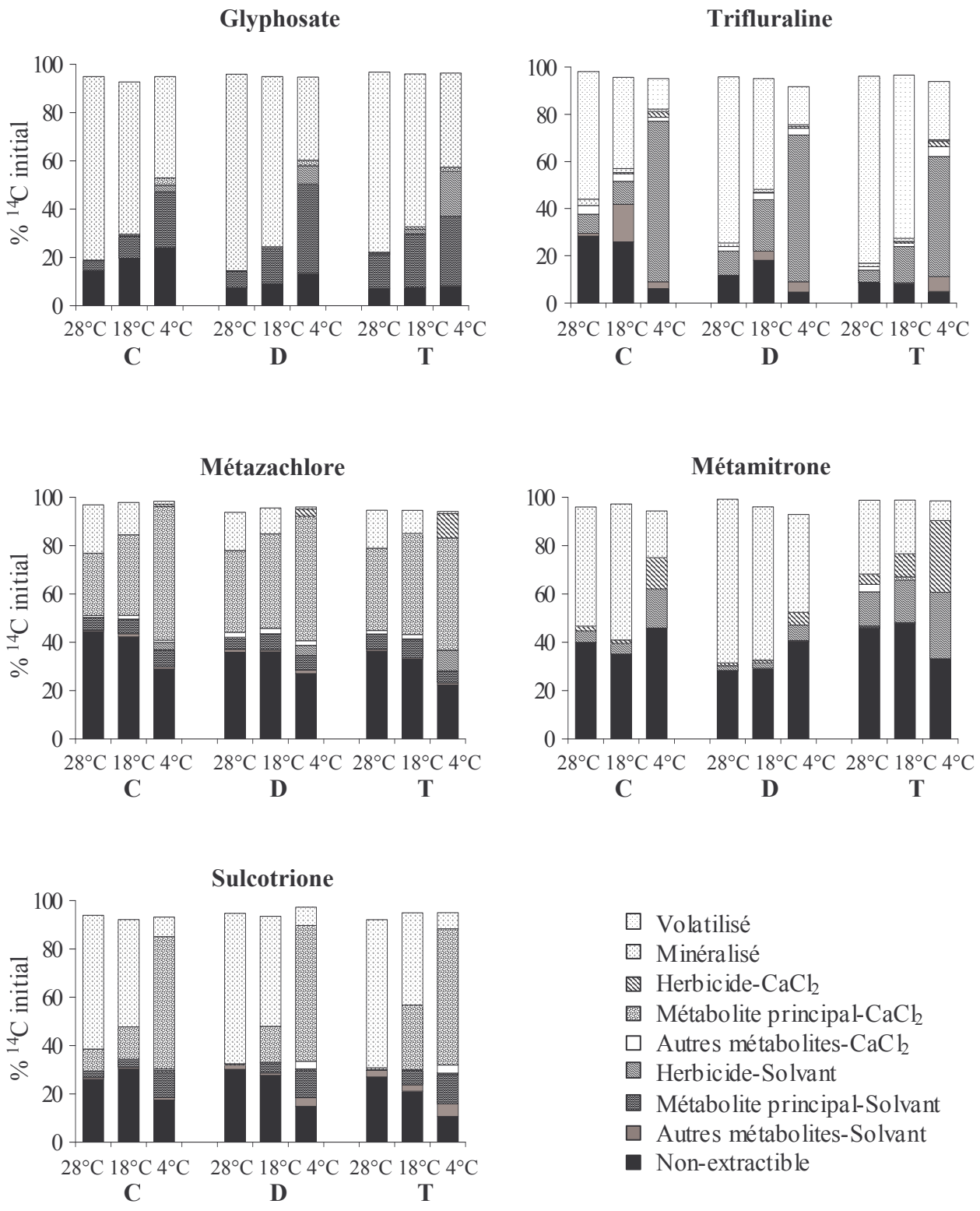


Figure 3.7 : Répartition de la radioactivité pour le glyphosate, la trifluraline, le métazachlore, la métamitrone et la sulcotrione en fin d'incubation (5 mois) à 28, 18 et 4 °C dans les sols de Châlons (C), Dijon (D) et Toulouse (T).

3. Effet de la température sur le bilan du devenir des herbicides en fin d'incubation

La figure 3.7 présente la répartition de la radioactivité entre les quantités d'herbicide minéralisé, extractible avec la solution aqueuse de $CaCl_2$ et extractible et non extractible avec les différents solvants. Les quantités des métabolites extractibles en fin d'incubation dans les trois sols et aux trois températures étudiées y sont aussi rapportées.

3.1. Effet de la température sur la variation des quantités d'herbicides et de leurs métabolites potentiellement disponibles

L'extractibilité des résidus peut être utilisée comme indicateur de la disponibilité des résidus des herbicides : les résidus solubles dans l'eau seront les résidus directement disponibles, tandis que tous les résidus extractibles restent des résidus potentiellement disponibles. Pour tous les herbicides, la diminution de la température entraîne une augmentation des quantités de ^{14}C-résidus extractibles (Figure 3.7). Ceci a été fréquemment observé pour les pesticides (Helweg, 1993 ; Mervosh *et al*., 1995 ; Bromilow *et al*., 1999 ; Höllrigl-Rosta *et al*., 1999 ; Cupples *et al*., 2000). A 4 °C, après cinq mois d'incubation, tous les herbicides, sauf la sulcotrione, ont été détectés dans les extraits des sols indiquant que la dégradation des herbicides est ralentie par la baisse de la température. D'autre part, la quantité de métabolites extractibles augmente aussi avec la diminution de la température et semble être due à un ralentissement ou à un blocage des voies de dégradation conduisant à la minéralisation. Pour la plupart des herbicides, la dégradation est plus faible dans le sol de Toulouse, ce qui peut correspondre à une inadaptation des microorganismes aux températures inférieures à celles qui règnent sur la parcelle d'où provient le sol.

Dans les trois sols, les quantités des herbicides extractibles diminuent dans le sens : Trifluraline > Métamitrone > Glyphosate > Métazachlore > Sulcotrione, quelque soit la température.

Les quantités de glyphosate extractibles sont égales à zéro à 28 et 18 °C après cinq mois d'incubation, en revanche, à 4 °C, elles représentent 2.6, 7.5 et 18 % du glyphosate initial dans les sols de Châlons, Dijon et Toulouse respectivement. Dans le sol de Toulouse où l'adsorption élevée du glyphosate est une protection contre la dégradation par les microorganismes, l'abaissement de la température conduit à une augmentation importante des quantités extractibles avec NH_4OH.

Parmi les cinq herbicides, la trifluraline présente les quantités extractibles les plus élevées en fin d'incubation. Les fractions extractibles sont multipliées par dix dans les sols de Châlons et Toulouse et par six dans le sol de Dijon lorsque la température diminue de 28 à 4 °C. Elles sont supérieures à 63 % à 4 °C dans les trois sols. Les quantités extractibles de métamitrone sont similaires à 28 et 18 °C, en revanche, elles augmentent de 5 à 29 % dans le sol de Châlons, de 3 à 12 % dans le sol de Dijon et de 20 à 57 % dans le sol de Toulouse entre 28 et 4 °C. Les quantités de métazachlore extractibles varient peu avec la température et celles de sulcotrione restent négligeables dans les trois sols quelque soit la température.

L'analyse chromatographique des extraits a permis de détecter une série de métabolites. Les plus importants, souvent retrouvés, sont l'AMPA provenant de la dégradation du glyphosate, le CMBA provenant de la sulcotrione, et un métabolite non identifié M4 issu de la dégradation du métazachlore. A 28 et 18 °C, les quantités de métabolites extractibles diminuent dans le sens M4 > AMPA & CMBA, et à 4 °C, dans le sens : CMBA > M4 > AMPA. Les quantités d'AMPA extractibles sont multipliées par six dans les sols de Châlons et Dijon et par deux dans le sol de Toulouse lorsque la température diminue de 28 à 4 °C. Les quantités extractibles du métabolite non identifié M4 du métazachlore sont très élevées aux trois températures : au minimum 31 % à 28 °C dans le sol de Châlons et au maximum 62 % à 4 °C dans ce même sol. Dans le cas du CMBA, les quantités extractibles augmentent aussi fortement lorsque la température diminue pour atteindre plus de 65 % dans les trois sols à 4 °C. Pour la trifluraline, à 4 °C, entre 5 et 10 % de métabolites non identifiés sont détectés dans les trois sols, et pour la métamitrone, aucun métabolite n'est observé quelque soit la température.

En résumé, la part d'herbicide ou de métabolites extractibles représente la part disponible pour la dispersion vers d'autres compartiments de l'environnement (eau, plante). La diminution de la température entraîne une diminution de la dégradation des herbicides avec une préservation des herbicides non dégradés et une augmentation des quantités de métabolites extractibles, qui semble résulter de la diminution de leur minéralisation. Ces métabolites seront probablement très persistants à faible température augmentant les risques de contamination du milieu par ces molécules. Le glyphosate présente, sous cet aspect, des risques plus élevés de contamination de l'environnement que le métazachlore et la sulcotrione.

3.2. Effet de la température sur la stabilisation des résidus par formation de résidus non extractibles

L'effet de la température sur la quantité de résidus non extractibles après cinq mois d'incubation dépend de l'herbicide et du type de sol. A 28 et 18 °C, le glyphosate présente les quantités de résidus non extractibles les plus faibles. En revanche, à 4 °C, la proportion des résidus non extractibles du glyphosate est plus importante que celle de la trifluraline et que celle de la sulcotrione dans le sol de Châlons (Figure 3.7).

Dans le cas du glyphosate, la quantité de résidus non extractibles est plus faible à 28 qu'à 18 et 4 °C dans les sols de Châlons et Dijon, mais est constante dans le sol de Toulouse aux trois températures (Figure 3.7). Les résultats obtenus dans la première partie de ce chapitre ont montré que la formation de résidus non extractibles du glyphosate ne suppose pas une stabilisation importante car ils diminuent au cours du temps. Le mécanisme de formation des résidus non extractibles de glyphosate résulte probablement des mécanismes d'adsorption faiblement réversibles couplés à la diffusion dans la microporosité. Or, à faible température, la minéralisation et la dégradation du glyphosate sont plus faibles, et comme d'autre part, l'adsorption du glyphosate est supérieure à celle de l'AMPA, la quantité de résidus non extractibles diminue plus lentement.

Inversement, dans le cas de la trifluraline, du métazachlore, de la sulcotrione et de la métamitrone dans le sol de Toulouse, les quantités de résidus non extractibles sont plus élevées à 28 °C qu'à 18 et 4 °C (Figure 3.7). Pour la trifluraline, elles sont très faibles à 4 °C (< 6 %). Pour la sulcotrione, les résidus non extractibles varient entre 30 % à 28 °C et 10 à 17 % à 4 °C dans les trois sols. Pour le métazachlore, ils varient entre 36 et 44 % à 28 °C et 22 et 28 % à 4 °C. Dans le cas de la métamitrone, les résidus non extractibles sont plus élevés à 4 °C dans les sols de Châlons et Dijon (Figure 3.7).

Dans la majeure partie des cas, sauf pour le glyphosate, la quantité de résidus non extractibles semble corrélée à la minéralisation. En effet, les résidus non extractibles sont en partie formés par l'activité des microorganismes (Benoit, 1994). Ainsi, le ralentissement de l'activité biologique en raison de la diminution de la température provoque une diminution de la minéralisation et de la quantité de résidus non extractibles. La diminution de la quantité de résidus non extractibles avec la température peut aussi résulter de la limitation de la diffusion des herbicides dans la matière organique dont la densité et la rigidité augmentent à faible température (Hulscher & Cornelissen, 1996).

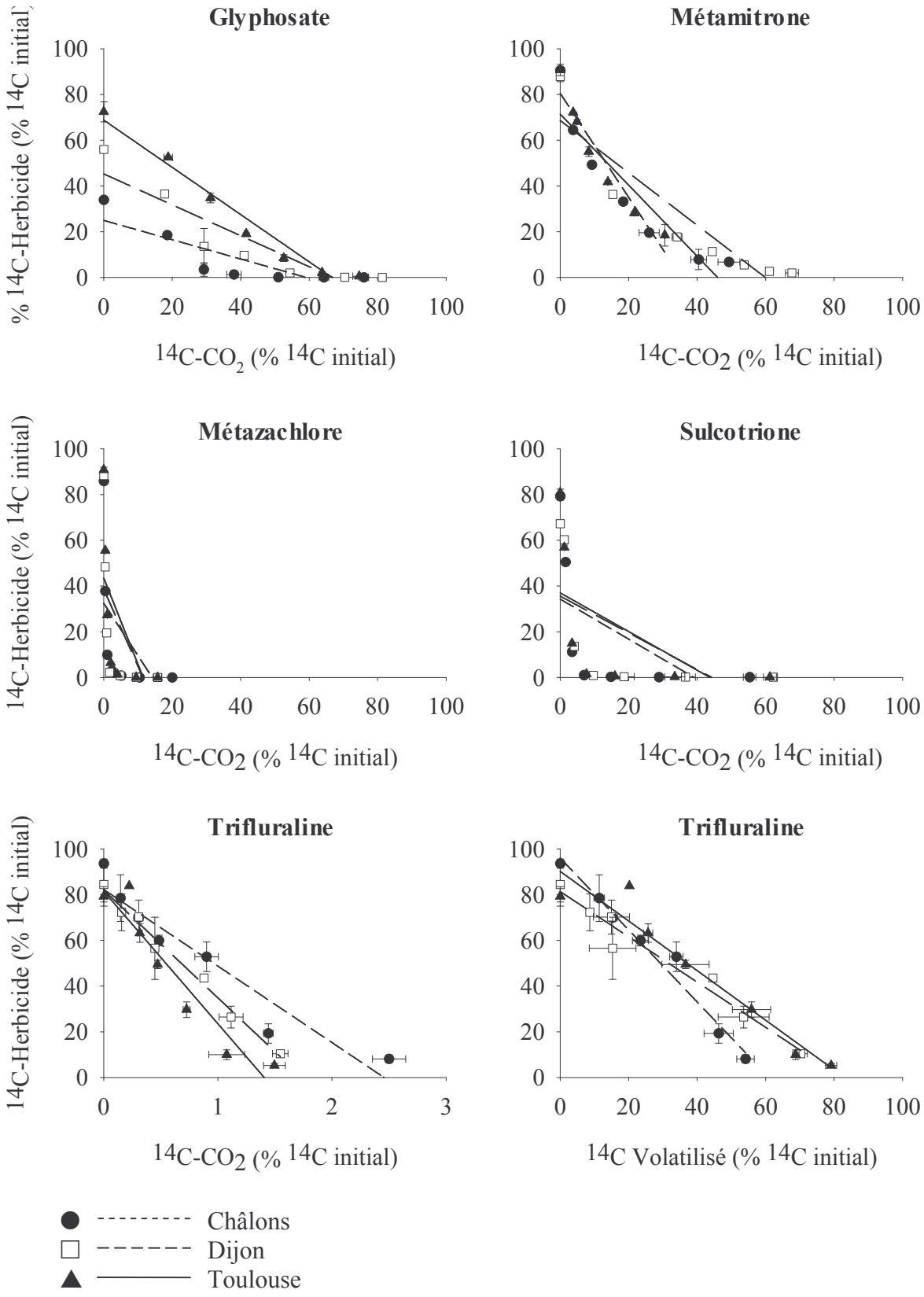


Figure 3.8 : Relations entre la minéralisation du glyphosate, de la trifluraline, du métazachlore, de la métamitrone et de la sulcotrione et les quantités extractibles et relations entre la volatilisation de la trifluraline et les quantités extractibles dans les sols de Châlons, Dijon et Toulouse.

D'une manière générale, la quantité de résidus non extractibles est plus faible lorsque la température diminue. Ces résidus sont généralement considérés comme une voie de dissipation des herbicides mais ils sont toujours présents dans le sol et peuvent représenter un risque de contamination à plus long terme. A faible température, ce risque diminue mais comme parallèlement, les quantités extractibles augmentent, les risques de dispersion à court terme augmentent.

4. Estimation des durées de demi-vie de dégradation

Pour évaluer les durées de demi-vies de dégradation des herbicides à 18 et 4 °C, nous avons fait l'hypothèse que la minéralisation, ou la volatilisation dans le cas de la trifluraline, sont des indicateurs de leur dégradation. La figure 3.8 présente les relations entre les quantités minéralisées ou volatilisées d'herbicides et les quantités extractibles. Si la minéralisation ou la volatilisation décrivent bien la dégradation, la relation doit être linéaire. Le tableau 3.10 rassemble les coefficients de corrélation correspondants.

Tableau 3.10 : Corrélation entre la minéralisation et la volatilisation des herbicides et leur dégradation

Herbicide	r^2 Dégradation - Minéralisation			r^2 Dégradation - Volatilisation		
	Châlons	**Dijon**	**Toulouse**	**Châlons**	**Dijon**	**Toulouse**
Glyphosate	0.69	0.86	0.95	-	-	-
Trifluraline	0.90	0.85	0.90	0.97	0.88	0.95
Métazachlore	0.25	0.31	0.37	-	-	-
Métamitrone	0.84	0.85	0.92	-	-	-
Sulcotrione	0.28	0.35	0.30	-	-	-

La minéralisation est bien corrélée avec la dégradation de la trifluraline, de la métamitrone et du glyphosate dans les sols de Dijon et Toulouse. En revanche, dans les autres cas, la relation entre la minéralisation et la dégradation n'est pas linéaire, et en particulier, lorsque la dégradation d'un herbicide conduit à la formation d'un métabolite majeur (glyphosate, métazachlore, sulcotrione). Pour la trifluraline, la volatilisation conduit à une meilleure description de la dégradation que la minéralisation.

Tableau 3.11 : Constantes de dégradation des herbicides (k) à 28, 18 et 4 °C et pourcentages d'herbicide restant théoriques ($Q_{théorique}$) et observés ($Q_{observé}$) après 5 mois d'incubation

Herbicide	Sol*	Température (°C)	k ($jour^{-1}$)	$T_{1/2}$ (jours)	$Q_{théorique}$ (%)	$Q_{observé}$ (%)
Glyphosate	C	28	0.260	<<1	$5\ 10^{-15}$	0
	C	18	0.121	nd	$5\ 10^{-7}$	0.1
	C	4	0.055	nd	$6\ 10^{-3}$	2.6
	D	28	0.142	0.8	$1\ 10^{-7}$	0
	D	18	0.061	1.8	$6\ 10^{-3}$	0.3
	D	4	0.025	4.4	1.1	7.5
	T	28	0.094	3.7	$1\ 10^{-4}$	0.4
	T	18	0.041	8.5	0.1	1.9
	T	4	0.018	19.7	4.3	18.6
Trifluraline**	C	28	0.021	25.2	4.2	8
	C	18	0.008	60.4	22.9	10.2
	C	4	0.004	120.8	43.0	70.5
	D	28	0.018	24.2	5.8	10
	D	18	0.007	64.2	26.6	22.0
	D	4	0.003	142.1	48.1	62.7
	T	28	0.037	14.2	0.4	5
	T	18	0.015	34.5	7.9	15.8
	T	4	0.004	126.3	44.5	53.3
Métazachlore***	C	28	0.290	1.9	$2\ 10^{-16}$	0
	C	18	0.172	3.2	$2\ 10^{-11}$	0.1
	C	4	0.014	38.3	4.1	4.1
	D	28	0.216	2.7	$6\ 10^{-12}$	0
	D	18	0.125	4.6	$1\ 10^{-8}$	0.0
	D	4	0.008	68.4	18.4	7.2
	T	28	0.147	3.5	$2\ 10^{-9}$	0
	T	18	0.090	6.7	$6\ 10^{-6}$	0.4
	T	4	0.007	81.9	26.1	18.6
Métamitrone	C	28	0.066	8.1	$8\ 10^{-3}$	6
	C	18	0.075	7.1	$1\ 10^{-3}$	5.8
	C	4	0.011	46.0	14.0	29.0
	D	28	0.239	2.3	$2\ 10^{-13}$	3
	D	18	0.162	3.4	$3\ 10^{-9}$	3.3
	D	4	0.013	40.3	10.4	11.6
	T	28	0.018	25.4	6	18
	T	18	0.010	43.6	16.4	27.0
	T	4	0.005	90.1	35.8	57.2
Sulcotrione	C	28	0.228	2.1	$1\ 10^{-12}$	0.09
	C	18	0.182	2.7	$1\ 10^{-10}$	0.0
	C	4	0.286	1.7	$6\ 10^{-18}$	0.7
	D	28	0.178	2.0	$1\ 10^{-9}$	0.08
	D	18	0.131	2.8	$2\ 10^{-7}$	0.1
	D	4	0.044	8.2	$7\ 10^{-2}$	0.5
	T	28	0.203	2.5	$3\ 10^{-11}$	0.08
	T	18	0.095	5.4	$6\ 10^{-5}$	0.1
	T	4	0.131	3.9	$1\ 10^{-7}$	0.5

* C = Châlons, D = Dijon, T = Toulouse

** Calculs à partir des constantes de volatilisation

*** Calculs à partir des constantes de minéralisation estimées avec le modèle linéaire

Pour estimer les durées de demi-vie de dégradation des herbicides à 18 et 4 °C à partir des cinétiques de minéralisation, nous avons fait l'hypothèse que les rapports des constantes de minéralisation à 28 et 18 °C et à 28 et 4 °C sont les mêmes que pour les constantes de dégradation. Le tableau 3.11 rassemble les constantes de dégradation des herbicides obtenues par ce mode de calcul.

Si l'on fait à nouveau une approximation en supposant que les cinétiques de dégradation suivent une cinétique d'ordre 1, il est possible, connaissant la répartition du ^{14}C au début des incubations et la constante de dégradation des herbicides (Tableau 3.11), de calculer la quantité d'herbicide restante en fin d'incubation, puis de la comparer aux quantités observées (Figure 3.7). Ce calcul permettra de valider ces hypothèses.

Les constantes de dégradation de l'AMPA, de M4 et du CMBA aux deux autres températures sont estimées en supposant que le rapport des constantes de minéralisation des herbicides peut aussi traduire l'effet de la température sur la formation et la dégradation des métabolites. L'ensemble de ces résultats est indiqué dans le tableau 3.12.

Quelque soit la température, la description de la dégradation des herbicides avec une cinétique d'ordre 1 conduit à une sous-estimation des quantités d'herbicide restantes en fin d'incubation pour le glyphosate, la trifluraline, la métamitrone et la sulcotrione et à une surestimation dans le cas du métazachlore. Bien qu'elles soient entachées de nombreuses incertitudes liées aux hypothèses successives, les durées de demi-vies de dégradation calculées permettent d'obtenir un ordre de grandeur de la persistance des herbicides en fonction de la température. La persistance des herbicides augmente fortement avec la diminution de la température (Tableau 3.11), ce qui correspond aux observations de nombreux auteurs (Zimdahl & Gwynn, 1977 ; Walker & Brown, 1985 ; Jolley & Johnstone, 1994 ; Vink & Van der Zee, 1996 ; Vishetti *et al*., 1997 ; Lemley *et al*., 1998 ; Beulke & Malkomes, 2001). Le glyphosate est plus persistant que la sulcotrione à 18 et 4 °C dans le sol de Toulouse, mais sa persistance reste inférieure à celles des autres herbicides à ces deux températures. Aucun effet d'accumulation au cours des saisons culturales n'est susceptible de se produire pour cet herbicide, en revanche, pour l'AMPA ces risques ne sont pas à exclure. Pour les autres herbicides, en particulier la trifluraline, les risques d'accumulation sont importants.

Tableau 3.12 : Estimation des durées de demi-vies de dégradation des métabolites du glyphosate (AMPA), du métazachlore (M4) et de la sulcotrione (CMBA)

Sol	Température	Durées de demi-vies (jours)		
	(°C)	AMPA	M4	CMBA
Châlons	28	25	218	71
	18	54	365	97.6
	4	120	4367	589
Dijon	28	34	309	46
	18	79	532	78.7
	4	192	7868	518
Toulouse	28	75	326	55
	18	171	631	107
	4	396	7679	676

III. Dégradation dans les sols des herbicides interceptés par le feuillage : cas du glyphosate et de la sulcotrione

Le glyphosate et la sulcotrione sont des herbicides de post-levée à action foliaire. Une proportion variable des herbicides appliqués sera interceptée par le couvert, les mauvaises herbes et/ou la culture et une partie des herbicides interceptés sera absorbée par les feuilles avec des possibilités de translocation dans les plantes. L'interception et l'absorption dépendent de nombreux facteurs : en premier, le taux de couverture de la parcelle fonction de l'âge de la plante et de l'espèce végétale qui vont conditionner aussi la nature biochimique des membranes du limbe des feuilles et donc ses propriétés de perméabilité vis-à-vis des préparations herbicides. D'autres facteurs intervenant dans l'absorption des herbicides par le feuillage sont les conditions météorologiques (température, humidité), les caractéristiques techniques de l'application (taille des gouttes, pression, volume) et la présence d'adjuvants qui peuvent modifier la tension superficielle des gouttes, favorisant leur adhésion aux feuilles, éviter une évaporation trop rapide des gouttelettes ou encore, favoriser le transport au niveau des membranes épicuticulaires (Gauvrit, 1996). Les résidus végétaux contenant l'herbicide peuvent alors retourner dans le sol au moment de la récolte ou plus précocement lors de la sénescence des feuilles. Le devenir dans le sol de l'herbicide associé à ces résidus végétaux n'est pas élucidé et très peu d'informations sont disponibles dans la littérature. L'herbicide ou ses produits de dégradation issus du métabolisme végétal peuvent être relargués de façon différée au moment de la dégradation du matériel végétal. Le nombre de résultats à ce sujet est très limité alors que les apports au sol d'herbicides liés au tissus végétaux, glyphosate en particulier, peuvent être importants (Von Wiren-Lehr *et al*., 1997). L'étude du devenir dans le sol du glyphosate associé à des résidus de soja a montré que la minéralisation du glyphosate n'était pas significativement différente lorsque le glyphosate est associé aux résidus végétaux ou libre dans le sol, en revanche, la quantité de résidus non-extractibles du glyphosate augmente (Von Wiren-Lehr *et al*., 1997). Concernant la sulcotrione, il n'y a pas, à notre connaissance, de résultats à ce sujet dans la littérature.

L'objectif de cette étude est de déterminer les modifications éventuelles du devenir et de la disponibilité de ces deux herbicides dans le sol quand ils y arrivent associés à des végétaux. Les méthodes d'incubation et de fractionnement en fonction de l'extractibilité des résidus décrites précédemment (I & II de ce chapitre, Annexe IV) ont été utilisées. Une phase préalable d'absorption sur le matériel végétal a été réalisée, suivie de l'incubation de ce

matériel mélangé à du sol. Ce type d'expérience doit permettre par ailleurs d'accéder à des paramètres de dégradation (constantes de vitesse et durées de demi-vie) spécifiques au mode d'apport de l'herbicide permettant de moduler les paramètres obtenus lors de l'apport direct des herbicides sur les sols. Les expérimentations dont les résultats seront directement utilisés dans la deuxième partie du mémoire sont présentées ici, ainsi que certains aspects méthodologiques importants à considérer pour l'interprétation des résultats. Dans les annexes V et VI, les résultats des expérimentations complémentaires concernant respectivement l'absorption du glyphosate et de la sulcotrione par les plantes et le devenir de ces herbicides absorbés par les plantes dans le sol sont présentés.

1. Matériels et méthodes

La minéralisation et la dégradation du glyphosate et de la sulcotrione interceptés et absorbés dans des tissus végétaux ont été étudiées au moyen d'incubation en conditions contrôlées de laboratoire avec le dispositif décrit en annexe IV.
Nous avons choisi de tester la dégradation dans un seul sol, le sol de Dijon, mais de multiplier le nombre de modalités d'incorporation du matériel végétal.

1.1. Herbicides

Les expériences ont été réalisées avec des solutions aqueuses (eau-MilliQ, Millipore) des herbicides marqués au ^{14}C. Les caractéristiques des solutions utilisées sont présentées en annexe III. L'activité des solutions était de 166 MBq L^{-1} de manière à apporter une activité de 0.08 MBq sur chaque feuille traitée (cf ci-dessous).

1.2. Matériel végétal

Nous avons utilisé des plants de colza génétiquement modifié (GM) provenant de la parcelle expérimentale de Dijon (Brassica napus L., variété Pollen-GM) et des plants de colza classique non-GM (Brassica napus L., variété Pollen) provenant d'une parcelle de la ferme expérimentale de l'INA-PG (Grignon). Les plants de colza ont été récoltés au stade quatre feuilles.

1.3. Sol

Le sol de Dijon a été sélectionné en raison de son comportement intermédiaire vis-à-vis de la dégradation du glyphosate et de la sulcotrione (cf I de ce chapitre). Le sol a été

prélevé sur la plate-forme expérimentale le même jour que les plants de colza. Il a été tamisé à 3 mm, puis stocké huit jours à 4 °C jusqu'à son utilisation.

1.4. Modalités d'application des herbicides

Les résultats complémentaires présentés dans l'annexe V ont montré qu'il n'y a pas de différence d'absorption du glyphosate entre des feuilles sectionnées et des feuilles sur un plant entier. Nous avons donc utilisé pour cette expérience des feuilles de colza sectionnées. Dans le cas de la sulcotrione, son absorption est différente entre les feuilles sectionnées et les plants entiers (Annexe V), Cependant, dans le souci d'avoir des résultats comparatifs avec le glyphosate et en raison de la manipulation plus aisée, nous avons utilisé aussi des feuilles sectionnées pour l'étude de la sulcotrione.

Vingt-quatre heures après la récolte des plants de colza, les plus jeunes feuilles de chacun des plants ont été sectionnées et traitées avec 50 µL de solution de ^{14}C-glyphosate ou de ^{14}C-sulcotrione à l'aide d'une micro-seringue (Hamilton, 25 µL, Alltech). Le volume apporté correspond à une dizaine de gouttes réparties sur la surface de la feuille (Chamel *et al*., 1991). Le volume exact d'herbicide apporté a été déterminé par pesée.

Sept jours après l'application et séchage à l'air libre, les feuilles traitées ont été ou non rincées avec 10 mL d'eau milliQ (Millipore) et différentes modalités d'incubation ont été mises en place couvrant plusieurs états probables du matériel végétal lors de son retour au sol : fragmentation des feuilles, localisation dans le sol. L'incubation des feuilles rincées permet d'incuber la fraction d'herbicide effectivement absorbée dans les tissus végétaux, dans l'autre cas, la fraction maximale d'herbicide sur les végétaux susceptible d'arriver au sol. Les modalités d'incubation sont détaillées dans le tableau 3.13. Les feuilles en « morceaux » ont été sectionnées au scalpel et les feuilles « broyées » ont été broyées dans un mortier en verre.

Nous avons ajouté à ces modalités, une modalité où la feuille broyée est placée dans un sachet d'une section moyenne de 5 cm^2, en toile de polyamide (Nytrel-Ti) de porosité 20 µm. Ces sacs ont été fabriqués au laboratoire et fermés par soudure thermique (Benoit, 1994). Ce dispositif permet de récupérer la feuille broyée en fin d'incubation et de mettre en évidence un éventuel transfert de radioactivité de la feuille vers le sol.

Tableau 3.13 : Modalités d'incubation des résidus végétaux contenant le glyphosate et la sulcotrione

Herbicide	Rinçage de la feuille	Etat de la feuille	Positionnement dans le sol
Glyphosate	10 mL eau milliQ	Entière	Surface
		Entière	Milieu
		Morceaux	Homogène
		Broyée	Homogène
		Broyée - Sachet 20 µm	Milieu
	-	Entière	Surface
		Entière	Milieu
		Morceaux	Homogène
		Broyée	Homogène
		Broyée - Sachet 20 µm	Milieu
Sulcotrione	-	Entière	Surface
		Morceaux	Homogène

Pour les deux herbicides, des témoins ont été réalisés en appliquant directement le glyphosate ou la sulcotrione sur le sol.

Les feuilles ont été pesées avant leur incubation de manière à déterminer la masse de sol à utiliser pour respecter la masse moyenne de restitution au sol des cultures. La masse moyenne des feuilles étant de 50 mg, nous avons utilisé une masse de 10 g de sol sec.

Les récipients hermétiques contenant les mélanges sol – feuilles, avec un piège de NaOH 2M et un flacon humidificateur (dispositif d'incubation décrit en annexe IV) ont été mis à incuber à 28 °C et à l'obscurité pendant quatre-vingts jours.

1.5. Analyses

Au cours des incubations, la minéralisation des herbicides et la respiration totale du sol ont été suivies par l'analyse périodique dans les pièges de NaOH 2M du $^{14}CO_2$ (scintillation en milieu liquide) et du CO_2 total (colorimétrie en flux continu, Skalar) respectivement.

En fin d'incubation, les sols ont été extraits avec 50 mL d'une solution aqueuse de $CaCl_2$ 0.01 M pendant 24 heures, puis 3 fois (24 - 4 - 24 heures) avec NH_4OH 0.54 M pour le glyphosate et avec de l'acétonitrile acidifié (HCl) pour la sulcotrione. Dans le cas des

modalités « feuilles entières à la surface du sol », celles-ci ont été ôtées du sol et extraites à part avec les mêmes solvants et un volume de 10 mL. Les extraits ont ensuite été concentrés puis analysés par CLHP selon les méthodes décrites dans l'annexe III.

La quantité de glyphosate non extractible a été quantifiée par mesure de la radioactivité après combustion des sols et des feuilles à l'aide d'un Oxidizer 307 (Packard Ins.). D'autre part, la répartition de la radioactivité à la surface des feuilles de colza au début et en fin d'incubation a été déterminée par autoradiographie électronique (Instant Imager, Packard Ins.), et la teneur en carbone organique des feuilles a été déterminée avec un analyseur de carbone total Shimadzu TOC-5050A.

Des informations plus détaillées sur les méthodes analytiques sont données dans les annexes III et IV.

2. Résultats

Dans cette expérience, les résultats obtenus ne pourront aboutir à une comparaison entre colza GM et colza non-GM parce que les deux colzas sont probablement de lignées différentes. Néanmoins, le colza non-GM est pris comme modèle pouvant être assimilé à une crucifère adventice.

2.1. Minéralisation des herbicides

Les cinétiques de minéralisation du glyphosate et de la sulcotrione pour les différentes modalités d'incubation sont présentées sur la figure 3.9. Pour calculer les durées de demi-vies de minéralisation des herbicides, nous avons décrit les cinétiques de minéralisation avec une cinétique d'ordre 1 (cf I de ce chapitre) :

$$C\,(t) = Co \times (1 - e^{-kt})$$

C (t) est le pourcentage d'herbicide minéralisé au temps *t*, *Co* le pourcentage d'herbicide potentiellement minéralisable, *k* la constante de vitesse de minéralisation (jour^{-1}) et *t*, le temps (jours). Ce modèle est le plus fréquemment utilisé pour décrire la minéralisation des herbicides. Il suppose que la minéralisation est limitée à une quantité maximale *Co* qui dépendra de la nature de l'herbicide et du type de sol. Les durées de demi-vies de minéralisation $T_{1/2}$ (jours) sont calculées à partir des constantes de vitesse :

$$T_{1/2} = ln\ 2 / k$$

Le tableau 3.14 rassemble les pourcentages d'herbicides potentiellement minéralisables, les constantes de minéralisation et les durées de demi-vies correspondantes.

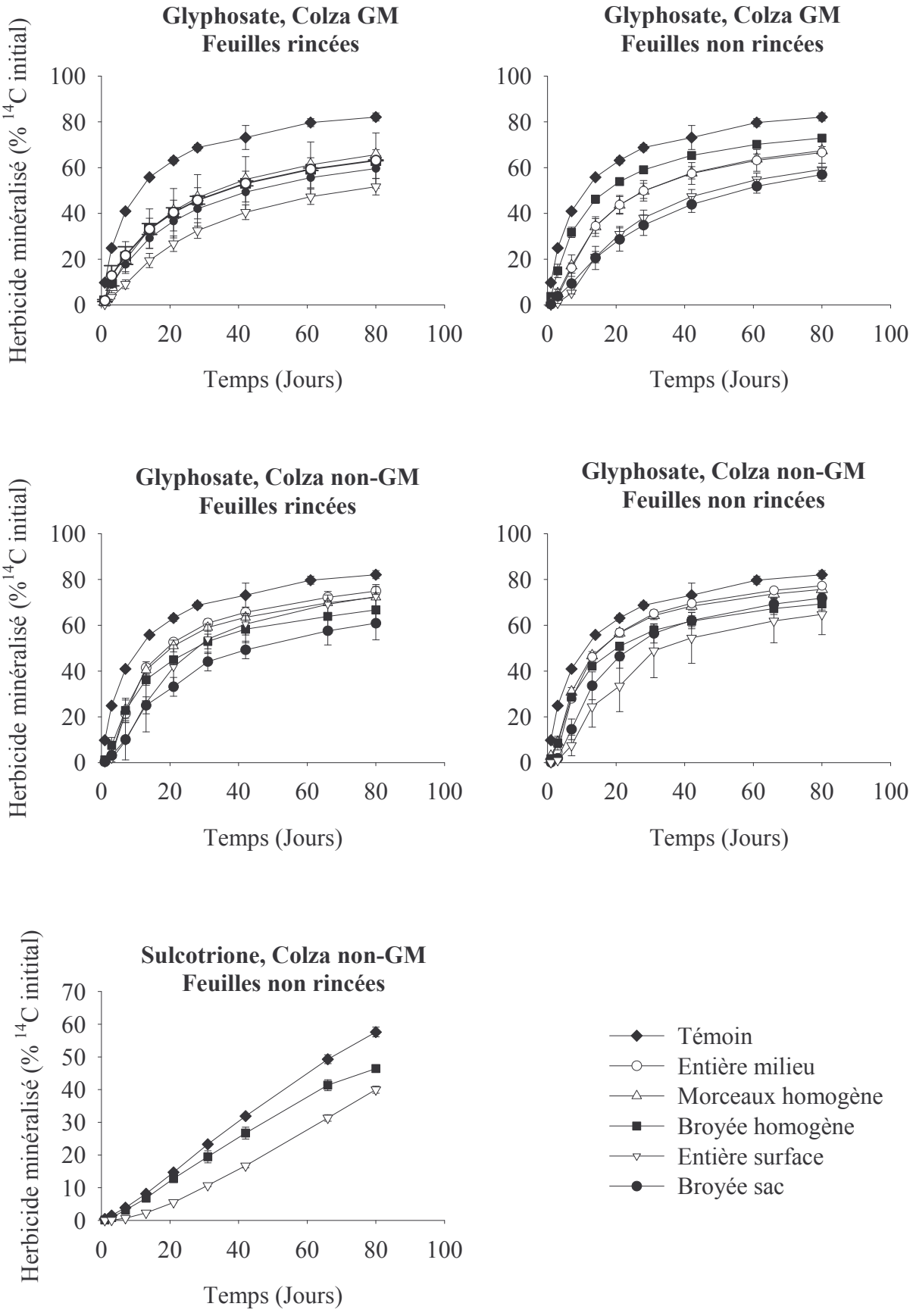


Figure 3.9 : Cinétiques de minéralisation du glyphosate et de la sulcotrione absorbés dans des feuilles de colza pour les modalités indiquées dans le tableau 3.13.

Tableau 3.14 : Coefficients d'ajustement des cinétiques de minéralisation selon une cinétique d'ordre 1 pour les différentes modalités d'incubation du glyphosate et de la sulcotrione piégés dans les tissus végétaux

Herbicide	Modalités d'incubation			Coefficients d'ajustement			
	Colza	Feuilles	Sol	k ($jour^{-1}$)	Co (% ^{14}C initial)	$T_{1/2}$ (jours)	r^2
Glyphosate		Témoin		0.097 ± 0.006	77.2 ± 1.3	7.1	0.97
	GM	Rincée - Entière	Surface	0.029 ± 0.002	57.3 ± 2.3	23.9	0.98
		Rincée - Entière	Milieu	0.052 ± 0.003	61.7 ± 1.3	13.1	0.98
		Rincée - Morceaux	Homogène	0.046 ± 0.003	65.6 ± 1.6	14.8	0.98
		Rincée - Broyée	Homogène	0.050 ± 0.008	62.2 ± 3.9	13.6	0.87
		Rincée -Broyée – Sachet 20 µm	Milieu	0.045 ± 0.003	59.6 ± 1.8	15.2	0.97
	GM	Non-rincée -Entière	Surface	0.026 ± 0.002	68.6 ± 3.8	26.2	0.97
		Non-rincée -Entière	Milieu	0.045 ± 0.003	68.1 ± 2.1	15.1	0.97
		Non-rincée - Morceaux	Homogène	0.045 ± 0.003	68.7 ± 1.7	15.2	0.98
		Non-rincée - Broyée	Homogène	0.074 ± 0.003	70.3 ± 0.9	9.3	0.98
		Non-rincée - Broyée – Sachet 20 µm	Milieu	0.027 ± 0.002	64.4 ± 3.4	25.6	0.97
	Non-GM	Rincée - Entière	Surface	0.032 ± 0.004	79.7 ± 5.2	21.5	0.94
		Rincée – Entière	Milieu	0.053 ± 0.003	75.2 ± 1.8	13.0	0.98
		Rincée – Morceaux	Homogène	0.055 ± 0.005	72.2 ± 2.1	12.5	0.97
		Rincée - Broyée	Homogène	0.055 ± 0.004	65.9 ± 1.9	12.5	0.96
		Rincée - Broyée – Sachet 20 µm	Milieu	0.033 ± 0.003	65.4 ± 3.0	20.7	0.96
	Non-GM	Non-rincée - Entière	Surface	0.030 ± 0.006	72.4 ± 6.6	22.6	0.90
		Non-rincée - Entière	Milieu	0.061 ± 0.003	76.9 ± 1.4	11.2	0.98
		Non-rincée - Morceaux	Homogène	0.069 ± 0.003	74.3 ± 1.0	10.0	0.98
		Non-rincée - Broyée	Homogène	0.068 ± 0.003	67.6 ± 1.1	10.2	0.98
		Rincée - Broyée – Sachet 20 µm	Milieu	0.042 ± 0.003	74.8 ± 2.6	16.4	0.97
Sulcotrione	Témoin			0.096 ± 0.002	100 ± 17	72.2	0.98
	Non-GM	Non-rincée - Entière	Surface	0.053 ± 0.005	100 ± 139	130.7	0.93
		Non-rincée - Morceaux	Milieu	0.075 ± 0.001	100 ± 18	92.4	0.98

L'ajustement d'ordre 1 décrit correctement les cinétiques de minéralisation du glyphosate, en revanche, comme nous l'avions déjà observé précédemment, il décrit moins bien celles de la sulcotrione qui sont mieux décrites avec une cinétique linéaire.

Dans tous les cas, la minéralisation des herbicides absorbés dans les tissus végétaux est inférieure à celle du témoin où les herbicides sont appliqués directement sur le sol. D'une manière générale, lorsque la taille des débris végétaux diminue et que leur répartition dans le sol est plus homogène, la durée de demi-vie de minéralisation diminue. Le matériel végétal est alors probablement plus facile à dégrader par les microorganismes et l'herbicide plus accessible.

La minéralisation du glyphosate présente une phase de latence d'une durée de trois jours pour les modalités concernant la feuille entière, en particulier lorsque celle-ci est placée à la surface du sol, ainsi que pour la feuille placée dans des sachets (Figure 3.9). Ceci correspond à une moindre disponibilité du glyphosate dans un matériel végétal dont la décomposition est moins avancée, et à la présence des sachets (Benoit, 1994), plutôt qu'à une période d'adaptation de la microflore. En effet, pour les autres modalités d'incubation, aucune phase de latence n'est observée et d'autre part, nous avons montré précédemment, en accord avec les résultats existants dans la littérature, que la minéralisation du glyphosate ne nécessite pas d'adaptation des micro-organismes (Spranklet *al*., 1975b ; Nomura & Hilton, 1977 ; Rueppel *et al*., 1977 ; Moshier & Penner, 1978 ; Von Wiren-Lehr *et al*., 1997).

Les durées de demi-vies de minéralisation sont multipliées par trois dans le cas de la feuille entière laissée à la surface du sol par rapport au témoin pour toutes les modalités. Les demi-vies de minéralisation dans le cas des feuilles rincées sont supérieures à celles des feuilles non-rincées et les pourcentages de glyphosate potentiellement minéralisables sont inférieurs. Ce résultat est cohérent avec une moindre disponibilité de l'herbicide absorbé par rapport à l'herbicide intercepté restant « disponible » à la surface des feuilles. D'autre part, les demi-vies de minéralisation sont plus faibles dans le cas du colza non-GM. Cependant, ce résultat ne peut être attribué à la modification génétique comme nous l'avons indiqué plus haut. Il peut montrer qu'il est possible que la minéralisation du glyphosate soit plus élevée dans des adventices crucifères que dans la culture GM.

La minéralisation de la sulcotrione présente aussi une phase de latence d'une durée de sept jours, qui peut être attribuée à une moindre disponibilité de l'herbicide. L'absorption dans les tissus végétaux réduit la minéralisation, avec un doublement de la durée de demi-vie de minéralisation dans le cas de la feuille entière laissée à la surface du sol par rapport au témoin.

2.2. Minéralisation du carbone total

Le glyphosate n'inhibe pas la décomposition des feuilles puisque le taux de CO_2 total dégagé en présence des végétaux est supérieur au taux de CO_2 total dégagé par le témoin (Figure 3.10). Ce résultat correspond aux résultats de Marsh *et al*. (1977) et Haney *et al*. (2000) qui ont montré que le glyphosate n'affecte pas la minéralisation de la matière organique du sol. La minéralisation du carbone organique est plus importante lorsque la disponibilité de la feuille augmente c'est à dire lorsque les débris sont plus petits et mélangés au sol.

Les cinétiques de minéralisation du carbone organique sont similaires entre les modalités de feuilles rincées et non rincées, en revanche, le taux de carbone minéralisé total est plus faible dans le cas du colza GM. L'analyse du carbone total des feuilles de colza GM et non-GM a montré que la teneur en carbone de ces dernières (44.5 ± 0.5 %) est supérieure à celle des feuilles de colza GM (40.0 ± 2.6 %), ce qui peut expliquer en partie les différences observées.

En revanche, on observe une diminution de la respiration totale du sol quand les feuilles ont été traitées avec de la sulcotrione. Une différence importante est observée entre le cas de la feuille en morceaux mélangés de façon homogène dans le sol et le cas de la feuille entière en surface du sol. Il n'y a pas dans la littérature à notre connaissance de données à ce sujet concernant la sulcotrione.

2.3. Bilan du devenir des herbicides en fin d'incubation

La figure 3.11 présente la répartition de la radioactivité entre les quantités d'herbicide minéralisé, extractible avec la solution aqueuse de $CaCl_2$ et extractible et non extractible avec les différents solvants. Les quantités des métabolites extractibles en fin d'incubation y sont aussi rapportées. Pour les modalités où la feuille a été séparée du sol avant les extractions, la répartition du ^{14}C entre l'herbicide, ses métabolites et la fraction non extractible de la feuille est aussi indiquée. Les analyses chromatographiques des extraits des feuilles avant l'incubation ont montré que la radioactivité était toujours sous la forme des matières actives appliquées.

En présence de colza, la fraction de ^{14}C extractible augmente par rapport au témoin pour toutes les modalités. Dans les extraits, le ^{14}C correspond essentiellement à l'AMPA. D'autre part, une fraction non négligeable de ^{14}C est extraite des feuilles en fin d'incubation : 10 % dans le cas de la feuille rincée et 7 % dans la feuille non rincée. L'analyse chromatographique a montré que les extraits contiennent 1.5 % et 3 % respectivement du glyphosate initialement apporté. Le piégeage dans les végétaux est une protection contre la dégradation de cet herbicide ce qui explique que les quantités extractibles augmentent.

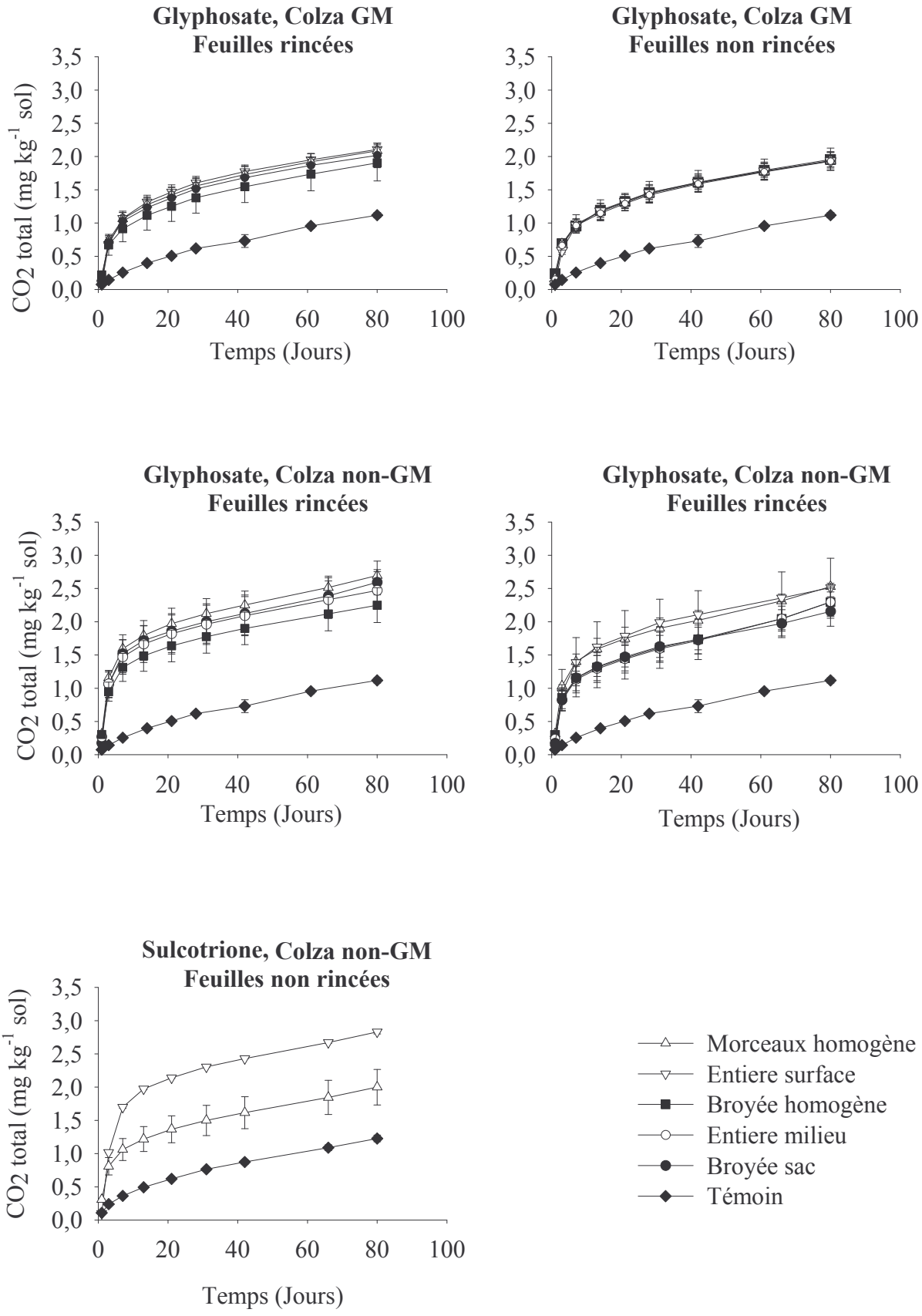


Figure 3.10 : Cinétiques de minéralisation du carbone total des échantillons traités avec du glyphosate et de la sulcotrione pour les modalités indiquées dans le tableau 13.

D'une manière générale, la présence de végétaux dans le sol augmente la fraction de résidus non extractibles. Ce résultat correspond aux observations de Von Wiren-Lehr *et al*. (1997). La fraction de ^{14}C non extractible des feuilles varie entre 5.5 et 9.2 % pour le colza GM et entre 2.7 et 3.2 % pour le colza classique. Dans le cas des feuilles placées dans des sachets, donc sans contact direct avec le sol, la quantité de résidus non extractibles présents dans le sol autour des sachets est aussi supérieure à celle du témoin, ce qui montre qu'il y a eu un transfert de la radioactivité de la feuille vers le sol.

Pour les deux types de colza, on observe des différences entre les modalités feuilles rincées et feuilles non rincées. Dans le cas des feuilles non rincées, les quantités de ^{14}C extractible et non extractible sont plus faibles. Ces différences peuvent indiquer que le glyphosate présent à la surface de la feuille favorise l'activité des microorganismes qui la dégradent plus rapidement et accèdent ainsi au glyphosate absorbé. En effet, Grossbard & Wingfield (1978) ont montré que la présence de glyphosate accélère la décomposition de la cellulose, et d'autre part, Haney *et al*. (2000) et Veiga *et al*. (2001) ont montré que le glyphosate stimule l'activité microbienne.

Les différences entre les colzas GM et non-GM ne sont pas très marquées et ont tendance à s'estomper lorsque la taille des débris végétaux diminue. De plus, la masse des résidus de culture, dans le cas des cultures GM résistantes sera bien supérieure à celle des adventices. Ce point est important, en particulier dans le cas ou la modification génétique consiste à une modification de la cible de l'herbicide (ce qui est le cas dans le colza GM utilisé). Dans ce cas, l'herbicide non métabolisé (et non actif car la cible a été modifiée) peut s'accumuler dans la plante et être restitué au sol lors de la sénescence des feuilles ou au moment de la récolte, si les résidus de récolte ne sont pas exportés. Dans le cas ou la modification génétique implique l'introduction des enzymes de dégradation de l'herbicide, l'évolution de l'herbicide absorbé sera différente et les restitutions au sol avec les résidus de récolte concerneront éventuellement les produits de métabolisation.

Dans le cas de la sulcotrione, les résultats obtenus vont dans le même sens : la présence de matériel végétal augmente la fraction de ^{14}C extractible et non extractible. Dans le cas des feuilles en morceaux un défaut de bilan important a été observé, peut être lié à une perte des morceaux de feuille au moment du transfert pour extraction. Le pourcentage de ^{14}C total dans la feuille est égal à 3.5 %, et est bien inférieur à ceux qui ont été observés dans le cas du glyphosate. Le ^{14}C non extractible de la feuille est égal à 1.7 %, la fraction extractible à 1.5 % également répartis entre la sulcotrione et le CMBA.

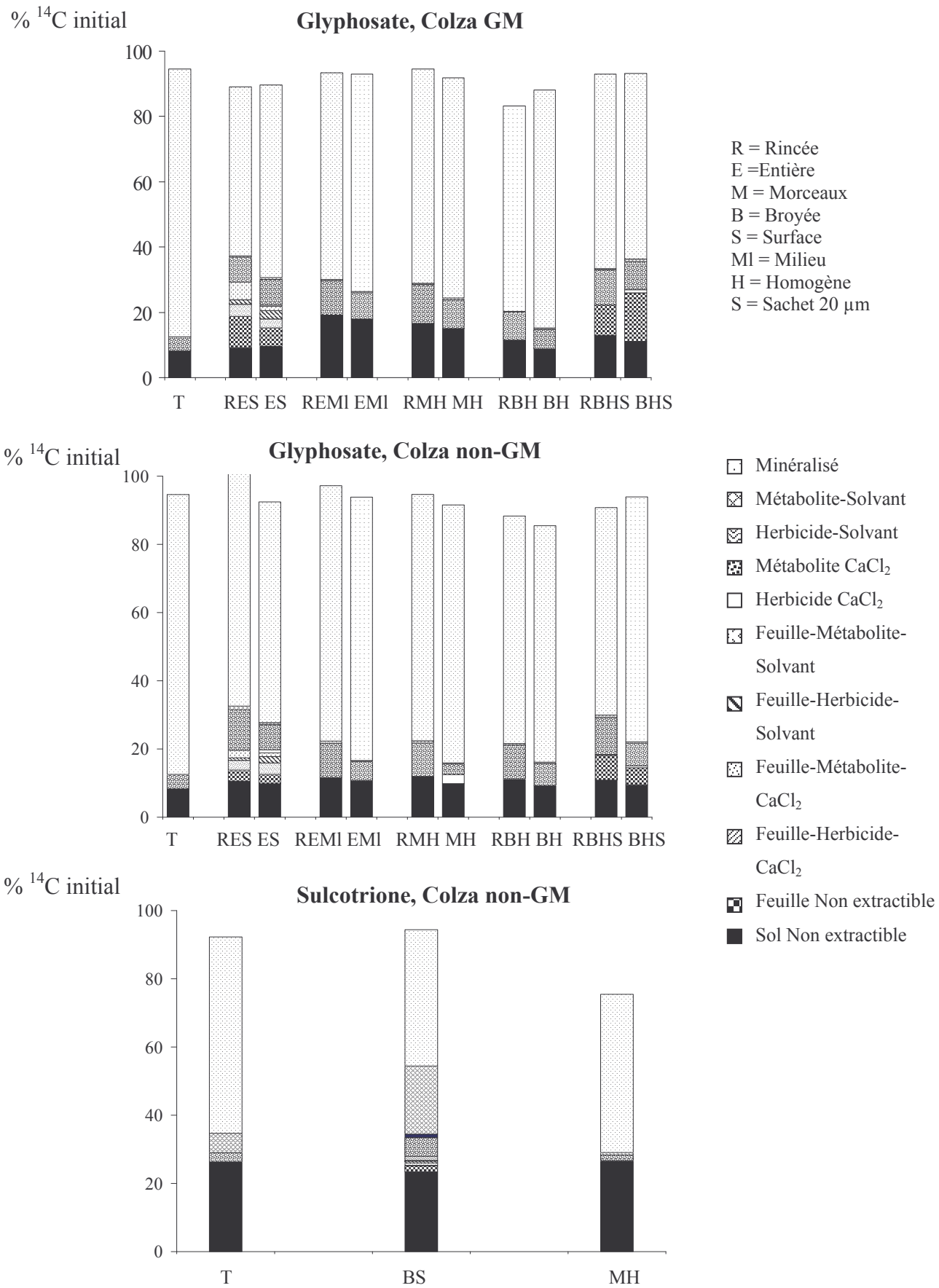


Figure 3.11 : Distribution du ^{14}C-glyphosate et du ^{14}C-sulcotrione en fin d'incubation entre les fractions minéralisées, les fractions extractibles aux $CaCl_2$ et aux solvants (NH_4OH 0.54 M pour le glyphosate, acétonitrile acidifiée pour la sulcotrione) et non extractibles. La répartition des métabolites dans les extraits est indiquée.

L'augmentation importante de la fraction de CMBA extractible du sol montre aussi qu'il y a eu un transfert de l'herbicide de la feuille au sol.

2.4. Localisation de la radioactivité dans les feuilles de colza

La figure 3.12 donne un exemple de la localisation de la radioactivité dans les feuilles de colza avant et après incubation pour le cas du glyphosate et de la sulcotrione. La figure 3.12a illustre la répartition de la radioactivité huit jours après l'application du glyphosate et la figure 3.12b montre pour la même feuille, la répartition de la radioactivité après deux mois et demi d'incubation dans le sol. La radioactivité est localisée essentiellement dans le pétiole, partie de la plante contenant plus de lignine et étant plus résistante à la dégradation. Le comportement différent lors de l'incubation des résidus d'herbicide en fonction de la nature de l'organe végétal considéré a été étudié plus en détails lors d'un travail spécifique dont le résumé est donné en annexe VI.

Les figures 3.12c,d,e montrent la répartition de la radioactivité dans les feuilles pour le glyphosate et la sulcotrione. Dans tous les cas, on observe une diffusion de la radioactivité dans la feuille après deux mois et demi d'incubation qui résulte probablement de la décomposition de la feuille par les microorganismes. La radioactivité restant dans les feuilles semble plus élevée dans le cas du colza GM que dans le cas du colza non-GM, ce qui correspond à la minéralisation plus faible observée précédemment.

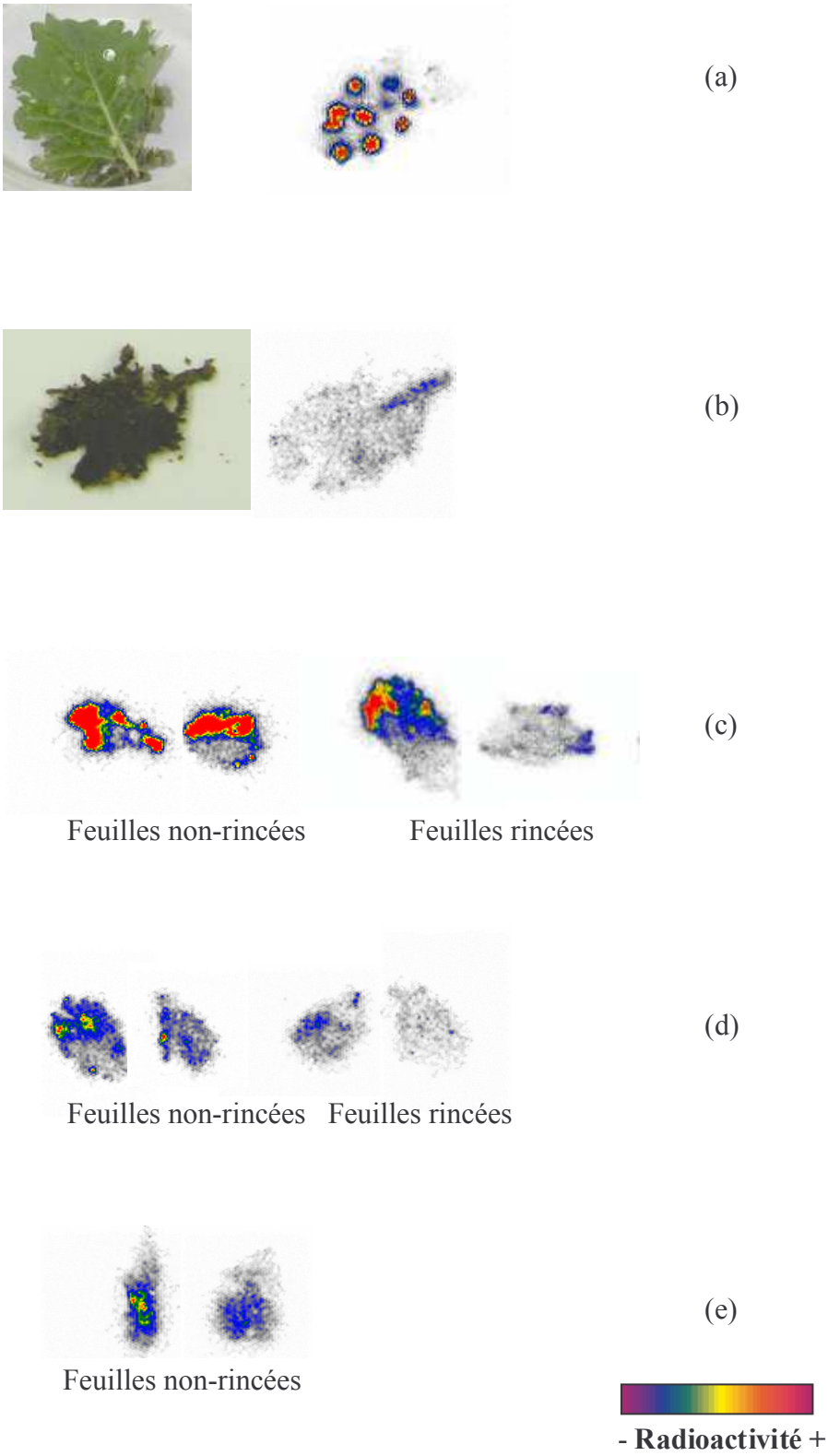


Figure 3.12 : Exemples d'autoradiographies des feuilles de colza traitées avec du ^{14}C-glyphosate avant incubation (a), et après 80 jours d'incubation dans le sol pour : (b) et (c), le colza GM, (d), le colza non-GM. Exemples des feuilles de colza non-GM traitées avec de la ^{14}C-sulcotrione après 80 jours d'incubation (e).

Conclusion

L'absorption du glyphosate et de la sulcotrione dans les tissus végétaux est une protection contre leur dégradation par les microorganismes lorsque ces tissus arrivent au sol. Les quantités de glyphosate et de sulcotrione résiduelles après deux mois et demi d'incubation sont relativement faibles, les fractions extractibles étant surtout constituées des métabolites (AMPA et CMBA). La quantité de résidus non extractibles augmente aussi dans tous les cas lors de l'application des herbicides associés aux végétaux par rapport aux applications directes sur le sol. L'isolement des feuilles traitées par rapport au sol lors des incubations a permis de mettre en évidence un transfert d'herbicide de la feuille traitée vers le sol.

La dégradation du glyphosate absorbé par le colza GM est généralement plus faible que celle du colza classique, pouvant ici être assimilé à une crucifère adventice. Les cultures de colza GM, au travers de l'accumulation de glyphosate non dégradé dans leur biomasse, pourraient donc contribuer à l'augmentation des quantités de glyphosate dans le sol après restitution des résidus de récolte ou lors de la chute des feuilles traitées. Un autre aspect, qui n'a pas été étudié ici, est celui de l'exudation racinaire du glyphosate dans le sol après translocation depuis les feuilles, qui peut constituer une source différée supplémentaire d'entrée de glyphosate dans le sol.

L'effet retard dans la dégradation des herbicides induit par l'interception et l'absorption foliaire sera intégré dans la modélisation du devenir de ces deux herbicides dans l'environnement (Chapitre 7).

Conclusion du chapitre 3

La principale voie de dissipation du glyphosate et de la sulcotrione est la minéralisation, tandis que pour le métazachlore et la métamitrone, c'est la formation des résidus non extractibles. Dans le cas de la trifluraline, la volatilisation à partir du sol constitue un processus de transfert vers l'atmosphère qui a été sans doute favorisé par la non incorporation dans le sol et par les conditions expérimentales de température et humidité utilisées dans ce travail. Avec des conditions optimales d'activité microbienne, la persistance des cinq herbicides est très faible, en particulier pour le glyphosate. Pour le glyphosate, la trifluraline et la sulcotrione, il y a une relation directe entre la vitesse de dégradation et l'adsorption par les sols. Ce n'est pas le cas pour le métazachlore et la métamitrone.

Dans la plupart des cas, les vitesses et les taux de minéralisation des herbicides diminuent fortement avec la température. L'effet le plus prononcé a été observé pour le glyphosate. Cette diminution de la dégradation avec la température entraîne une préservation des produits non dégradés sous une forme extractible, donc potentiellement disponible. La diminution de la température fait aussi diminuer la proportion des résidus non extractibles formés, probablement par un ralentissement des voies biologiques de formation de ce type de résidus.

Les métabolites étudiés sont plus persistants que les molécules mères correspondantes et les quantités de ces métabolites augmentent aussi fortement lorsque la température diminue. Ce résultat est une conséquence du ralentissement de la dégradation, en particulier des dernières étapes conduisant à la minéralisation. L'abaissement des températures augmente donc considérablement les risques de dispersion dans l'environnement de tous les herbicides et de leurs métabolites. Le glyphosate est généralement l'herbicide le moins persistant, mais, dans le sol de Toulouse où son adsorption est élevée, il est plus persistant que la sulcotrione.

D'autre part, la dégradation dans les sols du glyphosate diminue lorsqu'il est absorbé dans les tissus végétaux de colza. Le même résultat a été observé pour la sulcotrione.

Les expérimentations réalisées au laboratoire ont permis d'identifier les mécanismes majeurs de dégradation et d'approcher des grandeurs permettant la description des cinétiques de dégradation. Néanmoins, ces résultats sont issus d'expériences en conditions contrôlées de laboratoire où la température et l'humidité des sols restent constantes pendant toute la durée de l'expérience. En conditions de plein champ, ces paramètres fluctuent dans le temps avec des amplitudes variables ayant des répercussions sur la dynamique globale de la microflore du

sol et celle particulière des microorganismes impliqués dans la dégradation des herbicides. L'acquisition de données de référence en conditions de plein champ semble donc nécessaire pour confirmer la pertinence des grandeurs obtenues au laboratoire dans le cadre de la prévision du comportement des herbicides. Ceci constitue l'objet du chapitre 4.

Chapitre 4

Dissipation et transfert dans le sol du glyphosate, de la trifluraline et du métazachlore en conditions de plein champ

Introduction

La disponibilité des pesticides dans le sol est la résultante de l'ensemble des processus de transformation, de rétention et de transport qui contribuent à leur dissipation (Barriuso, 2004). L'étude de la dissipation et du transfert dans les sols des pesticides en conditions de plein champ est complémentaire de l'étude de la dégradation et de la rétention en conditions contrôlées de laboratoire (Pons, 1997). Lors des expérimentations de terrain, les conditions climatiques ne sont pas maîtrisées, l'activité de la microflore est différente de ce qu'elle peut être au laboratoire, et d'autres phénomènes peuvent s'ajouter à la dégradation provoquant la disparition du pesticide dans le volume de sol échantillonné : volatilisation, transport dans les eaux (ruissellement, lixiviation), absorption par les plantes, dilution due à l'enfouissement des résidus de culture et le labour (Schiavon, 1980 ; Heinonen-Tanski *et al*., 1985 ; Allen & Walker, 1987 ; Calvet, 2003 ; Barriuso, 2004). Les durées de demi-vie de dissipation obtenues au champ sont par ailleurs différentes des durées de demi-vie de dégradation obtenues au laboratoire (Flury, 1996 ; Pons, 1997).

Pour étudier la dissipation et le transfert en plein champ des herbicides, nous nous sommes placés dans les conditions classiques de leur application et de leur utilisation : les formulations commerciales des herbicides (non marquées au carbone 14) ont été appliquées sur la parcelle et des prélèvements de sols ont été effectués à intervalles de temps réguliers

pendant huit mois. Les herbicides étudiés dans cette expérience sont le glyphosate, la trifluraline et le métazachlore. Sur le site de l'expérimentation (plate-forme inter-instituts de Dijon) et pendant la saison étudiée, la métamitrone et la sulcotrione n'ont pas été utilisées. Des analyses de reliquats d'herbicides dans les sols des trois plates-formes avaient été réalisées par le CETIOM. Les résultats montraient qu'il n'y avait pas de résidus de glyphosate, trifluraline et métamitrone dans les trois sols quelque soit la profondeur du prélèvement, en revanche l'AMPA avait été détecté dans le sol de Toulouse (Annexe V).

Les résultats existants dans la littérature montrent que la persistance et la mobilité du glyphosate dans les sols en conditions de plein champ sont très variables en fonction du type de sol et du climat (Torstensson, 1985 ; Roy *et al*., 1989 ; Newton *et al.*, 1994 ; Grunewald *et al*., 2001 ; Veiga *et al*., 2001). La trifluraline est généralement plus persistante que le glyphosate, mais ses demi-vies au champ varient beaucoup en fonction des conditions de température et d'humidité, de 1.5 à 350 jours (Jolley & Johnstone, 1994 ; Berger *et al*., 1999 ; Ying & Williams, 2000 ; Laabs *et al*., 2002b). Comme pour le glyphosate, les résultats concernant la mobilité de la trifluraline sont contrastés (Anderson *et al*., 1968 ; Brown *et al*., 1995 ; Malterre *et al*., 1998 ; Russo *et al*., 2001 ; Laabs *et al*., 2002b). Le métazachlore est moins persistant que la trifluraline, ses demi-vies au champ sont comprises entre 19 et 82 jours (Walker & Brown, 1985 ; Rouchaud *et al*., 1989 ; Rouchaud *et al.*, 1992). Elles dépendent de la texture des sols, de leur température et humidité, de la date d'application (Walker & Brown, 1985 ; Allen & Walker, 1987). Le métazachlore est généralement peu mobile dans les sols (Rouchaud *et al*., 1989 ; Rouchaud *et al*., 1992). Les résultats de la littérature ont cependant été obtenus dans des conditions expérimentales et agro-pédo-climatiques très différentes ce qui ne permet pas de comparer rigoureusement la dissipation et le transfert des trois herbicides.

L'objectif des travaux présentés dans ce chapitre est de caractériser et de comparer en conditions de plein champ la dissipation et le transfert des trois herbicides pour compléter l'étude de leur disponibilité dans l'environnement. Les données acquises *in situ* permettront d'autre part une validation du modèle PRZM pour les herbicides et sites étudiés. Ce deuxième point fera l'objet de la seconde partie de ce mémoire.

I. Matériels et méthodes

1. Site expérimental

La dissipation et le transfert des herbicides dans le sol ont été étudiés de septembre 2003 à avril 2004 sur la plate-forme expérimentale du CETIOM située près de Dijon à Varois et Chaignot en Bourgogne (cf Introduction). Ce site a été initialement choisi parce que les trois cultures génétiquement modifiées, colza, betterave et maïs, y étaient présentes. Cependant, pendant la saison culturale 2003-2004, la betterave et le maïs résistants au glyphosate n'ont pas été cultivés, et l'expérience n'a pu être réalisée que sur la parcelle de colza résistant au glyphosate (*Brassica napus L.*, variété Pollen-GM). Cette parcelle a une superficie de 0.8 hectare et une pente supérieure à 5 % (Figure 4.1). Le colza a été semé le 4 septembre 2003 et récolté le 27 juillet 2004.

2. Herbicides

Les préparations commerciales (matière active additionnée d'adjuvants de formulation) du glyphosate, de la trifluraline et du métazachlore ont été appliquées sur la parcelle en un seul passage avec un tracteur équipé d'un pulvérisateur. La trifluraline a été incorporée au sol immédiatement après l'application à une profondeur de 8 cm. La partie supérieure de la parcelle a été traitée avec la trifluraline et le métazachlore, et la partie inférieure avec le glyphosate (Figure 4.1). Une application unique de chacun des herbicides a été réalisée pour toute la durée de l'expérience.

Le tableau 4.1 rassemble les noms commerciaux des préparations utilisées, les concentrations en matière active, les volumes appliqués et les dates d'application.

Les quantités d'herbicides apportées et la variabilité de l'apport ont été déterminées à l'aide de dix filtres en microfibres de verre (Whatman GF/B, 90 mm) placés dans des boîtes de Pétri en verre et répartis aléatoirement sur la parcelle.

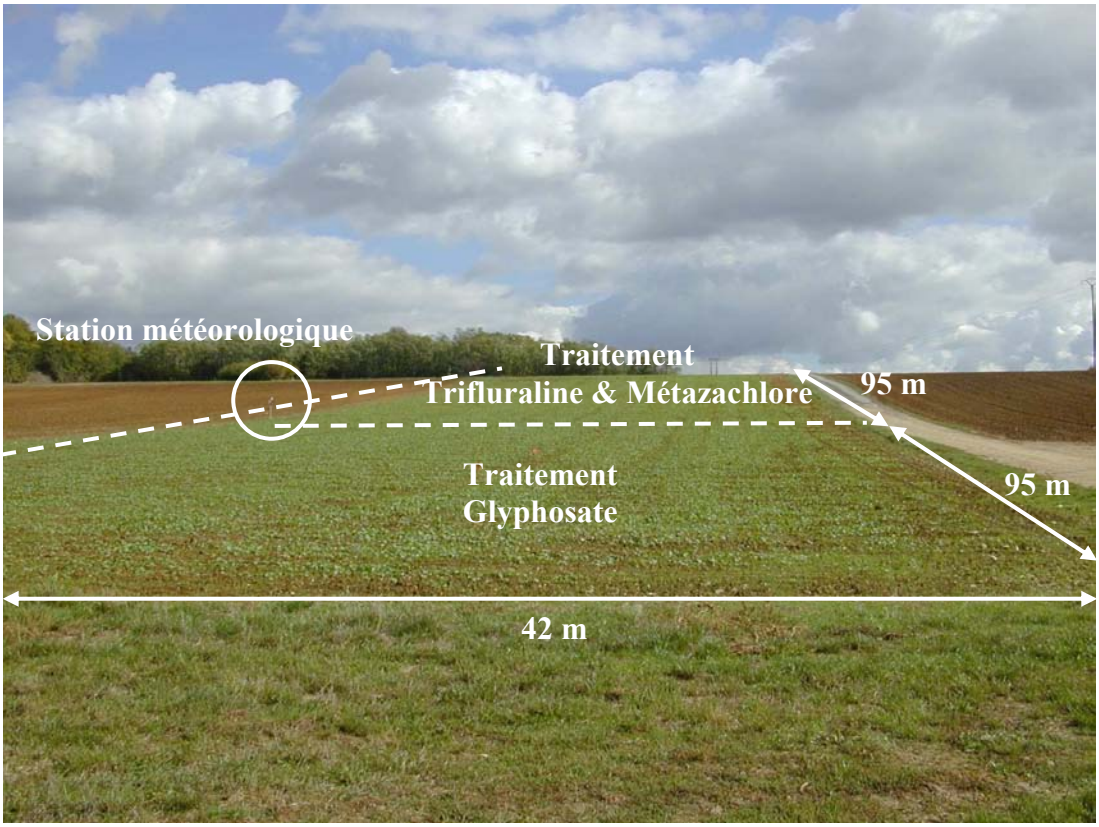


Figure 4.1 : Plate-forme expérimentale de Dijon (Varois et Chaignot, 21). Localisation des différents traitements herbicides sur la parcelle cultivée avec du colza génétiquement modifié résistant au glyphosate et localisation de la station météorologique.

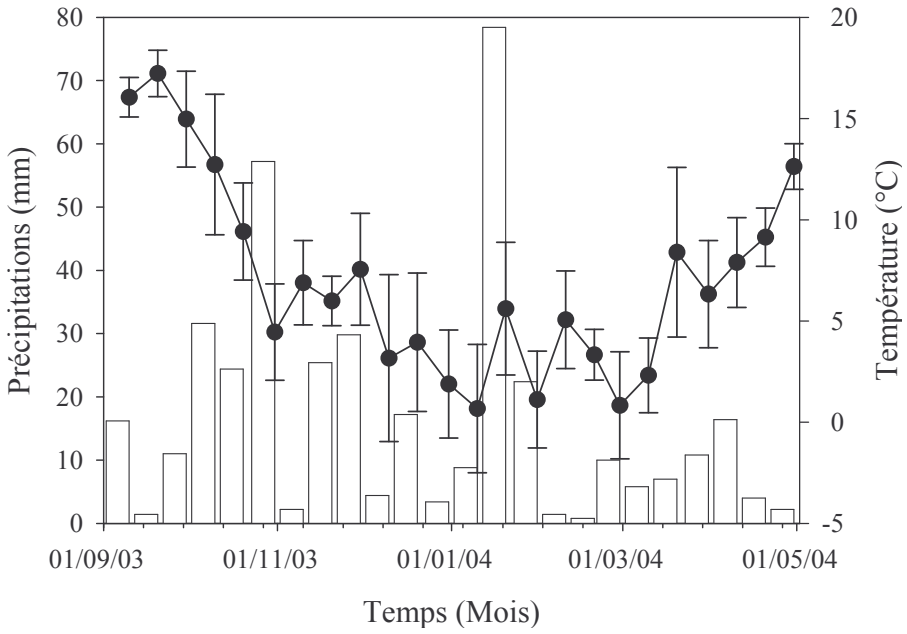


Figure 4.2 : Données météorologiques décadaires (température moyenne et précipitations). Plate-forme expérimentale de Dijon (Varois et Chaignot).

Tableau 4.1 : Noms commerciaux des préparations, concentrations, volumes appliqués et dates d'application pour les trois herbicides

Herbicide	Nom commercial (Fabriquant)	Concentration en herbicide ($g\ L^{-1}$)	Volume appliqué ($L\ ha^{-1}$)	Date de l'application (Stade du colza)
Glyphosate	Roundup bioforce (Monsanto)	360	2	17 Octobre 2003 (B5-B6)
Trifluraline	Tréflan EC (Dow AgroSciences)	480	2.5	4 Septembre 2003 (Pré-semis)
Métazachlore	Butisan S (BASF Agro SAS)	500	1.5	15 Septembre 2003 (Post-semis, pré-levée)

3. Données météorologiques

Les données climatiques (température, précipitations, humidité, vitesse et orientation du vent) proviennent de la station météorologique située sur la plate-forme expérimentale (Figure 4.1). Les moyennes décadaires des températures moyennes journalières et les sommes décadaires des précipitations sont représentées sur la figure 4.2 pour la durée de l'expérience. La température moyenne de septembre 2003 à fin avril 2004 est égale à 6.9 °C et les précipitations totales sont égales à 392.2 mm. La pluviométrie moyenne est représentative de celle des 5 années précédentes, en revanche, la température moyenne est inférieure.

4. Protocole expérimental

Pour chaque traitement herbicide, des échantillons de sol ont été prélevés à différentes dates et à différentes profondeurs sur la parcelle correspondante (Figure 4.1, Tableau 4.2).

L'horizon de surface 0-5 cm a été prélevé avec des anneaux en acier de 5 cm de diamètre et 5 cm de hauteur. Chaque échantillon, pour une date et un traitement herbicide, est une moyenne de dix prélèvements répartis aléatoirement sur la parcelle. Le jour de l'application de la trifluraline, les prélèvements de surface ont été réalisés avant son incorporation dans le sol.

Tableau 4.2 : Profondeurs des échantillons prélevés et dates des prélèvements pour le glyphosate, la trifluraline et le métazachlore

Prélèvement	Horizons prélevés (cm)	Dates des prélèvements		
		Glyphosate	Trifluraline	Métazachlore
Témoin	0-30 30-60	1er Septembre 2003	1er Septembre 2003	1er Septembre 2003
Application	0-5 + Filtres	17 Octobre 2003	4 Septembre 2003	15 Septembre 2003
Application + 7 Jours	0-5 5-10 10-20 20-30	27 Octobre 2003	16 Septembre 2003	16 Septembre 2003
Application + 14 Jours	0-5 5-10 10-20 20-30	3 Novembre 2003	25 Septembre 2003	25 Septembre 2003
Application + 30 Jours	0-5 5-10 10-20 20-30	20 Novembre 2003	13 Octobre 2003	13 Octobre 2003
Hiver	0-5 5-10 10-20 20-30 30-60 60-90	22 Janvier 2004	22 Janvier 2004	22 Janvier 2004
Fin d'hiver	0-5 5-10 10-20 20-30 30-60 60-90	29 Mars 2004	29 Mars 2004	29 Mars 2004
Printemps	0-5 5-10 10-20 20-30 30-60 60-90	26 Avril 2004	26 Avril 2004	26 Avril 2004

De 5 à 60 cm de profondeur, les échantillons de sols ont été prélevés dans des fosses de 40 cm de côté, au moyen de cylindres en cuivre (3 cm de diamètre, 2 cm de hauteur) enfoncés perpendiculairement au centre de chaque horizon. Les surfaces des fosses étaient décapées avant les prélèvements pour éliminer une éventuelle contamination entre les différents horizons. Pour chaque pas de temps et chaque traitement herbicide, quatre fosses réparties aléatoirement sur la parcelle échantillonnée ont été creusées et les prélèvements effectués sur chacune des faces. Les différentes répétitions (seize au minimum) ont été mélangées.

Enfin, les prélèvements dans l'horizon 60-90 cm ont été réalisés à la tarière. Chaque échantillon est une moyenne de six prélèvements répartis aléatoirement sur la parcelle.

Comme la trifluraline et le métazachlore ont été appliqués sur la même parcelle, un seul prélèvement de sol commun à ces deux herbicides a été réalisé à chaque date, sauf le jour de leur application.

Les échantillons de sol ont été conditionnés dans des sacs en plastique, ou des bocaux en verre dans le cas particulier de la trifluraline, et immédiatement placés dans des glaciaires. Ils ont ensuite été congelés à -20 °C au laboratoire.

5. Analyses des résidus d'herbicides

5.1. Glyphosate

Les analyses de résidus de glyphosate et d'AMPA dans les sols et dans les filtres ont été confiées au Groupement Interrégional de Recherche sur les Produits Agropharmaceutiques (GIRPA, Beaucouze, 49).

Les sols ont été préalablement traités au laboratoire : après décongélation et séchage à l'air libre, la totalité de chaque échantillon a été tamisée à 5 mm. Une masse de 500 g par échantillon, correspondante en moyenne à 20 % de la masse totale prélevée, a été analysée.

Dix grammes de sol sont mélangés à 100 mL de NH_4OH. L'échantillon est homogénéisé pendant 30 min puis centrifugé. Le surnageant est ajusté à 200 mL avec de l'eau ultra pure, puis acidifié à pH 2 avec HCl 6 M. L'extrait est ensuite purifié par élution à 6 mL min^{-1} au travers d'une colonne de résine Chelex®-100 ; la colonne est rincée avec de l'eau ultra-pure et avec HCl 0.2 M. Le glyphosate et l'AMPA sont ensuite élués avec HCl 6 M, et l'éluat est à nouveau purifié avec une résine échangeuse d'anions, utilisant HCl 6 M comme éluant d récupération. La totalité de l'extrait ainsi purifié est ensuite évaporée à sec, puis le résidu est dissous dans une solution HCL/méthanol/eau. On procède ensuite à la dérivatisation

à l'aide de 2,2,3,3,4,4,4-heptafluoro-1-butanol dans de l'anhydride trifluoroacétique. L'ensemble est placé pendant 1 h à 95 °C. L'excès de réactif est évaporé sous flux d'azote, et le résidu est dissout dans de l'acétate d'éthyle contenant du citral. L'extrait final est analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. Le glyphosate contenu dans les filtres utilisés pour l'évaluation des quantités appliquées est analysés de la même manière, sans phase d'extraction avec du NH_4OH, avec récupération directe dans la solution contenant l'agent de dérivation. La limite de détection du glyphosate et de l'AMPA est égale à 0.01 mg kg^{-1} sol, le rendement moyen de récupération journalier est en moyenne de 83 % pour le glyphosate (73 à 95 %) et à 84 % pour l'AMPA (71 à 92 %).

5.2. Trifluraline et métazachlore

Les analyses de résidus de trifluraline et de métazachlore dans les sols et dans les filtres ont été réalisées au Laboratoire d'Analyses des Sols de l'INRA d'Arras (62). La totalité des échantillons a été transportée congelée et immédiatement stockée à –20 °C jusqu'à leur analyse. La trifluraline et le métazachlore ont été dosés simultanément dans les échantillons de sol. Les protocoles d'analyse ont été mis au point par Caria (2004). Les sols ont été décongelés, puis homogénéisés. Cent cinquante millilitres d'acétone ont ensuite été apportés sur 50 g de sol frais, puis l'ensemble a été agité pendant 12 h sur un agitateur rotatif. Après agitation, le mélange a été additionné de NaCl et de dichlorométhane puis à nouveau agité pendant 5 min. L'extrait est récupéré et additionné de Na_2SO_4 anhydre. Une deuxième extraction est réalisée de la même manière, et les deux extraits sont mélangés. Les extraits sont ensuite agités pendant 2 h et une aliquote est additionnée d'hexadécane à 1 % dans l'hexane, évaporée partiellement à 60 °C et 0.5 hPa avec un évaporateur rotatif, puis évaporée à sec sous flux d'azote. Le résidu est repris dans du méthanol avec un temps de contact de 30 min. L'échantillon est analysé par chromatographie liquide à haute performance (CLHP) avec un détecteur UV à barrette de diodes.

L'analyse des herbicides contenus dans les filtres est réalisée après extraction de chaque filtre par 100 mL de méthanol dans un flacon en verre de 250 mL fermé avec un bouchon pourvu d'un joint en téflon. L'ensemble est agité sur un agitateur rotatif pendant 16 h. Après décantation, une aliquote de l'extrait est analysée par CLHP avec un détecteur UV à barette de diodes.

Les limites de détection de la trifluraline et du métazachlore sont de 0.03 et 0.004 mg kg^{-1} sol respectivement. Le rendement moyen de récupération dans les filtres est égal à 97.9 %

pour la trifluraline et à 99.7 % pour le métazachlore. Dans les sols, il varie entre 40.7 et 68.8 % pour la trifluraline et entre 88.0 et 90.2 % pour le métazachlore.

II. Résultats et discussion

1. Application des herbicides

La variabilité des quantités d'herbicides appliquées sur la parcelle, estimées à partir du dosage des résidus d'herbicides présents dans les filtres, est indiquée dans le tableau 4.3. Elle correspond à celle qui est généralement observée pour l'application des pesticides en conditions de plein champ (Baer, 1996 ; Vischetti *et al*., 1997).

Tableau 4.3 : Variabilité des quantités d'herbicides appliquées estimée à partir de l'analyse de dix filtres posés sur la surface de la parcelle lors de l'application

Herbicide	**Quantités d'herbicide et d'AMPA apportées (g ha^{-1})**	
	Moyenne ± Ecart type	Coefficient de variation (%)
Glyphosate	202 ± 54	26.7
AMPA	0.87 ± 0.20	22.9
Trifluraline	986 ± 152	15.4
Métazachlore	604 ± 197	32.6

La variabilité observée peut résulter de l'inhomogénéité de la solution d'herbicide, de la localisation des filtres dans le champ (par rapport aux inter-rangs par exemple) ou des conditions climatiques au moment de l'application (Vischetti *et al*., 1997). Les quantités de trifluraline et de métazachlore retrouvées dans les filtres correspondent aux quantités théoriquement appliquées (Tableau 4.1), en revanche, celles de glyphosate sont beaucoup plus faibles (Tableau 4.1).

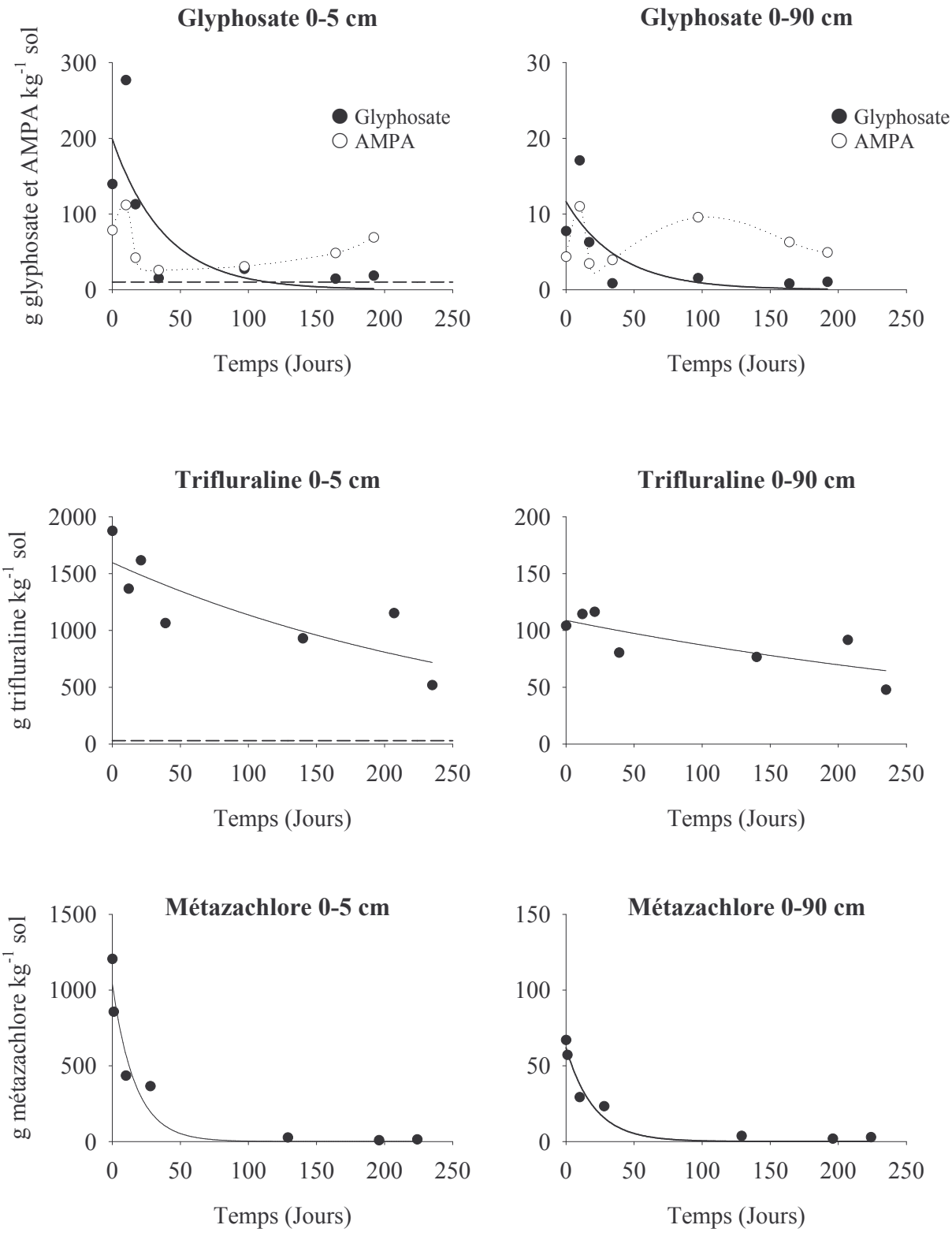


Figure 4.3 : Cinétiques de dissipation du glyphosate, de la trifluraline et du métazachlore dans l'horizon de surface 0-5 cm et dans le profil 0-90 cm, formation de l'AMPA dans le sol de Dijon en conditions de plein champ (les lignes continues sont des ajustements avec une cinétique d'ordre 1, les lignes pointillées représentent les limites de quantification).

2. Concentrations en glyphosate, trifluraline et métazachlore dans le sol

Les quantités d'herbicides et d'AMPA initialement présentes dans les sols avant l'application des herbicides sont rassemblées dans le tableau 4.4. Seul le glyphosate n'a pas été détecté.

Tableau 4.4 : Quantités d'herbicide et d'AMPA initialement présentes dans le sol (1er septembre 2003)

Herbicide	Profondeur (cm)	Quantité d'herbicide (µg kg^{-1})
Glyphosate	0-30	< 10
	30-60	< 10
AMPA	0-30	21
	30-60	12
Trifluraline	0-30	75
	30-60	< 30
Métazachlore	0-30	11
	30-60	< 4

Les cinétiques de dissipation du glyphosate, de la trifluraline et du métazachlore dans l'horizon de surface (0-5 cm) et dans tout le profil échantillonné (0-90 cm) sont représentées dans la figure 4.3, ainsi que la cinétique d'évolution des teneurs en AMPA. Les concentrations totales en herbicides C (µg kg^{-1}) dans le profil de sol, pour chaque date de prélèvement, ont été calculées à partir de l'équation *(1)* :

$$C = \frac{1}{E}\sum_{i} E_i \times C_i \qquad (1)$$

E est l'épaisseur totale du profil de sol, Ei l'épaisseur de l'horizon i et Ci la concentration en herbicide dans l'horizon i (µg kg^{-1}). Les profils de distribution des trois herbicides et de l'AMPA en fonction des dates de prélèvement sont représentés sur la figure 4.3.

Glyphosate et AMPA

Pendant toute la durée de l'étude, le glyphosate est resté localisé dans l'horizon de surface 0-5 cm, sauf dix jours après l'application où une faible quantité de glyphosate a été détectée dans l'horizon 20-30 cm (Figure 4.3). La dissipation du glyphosate est rapide, au

bout de cent jours, il reste moins de 10 % du glyphosate initialement apporté, et au-delà de cent cinquante jours, les quantités restantes sont négligeables (Figure 4.3). L'augmentation de la concentration en glyphosate dix jours après l'application résulte probablement de la variabilité spatiale des quantités appliquées et des prélèvements (Figure 4.3, Tableau 4.3).

L'AMPA est détecté dès l'application du glyphosate en quantité importante (78.5 $\mu g\ kg^{-1}$), et est toujours présent dans le sol cinq mois après l'application (Figure 4.3). La concentration en AMPA dans l'horizon de surface 0-5 cm diminue parallèlement à celle du glyphosate jusqu'à trois mois, puis augmente à partir de cette date alors que les quantités résiduelles de glyphosate sont négligeables après deux mois. L'AMPA provient probablement de la dégradation du glyphosate non extractible, et comme la rétention de ce métabolite est plus faible que celle du glyphosate, il est désorbé (cf Chapitre 2). Cette augmentation correspond par ailleurs à une remontée des températures ayant certainement favorisé la dégradation du glyphosate (Figure 4.2). Dans la totalité du profil de sol, la concentration en AMPA augmente jusqu'à cent jours, elle correspond à près de 50 % de la quantité initiale de glyphosate détecté, puis elle diminue. Trois mois après l'application de glyphosate, l'AMPA est détecté à 30 cm de profondeur (Figure 4.4), mais au bout de sept mois, il est en majorité présent dans l'horizon de surface 0-5 cm.

Trifluraline

Aussi bien dans l'horizon de surface que dans la totalité du profil de sol, la dissipation de la trifluraline est faible (Figure 4.3), et deux cent trente jours après l'application, les quantités de trifluraline restant dans le sol correspondent respectivement à 27 et 45 % des quantités initiales. La trifluraline a été incorporée à 10 cm de profondeur après son application et reste majoritairement localisée dans cet horizon pendant toute la durée de l'expérience. Elle est cependant détectée à 30 cm de profondeur huit mois après l'application, bien que les concentrations obtenues soient très proches de la limite de quantification. Ce résultat est détaillé dans le paragraphe suivant.

Métazachlore

La dissipation du métazachlore sur le site de Dijon est très rapide aussi bien dans l'horizon de surface que dans la totalité du profil de sol (Figure 4.3). Cinq mois après l'application, les concentrations en métazachlore dans le sol sont négligeables. Il reste, d'autre part, principalement confiné dans l'horizon de surface 0-5 cm. De faibles concentrations en

métazachlore sont mesurées à 30 cm de profondeur jusqu'à dix jours après l'application, et deviennent ensuite inférieures à la limite de quantification (Figure 4.3).

3. Exploitation des résultats et discussion

Les cinétiques de dissipation des herbicides peuvent être décrites selon des cinétiques d'ordre 1 avec une équation du type :

$$Q\,(t) = Qo \times e^{-kt}$$

Q (t) est la quantité d'herbicide présent dans le sol au temps *t* (µg kg^{-1} sol) ; *Qo*, la quantité initiale d'herbicide dans le sol (µg kg^{-1} sol) ; *k*, la constante de vitesse de dégradation ($jours^{-1}$) et *t*, le temps (jours). Cette description permet d'en déduire les durées de demi-vie de dissipation $T_{1/2}$ des herbicides correspondant au temps nécessaire pour observer la dissipation de 50 % de la quantité d'herbicide initialement présente :

lorsque $Q\,(t) = Qo / 2$, $T_{1/2} = ln(2) / k$

Les valeurs de *Qo*, *k* et $T_{1/2}$ sont rassemblées dans le tableau 4.5.

Tableau 4.5 : Constantes de dissipation, quantité initiale et durées de demi-vie de dissipation au champ estimées à partir d'une cinétique d'ordre 1 du glyphosate, de la trifluraline et du métazachlore dans l'horizon de surface (0-5 cm) et dans le profil de sol (0-90 cm)

Herbicide	Profondeur (cm)	Qo (µg herbicide kg^{-1} sol)	k (jours $^{-1}$)	r^2	$T_{1/2}$ (jours)	$T_{1/2}$* (jours)
Glyphosate	0-5	199 ± 60	0.026 ± 0.021	0.58	26.5	4.4
	0-90	11.6 ± 3.8	0.025 ± 0.023	0.54	26.8	
Trifluraline	0-5	1597 ± 166	0.003 ± 0.001	0.66	203.8	142.1
	0-90	108.8 ± 9.6	0.002 ± 0.001	0.59	330.0	
Métazachlore	0-5	1042 ± 100	0.059 ± 0.018	0.92	11.6	18.4
	0-90	61.9 ± 4.4	0.049 ± 0.011	0.96	14.1	

$T_{1/2}$ * : Durées de demi-vie obtenues au laboratoire à 4 °C dans l'horizon de surface (Chapitre 3)

Les cinétiques d'ordre 1 ne décrivent pas correctement la dissipation du glyphosate, mais aucun modèle n'a permis de décrire les données convenablement (résultats non

présentés). La dissipation de la trifluraline ne correspond pas non plus à une cinétique d'ordre 1, elle pourrait être mieux décrite avec un modèle bi-exponentiel (Lafleur *et al.*, 1978). En revanche, la dissipation du métazachlore correspond bien à une cinétique d'ordre 1. Malgré les imperfections des ajustements obtenus avec le modèle exponentiel d'ordre 1, nous l'avons choisi comme modèle commun pour exploiter l'ensemble des cinétiques afin de pouvoir comparer les demi-vies obtenues pour les trois herbicides.

La persistance des herbicides décroît dans le sens : Trifluraline > Glyphosate > Métazachlore. Elle diffère de ce qui a été observé avec les incubations en conditions contrôlées de laboratoire à 4 °C où le glyphosate était l'herbicide le moins persistant (Tableau 4.5 & Chapitre 3). En revanche, la trifluraline reste l'herbicide le plus persistant dans ce sol. La demi-vie du métazachlore est inférieure à celle qui a été estimée au laboratoire à 4 °C, celles du glyphosate et de la trifluraline sont plus élevées (Tableau 4.5).

La persistance de la trifluraline et celle du métazachlore sont plus élevées lorsque l'on considère la totalité du profil de sol (Tableau 4.5), mettant en évidence d'autres processus de dissipation. De nombreux facteurs peuvent expliquer les différences observées entre les demi-vies obtenues au laboratoire et en plein champ. La dégradation (biologique, chimique, photochimique), la formation de résidus non extractibles et la volatilisation des pesticides dépendent des conditions de température et d'humidité (Chapitre 3) qui varient fortement en conditions de plein champ (cycles jour/nuit, humectation-dessication). Ceci entraîne des modifications importantes de la dégradation par rapport aux conditions contrôlées de laboratoire (Ghadiri & Rose, 2001 ; Soulas & Lagacherie, 2001). La présence des adjuvants de formulation peut aussi modifier la dégradation (Carlisle & Trevors, 1986 ; In Carlisle & Trevors, 1988 ; Jolley & Johnstone, 1994 ; Hulscher & Cornelissen, 1996 ; Brücher & Bergström, 1997 ; Beigel *et al*., 1999).

La mobilité verticale la plus importante a été observée pour l'AMPA (Figure 4.4). Elle décroît dans le sens AMPA > Trifluraline > Métazachlore > Glyphosate. De plus, la trifluraline et le métazachlore ont été analysés dans les mêmes échantillons de sol ce qui permet ce comparer rigoureusement leur transfert. La mobilité verticale d'un herbicide dépend fortement de l'intensité de son adsorption dans les sols (Calvet, 1989). De nombreux facteurs affectent le transport vertical des pesticides dans des conditions de plein champ : préparation de la surface du sol, structure du sol qui dépend fortement de la préparation de la surface, contenu initial en eau du sol (un sol humide favorise la lixiviation), type d'irrigation, formulation du pesticide qui détermine en partie sa disponibilité, date de l'application et de l'évènement de précipitation, phénomènes de co-transports lorsque l'herbicide est adsorbé sur

la matière organique dissoute ou sur les colloïdes, transport des molécules par la microfaune (Veiga *et al.,* 1994 ; Flury, 1996).

Glyphosate et AMPA

La durée de demi-vie de dissipation du glyphosate est faible (Tableau 4.5) et conforme aux valeurs que l'on trouve dans la littérature (Torstensson, 1985 ; Roy *et al*., 1989 ; Grunewald *et al*., 2001). La dissipation du glyphosate est essentiellement due à la dégradation biologique et est limitée par l'intensité de son adsorption (Chapitre 3, Sprankle *et al*., 1975b ; Rueppel *et al*., 1977 ; Moshier & Penner, 1978 ; Smith & Aubin, 1993 ; Von Wiren-Lehr *et al*., 1997). D'autre part, la formation de résidus non extractibles contribue très probablement à la dissipation du glyphosate (Chapitre 3). Le glyphosate est généralement peu mobile dans les sols parce que son adsorption est importante, ce qui est le cas dans le sol de Dijon (Chapitre 2, Sprankle *et al*., 1975b ; Rueppel *et al*., 1977 ; Roy *et al*., 1989 ; Newton *et al*., 1994 ; Grunewald *et al*., 2001). L'entraînement sporadique du glyphosate dans l'horizon 20-30 cm correspond à une période pluvieuse (36.8 mm du 19 au 23 octobre 2004, Figure 4.2) survenue deux jours après son application. Le glyphosate détecté peut aussi provenir des exsudats racinaires du colza ou des mauvaises herbes (Coupland & Caseley, 1979 ; Rodrigues *et al*., 1982 ; Veiga *et al*., 1994).

L'AMPA est plus persistant que le glyphosate, ce qui correspond aux observations de Roy *et al*. (1989) et Grunewald *et al.* (2001). La mobilité verticale de l'AMPA est supérieure à celle du glyphosate parce que son adsorption est plus modérée (Chapitre 2). Ces résultats confirment les observations de Torstensson (1985) et Veiga *et al*. (1994), mais sont en contradiction avec celles de Roy *et al*. (1989), Newton *et al*. (1994) et Grunewald *et al*. (2001) qui ont observé une très faible mobilité verticale de ce métabolite.

Trifluraline

Parmi les trois herbicides étudiés, la trifluraline est l'herbicide le plus persistant. La durée de demi-vie de dissipation est élevée et classe la trifluraline parmi les substances très persistantes (Calvet, 2003). Ce résultat va dans le sens des données de Jolley & Johnstone (1994) et Berger *et al*. (1999). La persistance élevée de la trifluraline s'explique par une dégradation biologique faible (Chapitre 3, Probst *et al*., 1967 ; Messersmith *et al*., 1971 ; Savage, 1973 ; Zimdahl & Gwynn, 1977 ; Jolley & Jonhstone, 1994 ; Laabs *et al*., 2002a), une adsorption importante dans les sols (Chapitre 2, Peter & Weber, 1985 ; Tavares & Rezende, 1998 ; Coquet & Barriuso, 2002), par la limitation de la volatilisation et de la

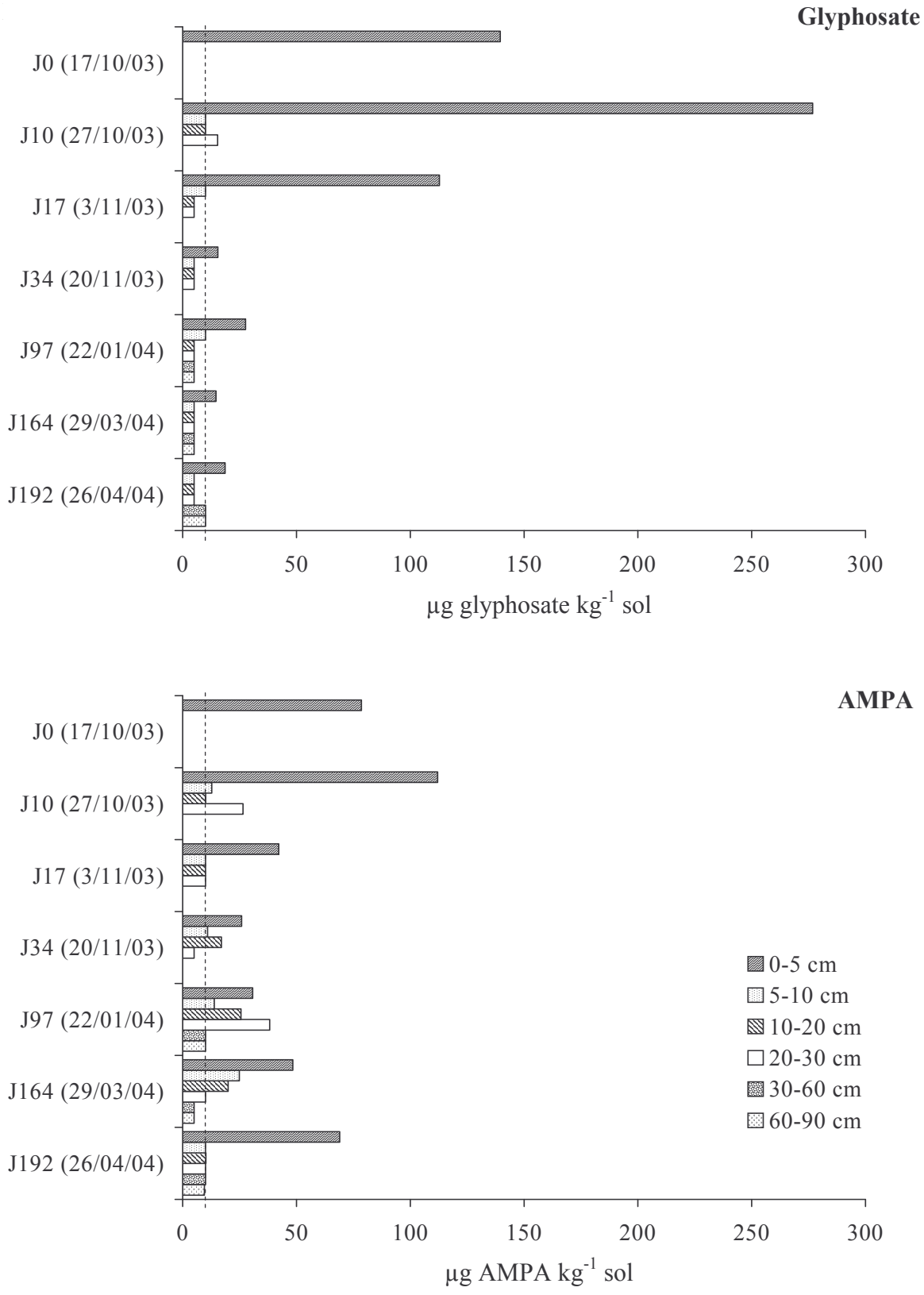


Figure 4.4 : Profils de distribution du glyphosate et de l'AMPA en conditions de plein champ dans le sol de Dijon (la limite de quantification, égale 10 µg kg^{-1}, est représentée par les lignes pointillées).

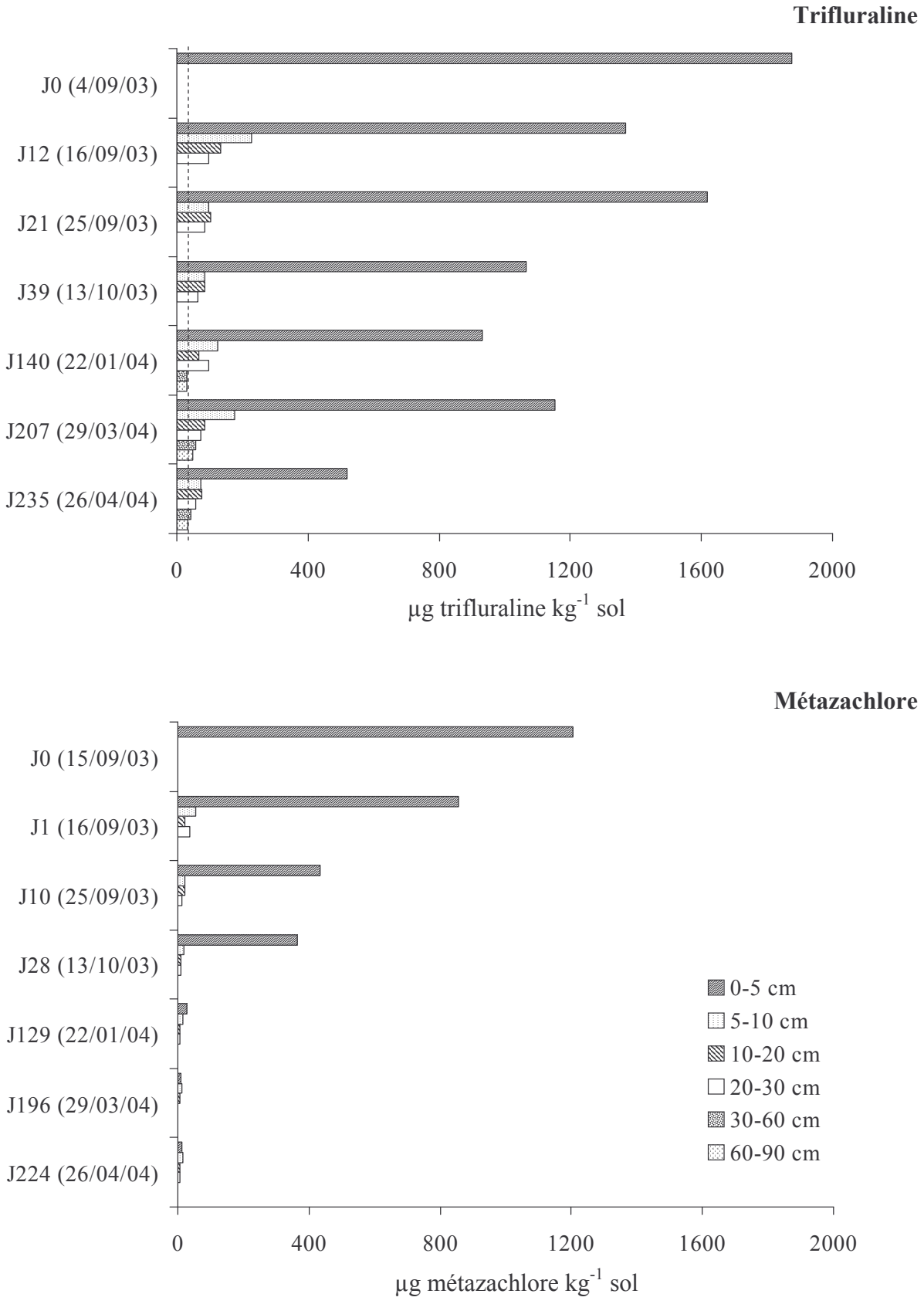


Figure 4.5 : Profils de distribution de la trifluraline et du métazachlore en conditions de plein champ dans le sol de Dijon (les limites de quantification, égales à 30 et 4 µg kg^{-1} pour la trifluraline et le métazachlore respectivement, sont représentées par les lignes pointillées).

photodécomposition résultant de l'incorporation de la trifluraline (Tréflan EC) juste après l'application (Bardsley *et al*., 1968a&b ; Savage & Barrentine, 1969 ; Hollist & Foy, 1971).

La formation de résidus non extractibles n'est pas la principale voie de dissipation de la trifluraline puisque nous avons montré que la quantité de résidus liés diminue avec la température et est très faible dans le sol de Dijon à 4 °C (< 10 %) (Chapitre 3).

La mobilité verticale de la trifluraline est supérieure à celle du glyphosate et à celle du métazachlore (Figures 4.4 & 4.5). La présence de trifluraline dans les horizons inférieurs peu de temps après l'application résulte probablement de son transport favorisé par la présence des adjuvants de formulation (Foy, 1992). Le transport vertical de la trifluraline peut aussi résulter de la lixiviation de l'herbicide, de son transport particulaire (Russo *et al*., 2001), ou de translocation verticale en phase gazeuse, accentués par des transports préférentiels (Laabs *et al*., 2002b). Ces résultats sont en accord avec les résultats d'Anderson *et al*. (1968), Russo *et al*. (2001) et Laabs *et al*. (2002b), mais en contradiction avec ceux de Parka & Tepe (1969), Brown *et al*. (1995), Malterre *et al*. (1998) et Ying & Williams (2000).

Métazachlore

Les durées de demi-vie de dissipation obtenues pour le métazachlore sont du même ordre de grandeur que celles de Walker & Brown (1985). En plus de la dégradation biologique (Rouchaud, 1989), la dissipation rapide du métazachlore dans le profil de sol peut être attribuée à l'augmentation de la rétention avec le temps et à la formation de résidus non extractibles, qui représentent près de 30 % des quantités initiales de métazachlore à 4 °C (Chapitre 3). Nous avons d'autre part montré que le métazachlore est rapidement dégradé en un métabolite majeur non identifié, qui pourrait donc être présent dans le sol en quantité importante mais qui n'a pas été recherché.

La mobilité verticale du métazachlore est élevée peu après son application : plus de 4 % de la quantité initiale de métazachlore ont atteint l'horizon 30 cm en 24 heures, laissant présager une migration dans les horizons inférieurs (Figure 4.5). Il n'y a pas eu de précipitation pendant cette période (Figure 4.2), en revanche, plusieurs épisodes pluvieux se sont succédés quelques jours auparavant, humidifiant le sol, favorisant probablement la migration du métazachlore (Flury, 1996 ; Chapitre 2). Pendant le reste de l'expérience, le métazachlore est resté localisé dans l'horizon de surface, ce qui correspond aux observations de Rouchaud *et al*. (1989 & 1992).

Conclusion

Dans les conditions agronomiques d'utilisation et d'application des herbicides, nos résultats ont montré que les risques de contamination par accumulation dans le sol et/ou transport vertical par la trifluraline et l'AMPA peuvent être importants. A l'inverse, le métazachlore est l'herbicide le moins persistant et comme il est d'autre part peu mobile dans le profil de sol, il semble potentiellement moins polluant. Le glyphosate est plus persistant que le métazachlore, mais sa dissipation reste rapide. Comme il est peu mobile dans le sol, les risques de dispersion sont faibles.

Le transfert vertical des herbicides dépend de l'humidité du sol au moment de l'application et des précipitations qui succèdent à l'application. La persistance des herbicides a été amplifiée par les conditions de température qui ont marquées les huit mois de l'expérience. Le devenir de ces herbicides serait très probablement différent si l'application était réalisée au printemps ou en été. Des modifications des dates d'application peuvent être envisagées dans le cas des cultures GM, dont les dates d'implantation dépendent de chaque culture.

La trifluraline pourrait être avantageusement remplacée par le glyphosate. En revanche, le glyphosate, et en particulier l'AMPA, sont plus persistants que le métazachlore. Néanmoins, si le glyphosate remplace l'utilisation simultanée de la trifluraline et du métazachlore et que les doses appliquées restent faibles, il pourrait permettre de réduire les quantités d'herbicides susceptibles de polluer les différents compartiments de l'environnement (sol, eau, plante).

Les résultats obtenus permettent de comparer la dissipation et le transfert des trois herbicides dans les conditions propres à cette expérience, mais peuvent difficilement être généralisés puisque les résultats obtenus au champ sont très spécifiques du lieu de l'étude (Soulas & Lagacherie, 2001). Ils vont nous permettre de tester le modèle PRZM pour les herbicides et sites étudiés.

Seconde partie

Modélisation et bilan environnemental du devenir des herbicides

Chapitre 5

Méthodes d'estimation des impacts environnementaux des herbicides

Introduction

L'estimation des impacts environnementaux des pesticides est une étape clé dans la prévention de la contamination des différents compartiments de l'environnement (sol, eau, atmosphère, plante). Un impact sur l'environnement peut se définir comme l'effet pendant un temps donné et sur un espace défini, d'une activité humaine (application de pesticides) sur une composante de l'environnement, pris dans son sens large (aspects biophysiques et humains), en comparaison de la situation probable si cette activité n'est pas réalisée (Levitan, 1997 ; André *et al*., 1999). Estimer les impacts consiste à porter un jugement de valeur sur le degré d'influence qu'aura cette activité sur l'environnement et sur l'importance des conséquences de l'ensemble du projet (André *et al*., 1999). Il faut au préalable pouvoir disposer des outils d'estimation des impacts effectifs. Dans le cas par exemple des pesticides, la présence dans l'eau à des concentrations au-delà d'un seuil d'acceptabilité ou la toxicité sur des populations ou sur des individus peuvent constituer des descripteurs des impacts. Cela se traduit par la définition de concentrations admissibles ou des niveaux d'exposition acceptables avec la proposition de paramètres d'évaluation du risque comme la dose journalière admissible (DJA), la concentration écologiquement admissible (ou acceptable) ou la concentration environnementale sans effet (PNEC). Ces paramètres de toxicité sont comparés aux concentrations environnementales prévisibles (PEC) pour définir des rapports toxicité/exposition (TER) qui seront utilisés pour l'évaluation des risques.

Un des premiers objectifs des méthodes d'estimation des impacts des pesticides est d'apporter des éléments de réponse pour le choix des pesticides et des pratiques de traitements

susceptibles d'avoir le moins d'impact sur l'environnement et sur les hommes (Levitan, 1997). Ces méthodes peuvent fournir un simple classement des pesticides (risque faible, modéré…), une note par catégorie d'impact (air, eau), ou des concentrations en pesticides dans différents compartiments de l'environnement qui peuvent ensuite être pondérées et sommées pour conduire à une estimation plus globale des impacts potentiels (Levitan, 1997). D'un point de vue normatif, l'évaluation des risques est très structurée dans le cadre de l'homologation des produits phytosanitaires aux niveaux européen et national.

D'une manière générale, toutes les méthodes d'évaluation sont basées sur les quatre étapes suivantes : (1) définition du système étudié et des options techniques à évaluer (ici parcelle et différentes stratégies de désherbage), (2) inventaires qualitatif et quantitatif des émissions de polluants induites par les techniques (dans notre cas, les polluants sont les herbicides), (3) agrégation par grandes catégories d'impacts (par exemple, potabilité des eaux), et (4) comparaison des notes d'impact entre les différentes techniques évaluées pour identifier l'optimum agri-environnemental. Cette démarche est la justification de l'approche d'évaluation proposée dans ce travail. L'objectif est l'application des méthodes intégrées couvrant les différents compartiments de l'environnement. Egalement, cette approche d'évaluation doit intégrer la notion de facteur temps, puisqu'on s'intéresse aux applications répétées et donc à un effet cumulatif sur un système transitoire, qui ne fonctionne pas à l'équilibre.

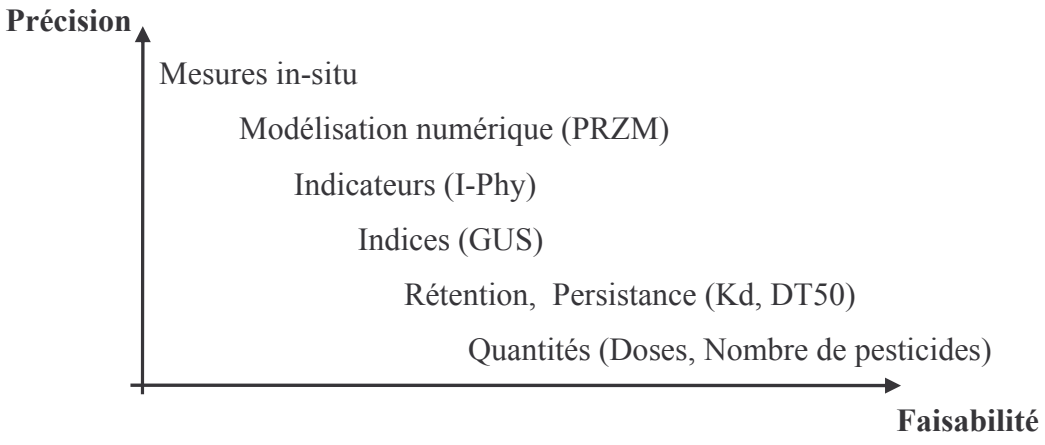


Figure 5.1 : Précision de différentes méthodes d'évaluation des impacts environnementaux des pesticides en fonction de leur faisabilité.

La figure 5.1 illustre la précision de différentes méthodes d'évaluation des impacts des pesticides en fonction de leur faisabilité. Les études expérimentales permettent d'évaluer

précisément les impacts des pesticides mais elles sont coûteuses et contraignantes (Baer, 1996 ; Reus *et al*., 2002). De nombreuses méthodes d'estimation ont donc été développées pour comparer des pesticides ou des programmes de traitements. Les méthodes simples reposent uniquement sur les techniques (molécules, doses employées) et ne tiennent pas compte de l'environnement physique, alors qu'à l'autre extrême les méthodes basées sur les flux (analyse cycle de vie, modèles, mesures) explicitent complètement l'environnement. Au milieu, les indicateurs proposent une solution intermédiaire puisqu'ils prennent en compte quelques variables de l'environnement

Les méthodes d'estimation les plus simples (essentiellement qualitatives) consistent à comparer les doses appliquées ou le nombre de matières actives utilisées, mais ne donnent accès à aucune information précise sur la nature des impacts potentiels (Levitan, 1997). D'autres méthodes reposent sur l'évaluation de la mobilité (caractérisée par la rétention dans les sols) ou de la persistance (caractérisée par la dégradabilité dans les sols) des molécules, indiquant un impact potentiel sur le sol (molécules persistantes) ou sur l'eau (molécules faiblement retenues). La combinaison (agrégation) de ces deux coefficients conduit à un indice empirique d'estimation de l'impact potentiel sur les eaux souterraines (Gustafson, 1989 ; Worral *et al*., 2000). Ces méthodes relativement simples ne prennent en compte que les propriétés des matières actives et demeurent peu précises sur la nature des impacts.

Les indicateurs permettent d'accéder à un niveau de précision supérieur. Ils requièrent plus de données en entrée (toxicité, caractéristiques du milieu, conditions d'application) et conduisent à une estimation plus précise des impacts sur l'eau, l'air, le consommateur ou l'agriculteur (Hornsby, 1992 ; Levitan *et al*., 1995 ; Bockstaller *et al*., 1997 ; Van der Werf & Zimmer, 1998 ; Benbrook *et al*., 2002 ; Reus *et al*., 2002). Certaines méthodes intègrent en plus des aspects économiques (*In* Levitan *et al*., 1995 ; Van der Werf, 1996). Les impacts sont évalués séparément (Levitan *et al*., 1995), ou dans certains cas agrégés pour fournir une note globale d'évaluation (Van der Werf & Zimmer, 1998 ; Bockstaller *et al*., 1997 ; Levitan, 1997). Le mode de calcul repose généralement sur des arbres de décision comme par exemple l'approche du CORPEN (Comité d'Orientation pour le Réduction de la Pollution des Eaux par les Nitrates, les phosphates et les produits phytosanitaires provenant des activités agricoles) (Real, 2004) ou celle de l'indicateur de produits phytosanitaires I-Phy (Bockstaller, 2004). I-Phy prend en compte l'incertitude sur les entrées, dues entre autres à l'environnement, ce qui constitue un point important pour l'utilisation de cet indicateur.

L'estimation quantitative des impacts potentiels des pesticides nécessite l'utilisation de modèles numériques de simulation qui permettent d'obtenir des flux et des concentrations

en pesticides dans différents compartiments de l'environnement (air, sol, eau, plante). Il existe de nombreux modèles numériques simulant le devenir et le transport des pesticides dans le sol (Carsel *et al*., 1984 ; Boesten & Van der Linden, 1991 ; Jarvis, 1994). Ces modèles décrivent la dégradation et la sorption des pesticides, la volatilisation, le ruissellement, l'érosion, le prélèvement des pesticides par les plantes, en fonction des caractéristiques pédo-climatiques et des modes d'apport des produits phytosanitaires. La comparaison des concentrations obtenues dans un compartiment à des seuils, permet d'estimer un impact potentiel sur ce compartiment. Cependant, elle ne permet pas de déterminer l'impact sur les autres compartiments, ni de déterminer le niveau de l'impact de cette concentration sur le compartiment lui-même.

Les méthodes d'estimation des impacts environnementaux utilisées dans le cadre d'analyse de cycle de vie (ACV) des produits permettent d'accéder à cette évaluation. Les émissions de pesticides sont agrégées par type d'impact au moyen de potentiels de toxicité pour accéder au niveau de l'impact sur un compartiment (André *et al.*, 1999 ; USEPA, 2001). Il existe plusieurs méthodes de détermination des potentiels de toxicité (Huijbregts, 1999 ; Margni, 2002 ; Brentrup *et al*., 2003), les calculs diffèrent par les paramètres pris en compte, les compartiments d'émission et les compartiments cibles étudiés. Toutes ces méthodes ne sont cependant pas appliquées aux pesticides.

L'objectif de ce chapitre est de présenter trois méthodes d'estimation des impacts environnementaux des herbicides de précision croissante : indice, indicateur et modèle numérique, ainsi qu'une méthode d'agrégation de ces impacts. Nous utiliserons ces méthodes dans la suite de ce travail (Chapitre 7) pour évaluer et comparer les impacts environnementaux des pesticides liés aux stratégies de désherbage utilisant le glyphosate ou les autres herbicides étudiés. Parmi les méthodes qualitatives d'estimation des impacts, nous avons choisi d'étudier l'indice de lixiviation GUS (Gustafson, 1989) qui est fréquemment utilisé dans l'estimation des risques. L'indicateur I-Phy (Bockstaller *et al.,* 2004) sera ensuite présenté. Contrairement à la majeure partie des indicateurs existants (Hornsby, 1992 ; Levitan *et al*., 1995 ; Van der Werf, 1996), il permet d'obtenir des estimations de l'impact des herbicides sur les eaux de surface, les eaux profondes et l'air. Le modèle numérique de simulation Pesticide Root Zone Model (Carsel *et al*., 1984) sera ensuite décrit. Ce modèle a été largement testé, et il est comparativement très performant quand il est comparé à d'autres modèles (Baer & Calvet, 1999). En outre, il s'agit d'un des modèles utilisés dans le cadre de l'homologation des pesticides en Europe. Le critère le plus important pour le choix de ce modèle est la prise en compte, avec une description homogène et équilibrée, de la plupart des

processus impliqués dans le devenir des herbicides dans l'environnement (dégradation, sorption, volatilisation, lixiviation, prélèvement par les plantes, ruissellement, érosion….). Enfin, la méthode d'agrégation des impacts potentiels des pesticides de Huijbregts (1999) sera présentée. Contrairement à d'autres méthodes (Margni *et al*., 2002 ; Brentrup *et al*., 2003), elle permet d'estimer l'impact des pesticides sur de nombreux compartiments de l'environnement, et de plus, les potentiels de toxicité correspondants aux herbicides étudiés ont été déterminés. L'aspect multi-critères rend nécessaire l'étape d'agrégation présente dans I-Phy et dans la méthode Huijbregts, mais qui est absente dans des indicateurs simples comme le GUS.

I. Indice de lixiviation GUS

L'indice empirique de lixiviation GUS (Groundwater Ubiquity Score) (Gustafson, 1989) permet de classer les pesticides par rapport à leur aptitude à être transférés vers les eaux souterraines. Il est donc un indice mono-critère qui n'a qu'une cible, les eaux souterraines. Il nécessite la connaissance des durées de demi-vies de dégradation (DT50) et des coefficients de rétention (Koc) des pesticides (Tableau 5.1), qui sont des données facilement accessibles.

$$GUS = \log DT50 \, [4 - \log (Koc)]$$

En fonction de la valeur obtenue, les pesticides présentent un risque de contamination des nappes élevé (GUS > 2.8) ou un risque de contamination des nappes faible (GUS < 1.8). Cet indice est cependant uniquement basé sur les caractéristiques moléculaires des pesticides et ne tient pas compte de leurs transports du point de vue des propriétés du milieu ou des phénomènes impliqués. Il ne donne donc qu'une indication sur un potentiel de lixiviation. D'autre part, les valeurs de DT50 et Koc sont souvent assorties d'une incertitude importante qui accroît l'imprécision de cet indice (Calvet, 2003).

II. Indicateur « Produits phytosanitaires » I-Phy

L'objectif de l'indicateur I-Phy est d'évaluer les impacts potentiels sur différents compartiments de l'environnement liés à l'application de produits phytosanitaires (Boskstaller, 2004).

Tableau 5.1 : Données d'entrée, format des résultats et compartiments cibles étudiés pour trois méthodes d'estimation des impacts des herbicides : l'indice de lixiviation GUS, l'indicateur I-Phy et le modèle numérique PRZM

Méthodes d'estimation des impacts	**Données d'entrée**				**Format des résultats** Compartiment cible
	Pesticide	**Sol**	**Culture**	**Climat**	
GUS *(Gustafson, 1989)*	Koc DT50	-	-	-	**Note** Eaux souterraines
I-Phy *(Van der Werf & Zimmer, 1998 ; Bockstaller, 2004)*	Nombre de pesticide Date application Mode application (3) Dose Taux de couverture Dérive Dégradation et rétention : Base de donnée	Texture Profondeur Battance (o/n)* Hydromorphie (o/n)* Calcaire Contenu en argile et en matière organique	Surface Dates de semis et récolte Travail du sol Culture précédente Rotation Devenir des résidus de récolte Rendement théorique Rendement observé	-	**Note** Eaux souterraines Eaux de surface Air
PRZM *(Carsel et al., 1984)*	Nombre de pesticide Nombre d'applications Date d'application Mode d'application (9) Dose Efficacité de l'application Dérive Diffusion dans l'air Enthalpie de vaporisation Constante de Henry Q10 et température de référence Dégradation sur les feuilles Par horizon : Dégradation : phases liquide, vapeur, adsorbée Rétention : Kd ou Kf, nf	Profondeur Nombre d'horizon Epaisseur horizon Profondeur d'évaporation Albédo moyen / mois Emissivité Par horizon : Température initiale Contenus en argile, sable et carbone organique Densité Contenu en eau initial Capacité au champ Point de flétrissement permanent	Surface Dates émergence, maturité, récolte Culture précédente Nombre de culture Nombre de période de culture Conditions de surface avant culture Conditions de surface après récolte Profondeur de l'enracinement Hauteur maximale Taux de couverture maximum Poids sec maximum	Données journalières : Précipitations (cm) Evaporation (cm) Température (°C) Vitesse du vent (cm s^{-1}) Rayonnement (Langley)	**Flux ou concentrations** Eaux souterraines Eaux de surface Air Sol Plante

* o/n = oui ou non

Il calcule un risque qualitatif sous forme d'une note estimée à partir du risque que représente l'application des produits sur les eaux souterraines, les eaux de surface et l'air (Bockstaller, 2003).

1. Description de l'indicateur

La construction de l'indicateur I-Phy repose sur l'hypothèse que l'impact potentiel d'un pesticide dans l'environnement dépend de la quantité de produit, de la dispersion hors de la parcelle par dérive, volatilisation, ruissellement ou lixiviation et de la toxicité du produit sur divers organismes cibles (Van der Werf & Zimmer, 1998). I-phy est donc composé de quatre modules : « Dose », « Risques de contamination des eaux souterraines » (Reso), « Risques de contamination de l'eau de surface » (Resu), et « Risques de contamination de l'air » (Rair).

Dans le module « Dose », seule la quantité de pesticide apportée est prise en compte. L'impact environnemental des pesticides est supposé ne pas être une fonction linéaire de la dose appliquée.

Le module « Risque de contamination des eaux souterraines » permet de noter le risque à partir du potentiel de lixiviation du pesticide (estimé à partir de l'indice GUS défini précédemment), du mode d'application du pesticide (foliaire, surface du sol ou incorporation ; la quantité de pesticide interceptée par le couvert végétal est estimée à partir du taux de couverture, lui-même estimé à partir de la date de semis), du risque de lixiviation engendré par le type de sol (estimé à partir du taux de matière organique du sol, de la texture ou de la profondeur du sol) et de la toxicité pour l'homme estimée à partir de la dose journalière admissible (DJA).

Le module « Risque de contamination de l'eau de surface » est paramétré en fonction du risque de ruissellement engendré par les caractéristiques de la parcelle (pente, longueur, texture, état de surface), du taux de dérive de l'application du produit (estimé à partir de la distance de la parcelle au cours d'eau), du mode d'application, de la persistance du pesticide et de sa toxicité sur les organismes aquatiques (algues, crustacés, poissons).

Le module « Risque de contamination de l'air » prend en compte la volatilité du pesticide (estimée à partir de la constante de Henry), le mode d'application, la persistance et la toxicité du pesticide pour l'homme (DJA).

2. Principes de calcul et d'agrégation

Le mode de calcul de I-Phy est basé sur un système expert utilisant la logique floue. Un système expert analyse les données qui lui sont soumises selon un ensemble de règles pré-définies (règles de décision) et énonce une conclusion par des déductions auxquelles sont associées des probabilités (André *et al*., 1999). Dans la théorie des ensembles flous, chaque variable a un degré d'appartenance à un ensemble au moyen de fonctions d'appartenance. Contrairement au cas des ensembles classiques où la fonction ne peut prendre que deux valeurs (appartenance ou non appartenance à un ensemble), dans le cas d'ensembles flous, elle peut prendre toutes les valeurs intermédiaires (Van der Werf & Zimmer, 1998). Ceci est expliqué plus en détail ci-dessous.

Des règles de décision permettant de calculer l'indicateur sont définies pour chaque variable d'entrée de l'indicateur (Tableau 5.1). Pour chaque variable, deux valeurs limites correspondant aux cas favorable et défavorable sont déterminées (Tableau 5.2).

Tableau 5.2 : Exemples de valeurs limites des variables d'entrée de I-Phy (Limites des classes favorable et défavorable) (Bockstaller, 2003)

Variables	**Limites des classes Favorable – Défavorable**
Substances actives	
Demi-vie de dégradation (Jours)	1 - 30
GUS	1.8 - 2.8
Constante de Henry K_H	$2.65\ 10^{-6}$ - $2.65\ 10^{-4}$
DJA (mg kg^{-1})	1 - 100
Aquatox (mg L^{-1})	100 - 0.01
Conditions d'application	
Doses (g ha^{-1})	10 - 10000
Mode	Foliaire – Sol

Ensuite, l'indicateur est calculé pour ces valeurs limites, ce qui permet de construire des règles de décision. La figure 5.2 donne un exemple simplifié de définition des règles de décision.

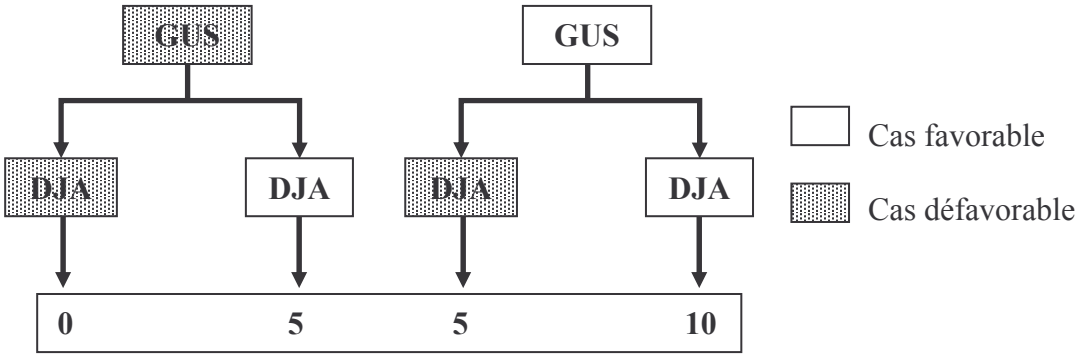


Figure 5.2 : Exemple de définition simplifiée de règles de décision pour le module eaux souterraines Reso (d'après Bockstaller, 2004).

Dans l'exemple de la figure 5.2, si le GUS et la DJA sont favorables, la note obtenue est maximale (égale à 10). En revanche, si ils sont défavorables, la note sera égale à 0. Les deux cas intermédiaires conduisent à une note égale à 5.

Chaque variable (GUS et DJA pour reprendre l'exemple de la figure 5.2) est affectée d'une valeur d'appartenance à la classe favorable et à la classe défavorable. Les valeurs d'appartenance sont obtenues à partir de « fonctions d'appartenance » définie pour chaque variable. Le plus souvent, il s'agit d'une fonction sinusoïdale. La figure 5.3 donne un exemple de fonctions d'appartenance pour le GUS.

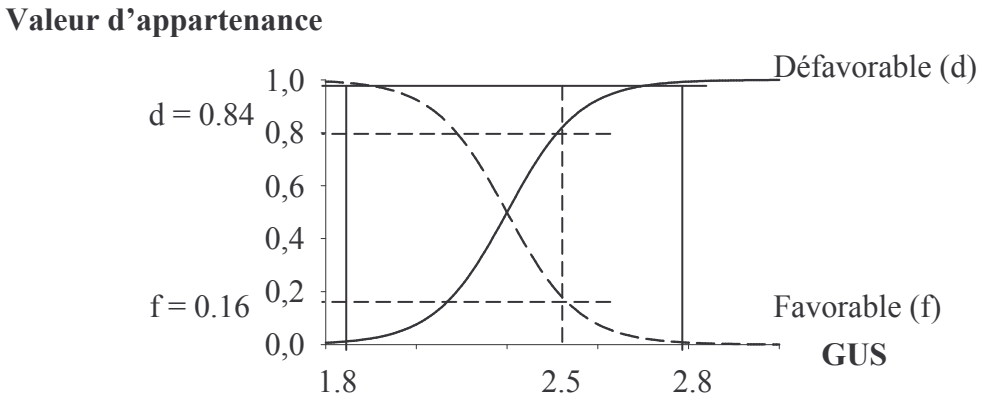


Figure 5.3 : Représentation des fonctions d'appartenance de l'indice GUS et exemple des valeurs d'appartenance aux classes favorable (f) et défavorable (d) pour un indice GUS = 2.5 (D'après Bockstaller, 2004).

Si la valeur de l'indice GUS d'un pesticide est égale à 2.5, les fonctions d'appartenance correspondantes indiquent que cette valeur appartient à 84 % au cas défavorable et à 16 % au cas favorable.

Ensuite, pour chaque règle de décision (Figure 5.2), il faut définir une « valeur de vérité » qui correspond au minimum des valeurs des conditions d'une règle. Le tableau 5.3 donne un exemple de la détermination de la valeur de vérité (des valeurs d'appartenance hypothétiques ont été attribuées à la DJA).

Tableau 5.3 : Exemple de détermination des valeurs de vérité pour le module de risque Reso

GUS	**DJA**	**Note**
Classe (Valeur) d'appartenance	**Classe (Valeur) d'appartenance**	**(Valeur de vérité)**
f (0.16)	f (0.7)	10 (0.16)
f (0.16)	d (0.3)	5 (0.16)
d (0.84)	f (0.7)	5 (0.7)
d (0.84)	d (0.3)	0 (0.3)

f = favorable, d = défavorable

L'étape finale consiste au calcul de la valeur de I-Phy : la note pour une catégorie d'impact (eau de surface, eaux souterraines, air) est égale à la moyenne des conclusions des règles pondérée par les valeurs de vérité (Van der Werf & Zimmer, 1998 ; Bockstaller, 2003). Ainsi, pour l'exemple de la figure 5.2, la note d'impact sur les eaux souterraines (I Reso) est égale à :

$$I\,Reso = \frac{10 \times 0.16 + 5 \times 0.16 + 5 \times 0.7 + 0 \times 0.3}{0.16 + 0.16 + 0.7 + 0.3} = 4.4$$

Pour chaque application de substance active, une note globale est obtenue en combinant la dose et les notes des trois modules de risque en utilisant la même méthode de logique floue. Les trois risques et la dose sont affectés d'un poids égal, la dose aura donc un poids important dans la note finale.

Enfin, pour estimer l'impact lié à un programme de traitement, les notes obtenues pour chaque substance sont agrégées et pondérées par un coefficient empirique *ki*.

$$I\text{-}Phy\ traitement = Minimum\ (I\text{-}Phy_{sa}) - \Sigma ki \times Risque_i$$

Où *Minimum (I-Phy$_{sa}$)* est la valeur minimale des I-Phy des substances actives, *Risque$_i$* est égal à la valeur de I-Phy$_{sa}$ transformée en une valeur comprise entre 0 et 1. Le minimum des *I-Phy$_{sa}$* est exclu de la somme.

3. Données d'entrée et de sorties

Les données d'entrée et les résultats fournis par l'indicateur sont rassemblés dans le tableau 5.1. Les données d'entrée se répartissent entre des données concernant les pesticides, le sol et les cultures. Le calcul de l'indicateur I-Phy conduit à une note N par module, substance ou programme de traitement, qui est à comparer aux normes établies par les auteurs (Bockstaller, 2004).

• ***Module (air, eaux souterraines, eau de surface)***

N < 4 : Risque élevé de propagation dans le milieu et toxicité élevée

4 < N < 7 : Risque décroissant de propagation et faible toxicité ou risque modéré et toxicité décroissante

N > 7 : Faible risque de propagation dans le milieu

• ***Substance active***

N < 2 : Forte dose et risque maximum pour un compartiment

2 < N < 7 : Dose décroissante et risque pour le milieu décroissant

N > 7 : Faible risque pour le milieu ou dose faible et risque modéré

• ***Programme de traitement***

N < 7 : Cumul de risques faibles ou une ou plusieurs substances à risques

N > 7 : Risque faible, programme pouvant entrer dans l'agriculture raisonnée ou intégrée.

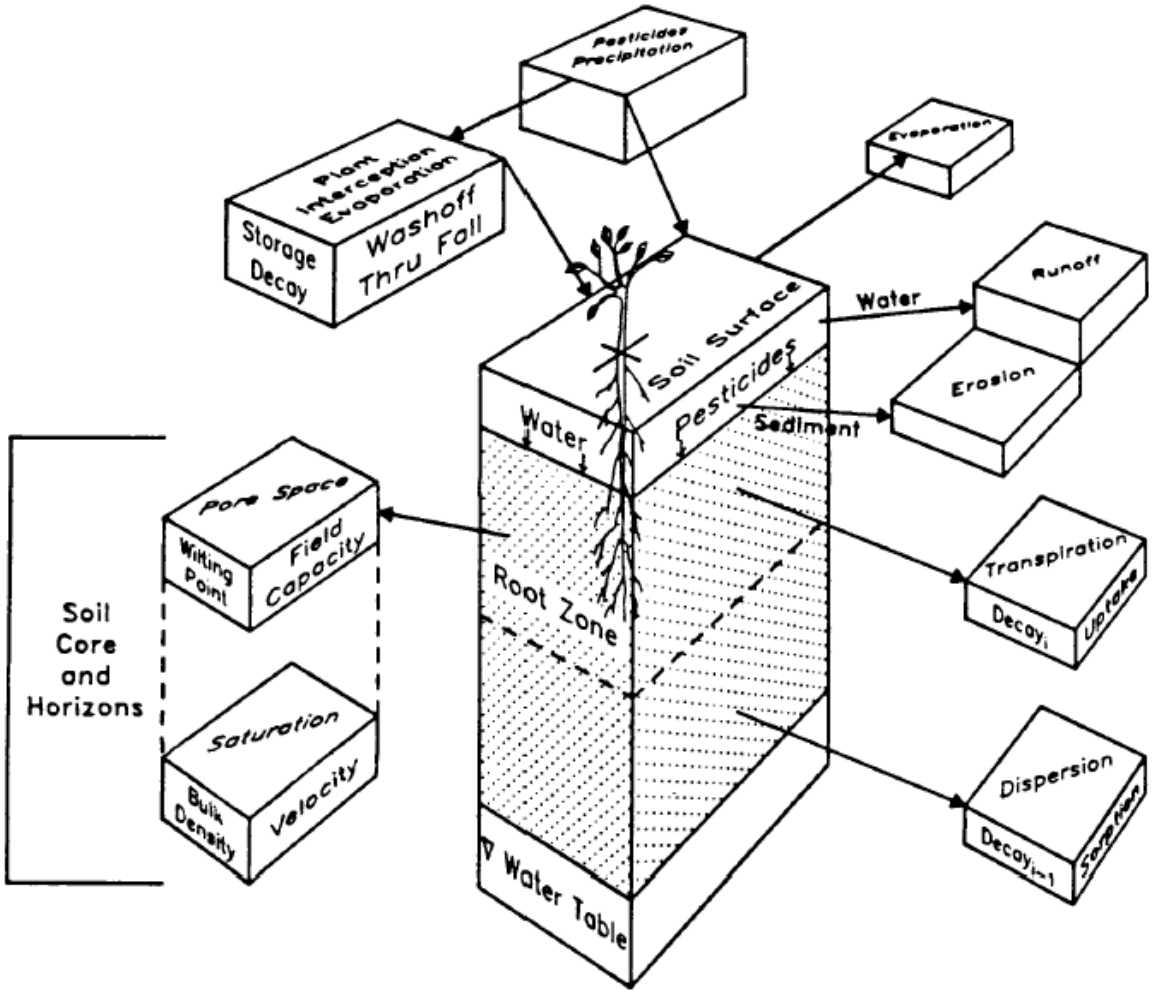


Figure 5.4 : Structure schématique de l'organisation des processus pris en compte dans le modèle Pesticide Root Zone Model (Carsel *et al.*, 1998).

4. Sensibilité et limites

La dose est la variable la plus influente sur la valeur de la note globale de l'indicateur, suivie de la persistance du pesticide et du taux de dérive au moment de l'application (Van der Werf & Zimmer, 1998).

I-Phy ne prend pas en compte les effets dus à la formulation, ni les risques de perte de produit durant les manipulations. Il ne permet pas d'estimer un risque pour le sol ou pour le manipulateur. L'utilisation de ce type d'indicateur doit être bien circonscrit en relation avec les hypothèses et les objectifs utilisés pour son élaboration. Ainsi, par exemple, il ne peut pas être utilisé comme un outil de simulation du devenir de pesticides dans l'environnement. En particulier, les facteurs de milieu ne sont pas explicitement pris en compte, ce qui sans doute est à l'origine d'une partie de l'incertitude sur les sorties de l'indicateur.

III. Modélisation numérique : Pesticide Root Zone Model (PRZM)

La modélisation numérique est un outil fondamental pour la description des transferts de pesticides dans les différents compartiments de l'environnement et pour la prévention des risques de pollution (ECRIN, 2002). Elle permet de prendre en compte les conditions environnementales et hydrologiques, les propriétés chimiques et les pratiques agronomiques (Calvet, 1995).

Pesticide Root Zone Model (PRZM) (Carsel *et al*., 1984) est un modèle à une dimension, dynamique, à compartiments, qui permet de simuler les mouvements et les transformations des pesticides dans des sols non saturés aux alentours et immédiatement en dessous de la zone racinaire des plantes (Figure 5.4). Il permet d'obtenir des concentrations ou des flux de pesticides (et de leurs métabolites) dans différents compartiments de l'environnement. PRZM est constitué de deux modules : un module hydrologique et un module dérivant de la dynamique des solutés qui décrit le transport des produits chimiques.

1. Bilan d'eau et d'énergie

Ecoulement de l'eau dans le profil de sol

Dans le modèle PRZM, chaque horizon du sol est assimilé à un réservoir, l'eau s'écoulant de l'un à l'autre selon des « Règles de drainage » : deux états de référence, la capacité au champ (CAC), définie pour un potentiel matriciel égal à -33 kPa, et le point de flétrissement

permanent (pFp), défini à -1500 kPa, sont utilisés pour déterminer la percolation de l'eau. Si le contenu en eau d'un horizon dépasse la capacité au champ, alors l'eau en excès percole dans l'horizon inférieur. Le contenu limite inférieur en eau correspond au point de flétrissement permanent (Carsel *et al*., 1985). Cette description ne prend pas en compte les mouvements latéraux de l'eau, et tout le profil de sol est supposé être drainé en un jour. La vitesse de déplacement de l'eau dans le sol est obtenue indirectement à partir de l'équation de Richards et du contenu en eau de chaque réservoir. Elle est fonction des entrées (précipitation et infiltration) et sorties (évaporation, transpiration, percolation, ruissellement) d'eau dans le sol et est déterminée indépendamment pour la zone de surface, la zone racinaire et les horizons inférieurs restant dans la zone non saturée.

Ruissellement et érosion

Le calcul du ruissellement est basé sur la technique des « Curve Numbers » du Service de Conservation des Sols. Les « Curve Numbers » sont des paramètres de rétention de l'eau dans le sol (Gouy & Carluer, 2002), fonction du type de sol, des propriétés de drainage du sol, du type de culture et des pratiques culturales. Le volume de sol contributif au ruissellement des résidus de pesticides peut être choisi pour une profondeur comprise entre 0 et 2 cm. L'érosion est estimée à partir de l'Equation Universelle Modifiée de Perte des Sols. Elle dépend du volume journalier de précipitation et du maximum de l'évènement de précipitation ainsi que de la surface de la parcelle, de son érodabilité, de la pente, du taux de couverture et d'un facteur des pratiques de conservation du sol. Ces processus ne seront pas pris en compte dans l'utilisation du modèle en raison de l'absence de données expérimentales sur le ruissellement et l'érosion dans les sites étudiés.

Evapotranspiration

La quantité d'eau disponible pour l'évapotranspiration correspond à la différence entre la quantité d'eau à la capacité au champ et le point de flétrissement permanent (Carsel *et al*., 1985). L'évapotranspiration comprend l'évaporation de l'eau interceptée par la culture, l'évaporation du sol, de l'eau résiduelle en surface du sol et la transpiration de la culture. La demande totale est d'abord déterminée, puis prélevée séquentiellement du stock du couvert végétal, de l'eau résiduelle à la surface du sol, et dans chaque horizon jusqu'à ce que la demande totale ait été satisfaite ou jusqu'à ce que le point de flétrissement permanent soit atteint. L'évaporation se produit jusqu'à une profondeur à spécifier, et la transpiration de la culture est réalisée dans la zone racinaire. La plante est considérée comme une pompe qui

dépense le moins d'énergie possible. Lorsque le contenu en eau du sol est inférieur à 0.6 × CAC, un facteur permet de limiter l'évaporation, et si il est égal au pFp, l'évapotranspiration est posée égale à zéro. La demande d'évapotranspiration peut être estimée directement si des données en bac sont disponibles. Dans ce cas l'évaporation en bac est simplement multipliée par un facteur de conversion qui est constant pour un lieu donné. En l'absence de données en bac, l'évapotranspiration est déterminée par rapport au nombre d'heures d'ensoleillement journalier et à la densité de vapeur à saturation de l'air.

Irrigation

L'irrigation à apporter est déterminée à partir du déficit en eau du sol. L'eau est ajoutée en tant qu'infiltration au premier compartiment de sol.

Température du sol

La température du sol est estimée à partir du rayonnement net qui dépend de l'albédo de la surface, de la variation du stock d'énergie thermique dans le sol, du flux de chaleur latente, du flux de chaleur sensible et du flux de chaleur du sol. La température initiale du sol est prise égale à la température de l'air. La volatilisation et l'infiltration peuvent être corrigées en fonction de la température du sol.

2. Transport des pesticides

PRZM permet de calculer en fonction du temps les concentrations et flux en pesticides dans différents compartiments de l'environnement dans les phases solide, liquide et gazeuse. En phase liquide, la concentration en pesticide dépend du contenu en eau du sol et est égale au bilan des quantités de pesticide apportées au sol par application directe et par lessivage du feuillage, aux quantités transportées par diffusion, dispersion et convection, dégradées et transformées en métabolites, prélevées par les plantes, et aux pertes par ruissellement et érosion. En phase adsorbée, la concentration en pesticide dépend de la masse volumique du sol et des pertes par érosion et dégradation. En phase gazeuse, la concentration en pesticide dépend de la volatilisation (dispersion, diffusion) et de la dégradation.

Application des pesticides

La quantité de pesticide appliquée est répartie entre la quantité qui arrive au sol et celle qui est interceptée par le couvert végétal. La quantité qui arrive effectivement au sol dépend donc du

mode d'application du pesticide. Le pesticide peut être appliqué sur le feuillage, sur le sol ou incorporé dans le sol. Dans ce dernier cas, plusieurs profils de distribution dans le sol sont possibles (uniforme, décroissant linéairement ou exponentiellement avec la profondeur). La quantité de pesticide appliquée sur le couvert végétal peut arriver au sol par lessivage du feuillage. Elle dépend des précipitations journalières.

Transport

Le transport des solutés est décrit par l'équation de convection-dispersion. La dispersion et la diffusion sont décrites avec la loi de Fick dans les phases liquide et vapeur.

Dégradation

La dégradation des pesticides dans le sol en phases solide, liquide et gazeuse est supposée suivre une cinétique d'ordre 1. Elle peut dépendre du contenu en eau, de la température (la correction est alors réalisée à partir du facteur Q10 des pesticides) et de la croissance microbienne. D'autre part, il est possible de prendre en compte une dégradation en deux phases avec l'introduction de fonctions bi-exponentielles. Le modèle permet de simuler la transformation d'un pesticide avec la prise en compte du devenir des produits de transformation. Le nombre maximal de métabolites considérés est de deux.

Absorption par les plantes

La quantité de pesticide prélevée par les plantes est une fonction linéaire de leur transpiration. Elle dépend de la quantité d'eau utilisée pour la transpiration des plantes et d'un facteur d'efficacité du prélèvement.

Pertes par ruissellement et érosion

La perte en pesticide par ruissellement dépend du volume journalier de ruissellement, de la concentration en pesticide en phase liquide et de la surface de la parcelle. La perte par érosion est une fonction de l'érosion journalière, de la concentration en pesticide en phase adsorbée et du contenu en matière organique du sol.

Adsorption

L'adsorption des pesticides est traitée comme un processus instantané et réversible. Elle peut être décrite par une isotherme linéaire (K_d en L kg^{-1}) ou par une isotherme de Freundlich (K_f et n_f). Il est également possible de faire varier l'adsorption en fonction du temps.

Volatilisation

Plusieurs processus interviennent dans la simulation du transport du pesticide en phase gazeuse dans les compartiments sol et plante. Lorsque le pesticide est incorporé dans le sol, sa volatilisation dépend de sa pression de vapeur et de son coefficient d'adsorption. Le transfert en phase gazeuse se fait uniquement par diffusion moléculaire et la concentration est déterminée par la constante de Henry à partir de la concentration en phase liquide (Bedos & Calvet, 2002). De plus la constante de Henry est modifiée en fonction de la température du sol. A la surface du sol, le passage dans l'atmosphère est régulé par la diffusion au travers d'une couche limite d'air d'épaisseur fixée en supposant la concentration atmosphérique nulle (Bedos & Calvet, 2002). Dans le couvert végétal, la volatilisation est décrite par la loi de Fick de diffusion. La volatilisation à partir du sol dans le compartiment plante dépend de la résistance de la couche limite et de celle du couvert végétal. Le pesticide peut aussi se volatiliser à partir de la surface des feuilles selon une cinétique d'ordre 1. Le flux de volatilisation à partir des feuilles des plantes dépend de la masse de pesticide sur la feuille et de la constante de volatilisation.

3. Données d'entrée et de sortie

Les entrées du modèle PRZM sont nombreuses (Tableau 5.1) et doivent être définies dans un fichier d'entrée. Ce sont des données relatives aux caractéristiques physiques (sol et climat) et biologiques (dégradation et effet de la température) du milieu, des données relatives aux phénomènes (transport de l'eau, transport des solutés, rétention et dégradation) et enfin des données relatives au mode d'application des pesticides et aux cultures.

PRZM délivre en sortie le bilan hydrique mensuel dans le sol et dans le couvert végétal (stock, transpiration, entrée et sortie d'eau du profil…), les concentrations en pesticides dans les différents horizons de sol (quantité totale, quantité adsorbée, concentration en phases dissoute et gazeuse), les transformations dans chaque horizon et dans le couvert végétal, la diffusion, la lixiviation et le prélèvement par les plantes des pesticides. Il délivre

aussi les flux de volatilisation, de lixiviation et de dégradation des pesticides par jour, mois ou année pour la profondeur indiquée.

4. Sensibilité du modèle

L'étude de la sensibilité d'un modèle à l'égard de la variation des paramètres d'entrée est indispensable parce que les résultats des simulations dépendent beaucoup des incertitudes associées aux valeurs des paramètres d'entrée et, d'autre part, parce qu'elle permettra de déterminer la précision avec laquelle les paramètres devront être connus (ECRIN, 2002). Les études de sensibilité du modèle qui ont été réalisées ont montré que les paramètres d'entrée ayant le plus d'influence sur la variabilité des résultats sont la capacité au champ, le point de flétrissement permanent, le coefficient d'adsorption et la constante de dégradation des pesticides, le facteur Q10 et la densité du sol (Fontaine *et al*., 1992 ; Dubus *et al*., 2003).

5. Limites du modèle

Le modèle PRZM présente un certain nombre de limites dans la description des phénomènes impliqués dans le transport de l'eau et des pesticides. Par rapport à la caractérisation du comportement des herbicides présentée dans la première partie de ce mémoire, le processus de stabilisation des résidus par la formation de résidus non extractibles n'est pas explicitement pris en compte, or il contribue à l'augmentation des coefficients d'adsorption en fonction du temps (ce phénomène est décrit dans le modèle, mais l'approche utilisée est très empirique, sans considération des mécanismes supposés être impliqués). Toutefois, le modèle permet une description de la dégradation des pesticides tenant compte de la dynamique des populations microbiennes et de leurs métabolismes. Ceci n'a pas été utilisé dans ce travail car les paramètres nécessaires n'étaient pas accessibles. D'autres limites du modèle sont détaillées ci-dessous, dont certaines n'auront pas d'influence sur l'utilisation que nous ferons du modèle dans la suite de ce travail (Chapitre 7).

Evaporation, ruissellement, érosion

Ils sont déterminés sur des pas de temps journaliers alors qu'ils devraient être simulés sur des pas de temps plus courts compatibles, par exemple, avec des événements pluvieux intenses déclanchant le ruissellement.

Transpiration

La méthode de calcul de l'évapotranspiration en absence de données d'évaporation en bac peut conduire à une sous-estimation de l'évapotranspiration. Les données d'évapotranspiration – Penman peuvent néanmoins se substituer aux données bac. D'autre part, la perte en eau par évaporation peut avoir un effet prononcé sur la température du sol parce que l'énergie nécessaire pour vaporiser l'eau quitte le système en produisant un effet de refroidissement.

Drainage et infiltration

La totalité de l'eau dans le profil de sol est supposée être drainée en un jour. Ce type d'approche peut conduire à des erreurs dans les sols à texture fine où l'infiltration dure plusieurs jours. Cette approche est donc mieux adaptée pour les sols filtrants (Gabrielle et *al.*, 1995). Ceci peut être corrigé en couplant un élément de code, VADOFT, à PRZM : PRZM est utilisé pour la zone racinaire et VADOFT pour la zone vadose. Cet élément de code permet de résoudre l'équation de Richards pour des flux en zone non saturée. L'infiltration est d'autre part supposée homogène dans le sol et ne tient pas compte des écoulements préférentiels.

Ascension capillaire

Le modèle ne peut pas simuler les mouvements d'eau ascendants en réponse aux gradients induits par l'évapotranspiration. Cependant, ce processus ne devrait pas trop affecter les mouvements des pesticides à pressions de vapeur élevées pour lesquels la diffusion en phase vapeur est le processus dominant.

Transport de l'eau et des pesticides

Le transport de l'eau et des pesticides est paramétré par des valeurs moyennes qui ne représentent pas l'hétérogénéité spatiale des sols. Cependant, la variabilité peut être prise en compte en utilisant la méthode Monte-Carlo.

IV. Agrégation des flux issus de la modélisation – Bilan environnemental et utilisation de la méthode de Huijbregts

A partir des flux de pesticides vers différents compartiments d'émission, la méthode de Huijbregts (1999) permet de définir le niveau de leur impact sur les autres compartiments (compartiments cibles) et sur le compartiment d'émission lui-même, en affectant à chaque pesticide et couple compartiment d'émission-compartiment cible, un potentiel de toxicité. Cette méthode s'applique en quatre étapes permettant les calculs des (1) flux à la source dans les compartiments d'émission, (2) concentrations induites dans les différents compartiments de l'environnement résultant du transport et de la transformation des substances, (3) exposition des cibles (doses induites) et (4) impacts réels sur celles-ci.

L'application de la méthode de Huijbregts commence par la simulation du devenir des substances émises dans six différents compartiments cibles (sol, eau douce, eau de mer, sédiments d'eau douce, sédiments marins et air) grâce au modèle USES 2.0 (Uniform System for the Evaluation of Substances). Le modèle comprend différents niveaux d'échelles spatiales imbriquées : région $\subset$ continent $\subset$ zone climatique $\subset$ planète (= système total simulé) et chaque niveau comprend les six compartiments cibles, avec différentes caractéristiques "géométriques" qui déterminent la taille totale des compartiments. Les flux de substances sont calculés entre les sous-systèmes et à l'équilibre, les flux et concentrations sont constants entre tous les compartiments. A partir des concentrations, le modèle calcule ensuite des « Rapports de Caractérisation des Risques » (RCR) pour les écosystèmes (cibles globales) et les populations particulières (humains par exemple) basés sur les concentrations environnementales sans effet pour les organismes (PNEC) et les doses journalières admissibles (DJA), respectivement. Ensuite les RCR sont normés par ceux d'une substance de référence, le 1,4-dichlorobenzène (1,4-DCB) qui est pour la toxicité l'équivalent du CO_2 pour l'effet de serre.

Estimation des Rapports de Caractérisation des Risques RCR

Le modèle USES 2.0 a initialement été développé pour des estimations quantitatives des risques sur l'homme et l'environnement à l'échelle locale ou régionale. Il est constitué de six modules : caractéristiques des substances, émission, distribution, exposition, effets et caractérisation du risque. Le module d'exposition permet de calculer les « Concentrations Environnementales Prédites » (PEC) auxquelles les organismes seront exposés et le module

d'effet permet de calculer les concentrations environnementales sans effet pour les organismes (PNEC). Le risque est alors caractérisé par un RCR :

$$RCR = PEC / PNEC.$$

La détermination de ces RCR est à la base du calcul des potentiels de toxicité. Pour chaque compartiment d'émission et chaque compartiment cible, un RCR est calculé pour l'échelle d'étude considérée.

Détermination des potentiels de toxicité TP

La méthode de Huijbregts (1999) permet de calculer les potentiels de toxicité pour six catégories d'impact : eau douce, eau de mer, sédiment d'eau douce, sédiment marin, environnement terrestre et hommes. Les compartiments d'émission sont l'air, l'eau douce, l'eau de mer, les sols agricoles et les sols industriels. Ainsi, trente potentiels de toxicité sont calculés pour chaque substance. Pour les impacts sur l'eau, la terre et les sédiments, le RCR est égal au rapport des PEC et PNEC. Pour l'impact sur les hommes, le RCR est égal au rapport des quantités ingérées et inhalées et des concentrations admissibles pour les mêmes voies d'exposition.

Le modèle USES 2.0 permet d'obtenir ces RCR aux échelles locales et régionales, et ils doivent ensuite être agrégés à l'échelle continentale et aux trois échelles climatiques globales (tempérée, tropicale, arctique) pour le calcul des potentiels de toxicité. Les RCR pour l'eau ont été agrégés sur la base du volume du compartiment, et les RCR pour les sédiments et la terre sur la base de la masse du compartiment. Les RCR pour les hommes ont été pondérés par rapport à la population présente à l'échelle considérée.

Pour obtenir le potentiel de toxicité, les RCR pondérés (*RCRp*) d'une substance sont rapportés à ceux d'une substance de référence, le 1,4-dichlorobenzène (1,4-DCB). Les potentiels de toxicité s'écrivent :

$$TP_{i,x,e} = \frac{RCRp_{i,x,e}}{RCRp_{1,4-DCB}}$$

$TP_{i,x,e}$ est le potentiel de toxicité par catégorie d'impact i pour la substance x après l'émission vers le compartiment e. Dans le calcul des potentiels de toxicité pour l'eau douce et les sédiments d'eau douce, l'eau de mer et les sédiments marins, l'homme et l'air, le $RCRp_{1,4\text{-DCB}}$

de référence est déterminé pour une émission de référence dans l'eau douce, l'eau de mer, l'air et le sol industriel respectivement.

Les données spécifiques aux substances (propriétés physico-chimiques, Koc, constantes de dégradation, exposition pour l'homme, les écosystèmes terrestres et aquatiques) utilisées dans USES 2.0 pour le calcul des TP sont issues de la littérature. Pour les cinq herbicides étudiés, le tableau 5.4 rassemble les constantes de dissipation, et les demi-vies de dégradation utilisées par Huijbregts (1999) ainsi que les valeurs obtenues dans ce travail (Chapitres 2 & 3). Les ordres de grandeur des valeurs sélectionnées par cet auteur correspondent à ceux obtenus au laboratoire dans le cadre de ce travail, sauf pour les durées de demi-vies de dégradation du glyphosate qui sont très supérieures à celles que nous avons obtenues. Les potentiels de toxicité des herbicides étudiés sont rassemblés dans l'annexe VIII.

Tableau 5.4 : Coefficients de rétention Koc et durées de demi-vie de dégradation dans les sols du glyphosate, de la trifluraline, du métazachlore, de la métamitrone et de la sulcotrione utilisés par Huijbregts (1999) pour le calcul des potentiels de toxicité et obtenus au laboratoire (Chapitres 2 & 3)

Herbicide	**Koc (L kg^{-1})**		**DT50 (Jours)**	
	Huijbregts (1999)	Laboratoire (Chapitre 2)	Huijbregts 12 °C (1999)	Laboratoire 4 °C (Chapitre 3)
Glyphosate	3630	1552 – 44630	105	4.4 – 19.7
Trifluraline	8510	2296 – 3398	105	120.8 – 142.1
Métazachlore	129	66 – 103	31	38.3 – 81.9
Métamitrone	158	64 – 94	52	40.3 – 90.1
Sulcotrione	-*	17 – 132	-	1.7 – 8.2

* Données non disponibles

Agrégation des impacts et calcul de la note d'impact d'une substance sur un compartiment cible

La note d'impact $IS_{s,c}$ d'une substance *s* sur une cible *c* est obtenue en multipliant l'émission de la substance E_e (concentration) vers un compartiment *e* par le potentiel de toxicité correspondant. Il est rapporté à une unité fonctionnelle (par exemple un rendement).

$$IS_{s,c} = TP_{s,c,e} \times E_e$$

Une note d'impact totale pour un compartiment cible peut être obtenue en sommant les notes d'impact de chaque compartiment d'émission. Par exemple, l'impact total sur l'eau douce sera la somme des notes d'impacts dus à une émission initiale vers l'eau douce, l'eau de mer, l'air, le sol agricole et le sol industriel.

Validité et limites

Dans le modèle USES 2.0, il n'y a pas une séparation explicite entre les eaux souterraines et les eaux superficielles, et la végétation terrestre n'est pas prise en compte. L'agrégation des potentiels pour le milieu aquatique est réalisée par rapport au volume du compartiment et celle du milieu terrestre par rapport à la masse du compartiment, alors qu'une évaluation par rapport aux densités aurait été plus rigoureuse. L'autre limite de l'approche utilisée est liée à l'échelle spatiale considérée, imposant l'utilisation de valeurs de caractérisation moyennées. Or, par exemple, il est difficile de déterminer quelle DT50 est la plus pertinente, celle du site d'émission, celle de la région ou celle du continent ? D'autre part, comment estimer de tels paramètres moyens ? Pour la plupart des substances, d'importantes incertitudes sont attachées aux données d'entrée comme les taux de dégradation et les coefficients de partage. Enfin, les PNEC terrestres ont été majoritairement estimées d'après les PNEC aquatiques par manque de données.

Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif de décrire trois méthodes d'estimation des impacts potentiels des herbicides sur l'environnement de précision différentes. Les méthodes qualitatives permettent d'avoir accès à un classement relatif de l'impact potentiel des herbicides sur certains compartiments de l'environnement. Les méthodes quantitatives comme la modélisation numérique conduisent à une estimation des flux et concentrations en herbicides. L'agrégation de ces flux ou concentrations conduit à une estimation de l'impact global sur l'environnement des pesticides et doit permettre de déterminer les pesticides ou programmes de traitements les plus favorables à la protection de l'environnement.

L'utilisation de l'indice GUS ou de l'indicateur I-Phy est simple et ne requiert que la connaissance des données nécessaires à leur calcul. En revanche, l'utilisation d'un modèle

numérique de simulation est plus complexe : elle nécessite la détermination précise des nombreux paramètres d'entrée. Le choix des paramètres à mesurer et la précision nécessaire peuvent être guidés par une analyse de sensibilité préalable. Une deuxième étape consiste à tester le modèle dans les conditions dans lesquelles il doit être utilisé. La première étape justifie le protocole de mesure de paramètres en laboratoire qui a été décrit dans les chapitres 2 et 3, tandis que la deuxième étape fait l'objet du chapitre 6, sur la base des résultats obtenus en conditions de plein champ présentés dans le chapitre 4. Le chapitre 7 présentera les résultats des simulations effectuées pour évaluer l'impact de différentes techniques de désherbage, et les comparer aux autres méthodes d'évaluation (indice GUS et indicateur I-Phy).

Le choix des méthodes présentées dans ce chapitre n'est pas exhaustif mais se veut représentatif de celles qui sont utilisées aussi bien par les professionnels que dans le cadre de l'homologation des pesticides. Les résultats obtenus et présentés dans le chapitre 7 permettront de réaliser un bilan environnemental des stratégies de désherbage, d'apporter des éléments de réponse sur le choix des stratégies de désherbage à mettre en place pour prévenir la contamination de l'environnement (stratégies employant des cultures génétiquement modifiées ou non) et de comparer les méthodes utilisées.

Chapitre 6

Modélisation numérique du devenir des herbicides dans l'environnement : Test du modèle PRZM

Introduction

La mise en œuvre de modèles numériques présente des difficultés relatives d'une part à l'incertitude sur les valeurs de certaines variables d'entrée ou paramètres, et d'autre part aux performances des modèles. Ces derniers n'ont en effet qu'une capacité limitée à reproduire des situations observées et à prévoir de nouvelles situations (ECRIN, 2002). Ainsi, une démarche de modélisation rigoureuse comprend quatre étapes successives et distinctes : la paramétrisation du modèle, l'étude de sa sensibilité aux données d'entrée, le test du modèle pour estimer son erreur de prédiction et le cas échéant, le calage du modèle. Cette dernière étape, souvent nécessaire, consiste à ajuster les variables d'entrée de manière à obtenir une description satisfaisante des observations.

La paramétrisation du modèle, c'est-à-dire le choix des valeurs qui vont représenter le sol, les cultures et les pesticides est très importante pour les prévisions du devenir des pesticides (Addiscott *et al*., 1995 ; Brown *et al*., 1996 ; Trevisan *et al*., 2000 ; Garratt *et al*., 2002 ; ECRIN, 2002). Plus les données d'entrée seront connues avec précision et plus les incertitudes liées à la modélisation seront faibles (Dubus *et al*., 2002). L'influence des valeurs attribuées aux paramètres sur les résultats peut parfois être plus importante que l'influence liée au modèle lui-même (Brown *et al*., 1996). L'étude de la sensibilité du modèle permettra de déterminer la précision avec laquelle les paramètres doivent être connus (Fontaine *et al*., 1992 ; ECRIN, 2002 ; Dubus *et al*., 2002).

L'évaluation de la performance du modèle, c'est-à-dire sa capacité à reproduire un système réel, est fondamentale et doit être réalisée en comparant les prévisions du modèle à des données obtenues au champ (Carsel *et al*., 1985 ; Parrish *et al.,* 1992 ; Dubus *et al*., 2002).

Enfin, la dernière étape consiste à caler le modèle en ajustant les variables d'entrée jusqu'à ce que le modèle reproduise les observations (Jones, 1988 ; Lorber & Offutt, 1986). Cette dernière phase est complexe, elle dépend de la paramétrisation, du choix du modèle et de la technique de calage (manuelle ou numérique, nombre de paramètres à modifier pour ajuster les simulations aux observations, cible de la calibration) (Dubus *et al*., 2002).

Dans la littérature, les résultats des tests du modèle PRZM sont contrastés. La dissipation des pesticides dans les sols est dans certains cas surestimée (Baer, 1996 ; Trevisan *et al*., 2000 ; Garratt *et al*., 2002), alors qu'inversement elle est sous-estimée dans d'autres cas (Pennell *et al*., 1990 ; Baer, 1996 ; Ma *et al.*, 2000). Les résultats sont plus homogènes en ce qui concerne les concentrations en pesticides dans le profil de sol et montrent qu'elles sont le plus souvent surestimées (Pennell *et al*., 1990 ; Sauer *et al*., 1990 ; Parrish *et al*., 1992 ; Walker *et al*., 1996 ; Garratt *et al*., 2002 ; Jackson, 2003). Garratt *et al*. (2002) ont observé que le modèle décrit correctement la profondeur de lixiviation des pesticides, à l'inverse de Sauer *et al*. (1990) et Parrish *et al*. (1992). Enfin, le modèle décrit correctement le transport de l'eau (Parrish *et al*., 1992 ; Garratt *et al*., 2002), avec cependant dans certains cas une surestimation du transport en profondeur (Pennell *et al.,* 1990). Ces résultats montrent qu'il est important de tester PRZM pour les situations dans lesquelles on souhaite l'utiliser.

Dans la première partie de ce travail (Chapitres 2 et 3), nous avons acquis de nombreuses données au laboratoire sur le comportement des herbicides dans les sols, avec l'objectif explicite de paramétrer le modèle. Nous avons ensuite réalisé une expérimentation en conditions de plein champ (Chapitre 4) pour tester la capacité de PRZM à modéliser le devenir des herbicides étudiés sur l'un des sites choisis. L'objectif de ce chapitre est donc de paramétrer, d'étudier la sensibilité, de tester et caler le modèle PRZM. Cette étape d'évaluation du modèle est un préalable nécessaire à la partie finale de ce travail (Chapitre 7), dans laquelle nous chercherons à caractériser à long terme le devenir dans l'environnement des herbicides. Ces simulations serviront à une évaluation comparative des impacts environnementaux résultant des pratiques de désherbage classiques et des pratiques de désherbage mises en place dans le cas de cultures résistantes au glyphosate.

I. Paramétrisation du modèle

Cette étape met à profit les données acquises dans les chapitres précédents sur le devenir des herbicides au laboratoire ou en conditions de plein champ. Les données concernent en particulier leur rétention dans le profil de sol, leur dégradation et l'effet de la température sur la dégradation. Ces données peuvent être directement utilisées comme paramètres d'entrée dans le modèle PRZM et sont présentées dans le Tableau 6.1. Les autres paramètres de fonctionnement du sol sont tirés des caractéristiques pédologiques des différents horizons des trois sols (Annexe II). Certains paramètres nécessaires en entrée du modèle n'ont cependant pas été mesurés et ont ainsi été estimés, comme la densité apparente des sols, la capacité au champ et le point de flétrissement permanent en utilisant les lois de pédo-transfert.

Enfin, nous avons choisi de ne pas prendre en compte certains processus comme l'érosion ou le ruissellement en faisant l'hypothèse qu'ils sont négligeables dans les conditions des sites étudiés. La possibilité de prise en compte de la croissance microbienne n'a pas été utilisée parce que nous ne disposons pas des données nécessaires.

Dans la première partie de ce travail (Chapitre 3), nous avons étudié la minéralisation du glyphosate absorbé dans les tissus végétaux et avons montré que celle-ci est nettement plus faible que lorsque le glyphosate est appliqué directement sur le sol. Cet aspect doit être pris en compte dans la modélisation en distinguant le devenir de la fraction de glyphosate appliquée sur le sol de celle qui est interceptée par les végétaux. Dans la pratique, le glyphosate doit être appliqué lorsque les mauvaises herbes sont développées (ACTA, 2004). D'autre part, les quantités d'herbicide qui sont susceptibles d'être interceptées par les cultures sont généralement comprises entre 20 et 75 % (FOCUS, 2001). Comme l'efficacité de l'absorption dépend des conditions d'humidité et de température en particulier (Gauvrit, 1996), nous ferons l'hypothèse que 20 % de la dose de glyphosate appliquée est absorbée par les adventices et les cultures. Deux simulations seront donc réalisées pour chaque application de glyphosate. Pour la première simulation, la constante de dégradation obtenue lorsque le glyphosate est appliqué directement sur le sol sera affectée à 80 % de la dose de glyphosate. Pour la seconde simulation, cette constante de dégradation sera corrigée en utilisant les résultats de la minéralisation du glyphosate absorbé dans les tissus végétaux (Chapitre 3) puis affectée à 20 % de la dose : nous ferons l'hypothèse que le rapport des constantes de

minéralisation du glyphosate absorbé dans les feuilles et du témoin où le glyphosate est appliqué sur le sol est le même qu'entre les constantes de dégradation.

Les données concernant les cultures et les itinéraires techniques (nombre d'applications d'herbicide, nombre d'herbicides, doses utilisées et dates d'application) nous ont été fournies par le CETIOM. Pour simplifier les simulations et parce que les dates d'émergence, maturité et récolte des cultures sont sensiblement similaires d'une année à l'autre et d'une région à l'autre, nous avons choisi d'utiliser un jeu de dates unique par culture quelles que soient l'année et la plate-forme.

Les données climatiques pour la plate-forme expérimentale de Dijon proviennent de la station météorologique située sur la parcelle (Chapitre 3) et les données manquantes (évapotranspiration et rayonnement) sont complétées par les données de la station d'Epoisses (21). Pour les plates-formes de Châlons et Toulouse, les données climatiques proviennent respectivement des stations de Fagnières (51) et Auzeville (31) du réseau AgroClim.

Le Tableau 5.1 rassemble les variables d'entrée du modèle ainsi que les valeurs qui leur ont été attribuées et les références correspondantes.

II. Etude de la sensibilité du modèle

Dans l'analyse de la sensibilité, on distingue en général les méthodes locales des méthodes globales. Le premier type de méthodes consiste à faire varier les paramètres d'entrée un par un, en fixant les autres paramètres à leurs valeurs par défaut (dites nominales). Ces méthodes peuvent néanmoins conduire à des résultats erronés si les paramètres sont corrélés entre eux. Dans ce cas il faut de recourir aux méthodes globales, plus complexes, dans lesquelles on fait varier les paramètres simultanément. On utilise pour échantillonner les paramètres des méthodes de type Monte-Carlo, après avoir attribué à chaque paramètre une fonction de densité de probabilité (Dubus, 2001 ; ECRIN, 2002 ; Dubus *et al*., 2003).

L'étude complète de la sensibilité de PRZM n'est pas l'objectif de ce travail, c'est pourquoi nous avons choisi de ne tester que les variables que nous avons dû estimer, ainsi que celles qui sont connues dans la littérature pour avoir un poids important sur les résultats des simulations.

Les résultats existant dans la littérature montrent que la modélisation de la profondeur maximale de lixiviation des pesticides dépend fortement de certaines variables hydrologiques (quantité de précipitation, quantité d'eau disponible dans les horizons de sol, capacité au champ et contenu en eau initial du sol), de variables pédologiques (contenu en carbone organique, densité apparente, températures moyennes mensuelles en profondeur, émissivité du sol) et de certaines variables propres aux herbicides (coefficient d'adsorption, constante de dégradation, facteur Q10, dose) (Villeneuve *et al*., 1988 ; Fontaine *et al*., 1992 ; Dubus *et al*., 1999 ; Dubus *et al*., 2003). La percolation de l'eau dépend quant à elle de la capacité au champ, du point de flétrissement permanent, de la profondeur minimale d'extraction de la demande d'évaporation, ainsi que des variables plus spécifiques aux cultures : profondeur maximale d'enracinement, hauteur maximale du couvert végétal et taux de couverture maximal du couvert (Dubus *et al*., 2003).

Nous avons donc réalisé notre étude de sensibilité de PRZM en testant toutes les variables ci-dessus, à l'exception de celles pour lesquelles nous disposions de données spécifiques aux sites expérimentaux étudiés : contenu en carbone organique, émissivité, données climatiques, dose d'herbicide, hauteur maximale du couvert végétal et taux de couverture maximal du couvert. Le scénario de base utilisé pour cette étude, ainsi que les intervalles de variations des variables testées et les résultats de sensibilité sont détaillés dans les paragraphes suivants.

1. Scénario de base pour l'étude de la sensibilité de PRZM

Pour l'étude de la sensibilité du modèle, nous avons choisi de nous référer au cas d'une culture de colza, dans le sol de Dijon, avec les données climatiques de la saison 2003-2004. Ce scénario correspond à l'expérimentation de plein champ qui servira pour le test du modèle (III de ce chapitre). Nous avons d'autre part choisi deux herbicides pour réaliser cette étude : le métazachlore dont l'adsorption dans les sols est faible et la dégradation rapide (Chapitres 2 & 3) et la trifluraline qui, inversement, est fortement adsorbée dans les sols et dont la dégradation est plus lente (Chapitres 2 & 3). Les valeurs nominales des paramètres d'entrée sont rassemblées dans le tableau 6.1 et en annexe IX.

Tableau 6.1 : Variables d'entrée, valeurs attribuées et références

Variable d'entrée		Valeur attribuée	Référence
Herbicide			
* Kd [1] par horizon		Annexe IX	Chapitre 2
Rétention en fonction du temps		Ignorée	
* k [2] $_{phase\ adsorbée} = k_{phase\ dissoute} = k_{laboratoire\ à\ 28\ °C}$		Chapitre 3	Carsel *et al*. (1998)
Dégradation sur le feuillage, en phase vapeur		Ignorée	
Taux de dégradation de l'herbicide en métabolite = $k_{laboratoire\ à\ 28\ °C}$		Chapitre 3	
* Q10 et Température de référence		Chapitre 3 - 28 °C	
Correction de la dégradation avec l'humidité		Ignorée	
Croissance microbienne		Ignorée	
Efficacité de l'application		100 %	
Devenir des herbicides foliaires après la récolte		Surface du sol	
Efficacité du prélèvement d'herbicide par les plantes		Glyphosate & Trifluraline : 0	
		Autres herbicides : 0,5	FOCUS
Coefficient de lessivage du feuillage		0.1	Carsel *et al*. (1998)
Trifluraline :	Constante de Henry K_H	$6{,}7\ 10^{-3}$	Carsel *et al*. (1998)
	Coefficient de diffusion dans l'air D_{air}	4300 $m^2\ jour^{-1}$	Carsel *et al*. (1998)
	Enthalpie de volatilisation	Ignorée	
Doses et dates d'application		Annexe IX	CETIOM[5]
Modes d'application		Annexe IX	CETIOM[5]
Dérive au moment de l'application		0	
Métabolite			
Constantes de dégradation à 28 °C		Chapitre 3	
Coefficient de rétention		Annexe IX	Chapitre 3
Culture			
Culture initiale		0	
Dates émergence – maturité – récolte[3] :	Colza	16/09 - 21/06 - 07/07	Chapitre 4 &
	Betterave	15/04 - 04/09 - 29/09	CETIOM[5]
	Maïs	31/05 - 10/09 - 15/10	
* Enracinement [4] / Hauteur maximum du couvert :			
Colza		60 ou 90 cm / 140 cm	Merrien & Pouzet (1989)
Betterave		60 ou 90 cm / 40 cm	Mesuré
Maïs		60 ou 90 cm / 250 cm	Girardin (1999)
Taux de couverture maximum		100 %	
Interception de l'eau par le couvert végétal		0	
Conditions de surface initiale		Jachère	
Conditions de surface après la récolte		Résidus	

Tableau 6.1 (suite) :

Variable d'entrée	Valeur attribuée	Référence
Climat		
Hauteur de la mesure de vitesse du vent	2 m	Stations météorologiques (Données ETP)
Coefficient de conversion de l'évaporation en bac en évapotranspiration potentielle (ETP)	1.0	
Coefficient de conversion de la pluie en neige	0,46	Carsel *et al*. (1998)
* Profondeur d'extraction de l'évaporation	15 cm	Carsel *et al*. (1998)
Hydrologie		
Erosion, Ruissellement, Drainage	Ignorés	
Irrigation	0	
Dispersion hydrodynamique	Ignorée	
Sol		
Profondeur	Annexe II	
Nombre et épaisseur des horizons	Annexe IX	
Epaisseur des compartiments :		
De 0 à 30 cm de profondeur	0.1 cm	Carsel *et al*. (1998)
30 cm en bas du profil	5 cm	
Teneurs en carbone organique, argile, sable	Annexe II	LAS-INRA-Arras (62)
* Densités des sols de Châlons & Dijon	1,45	Jamagne (1977)
* Densité du sol Toulouse	1,50	Jamagne (1977)
Albédo mensuel des trois sols	0,25	Guyot (1997)
Emissivité des trois sols	0,97	Guyot (1997)
* Capacité au champ (CAC) à 33 kPa	Annexe IX	Jamagne (1977)
* Point de flétrissement permanent (pFp) à 1500 kPa	Annexe IX	Tessier *et al*. (1999)
Contenu initial en eau des horizons	CAC	Carsel *et al*. (1998)
Simulation de la température dans le profil de sol :		
Température initiale des horizons	20 °C (surface) et 15 °C (horizons inférieurs)	
* Températures moyennes mensuelles en profondeur (Janvier à Décembre)	7 – 8 – 9 – 10 – 11 – 10 – 9 – 8 – 7 – 6 – 6 – 6 °C	

[1] Kd : Coefficient de partage phase solide – phase liquide (L kg^{-1})
[2] k : Constante de dégradation
[3] Dates moyennes similaires pour les trois plates-formes expérimentales (CETIOM)
[4] Enracinement : 60 cm dans les sols de Châlons et Toulouse, 90 cm dans le sol de Dijon
[5] Données fournies par le CETIOM
* Variables testées dans l'étude de sensibilité du modèle

2. Variables testées

Les variables testées pour l'étude de la sensibilité du modèle sont rassemblées dans le tableau 6.2.

Sensibilité du modèle aux variables mesurées

La variation des coefficients d'adsorption Kd et des constantes de dégradation k a été prise égale à ± 10 %, ce qui correspond aux incertitudes généralement observées pour les cinq herbicides (Annexe IX, Tableau 3.4). Nous avons testé deux cas extrêmes, en entrant les valeurs de Kd ou de k minimales ou maximales dans chaque horizon de sol.

Nous avons ensuite testé la réponse du modèle à la variation des constantes de dégradation avec la profondeur en attribuant successivement à chaque horizon une constante de dégradation très faible (Tableau 6.2), c'est-à-dire d'abord pour l'horizon profond uniquement, puis pour les deux horizons les plus profonds, et ainsi de suite… Nous avons ensuite fait varier les facteurs Q10 entre les extrêmes des valeurs obtenues (Tableau 6.2).

Enfin, nous avons étudié la sensibilité du modèle à la profondeur d'enracinement des cultures (Tableau 6.2).

Sensibilité du modèle aux variables estimées

Parmi les variables que nous avons estimées, la capacité au champ (CAC) et le point de flétrissement permanent (pFp) ont été déterminés avec les fonctions de pédo-transfert à partir des caractéristiques pédologiques mesurées des trois sols (Annexes II & IX).

En absence de mesure de la température en profondeur, nous avons testé plusieurs hypothèses en considérant que la température varie moins fortement en profondeur qu'à la surface du sol et que ses variations sont déphasées (White, 1997). La première hypothèse correspond à une température faible pendant toute l'année (5 °C), la seconde à une température relativement élevée (15 °C) et la troisième à une température variable avec une moyenne de 8 °C.

Pour la densité apparente des sols, nous nous avons utilisé les lois de pédo-transfert synthétisées dans le triangle des textures de Jamagne (1967).

Nous avons utilisé une méthode de sensibilité locale, qui consiste à faire varier les paramètres d'entrée un par un, tout en fixant les autres paramètres à leurs valeurs nominales. La sensibilité du modèle sera jugée sur les variables de sortie suivantes : les constantes de

dégradation des herbicides simulées (k_s), les concentrations maximales observées en phase liquide (C_{max}) et la profondeur de ces maxima. Les constantes de dissipation simulées sont obtenues en faisant un ajustement des cinétiques de dissipation simulées avec une cinétique d'ordre 1 (Algorithme Marquardt-Levenberg, Logiciel SigmaPlot).

3. Résultats

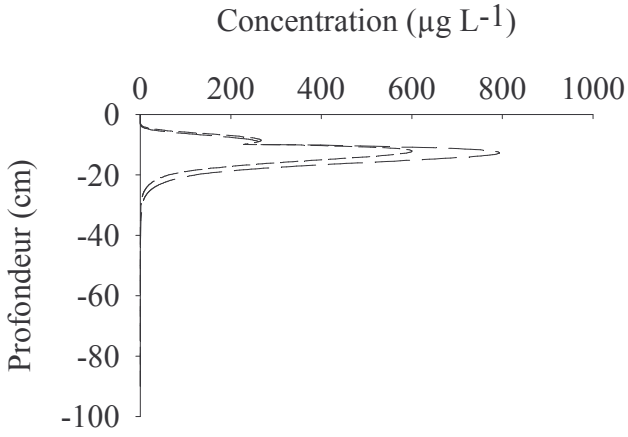
La sensibilité peut s'apprécier visuellement en traçant la réponse des sorties du modèle aux variations des paramètres. Il existe ensuite plusieurs méthodes pour quantifier la sensibilité du modèle aux différentes variables testées (Villeneuve *et al*., 1988 ; Fontaine *et al*., 1992 ; Dubus *et al*., 2003). Dans ce travail, nous utiliserons la méthode de Dubus *et al*. (2003) en calculant le rapport de la variation des entrées et des sorties du modèle *ROV* (Ratio Of Variation) :

$$ROV = \frac{O - O_n}{I - I_n} \times \frac{I_n}{O_n}$$

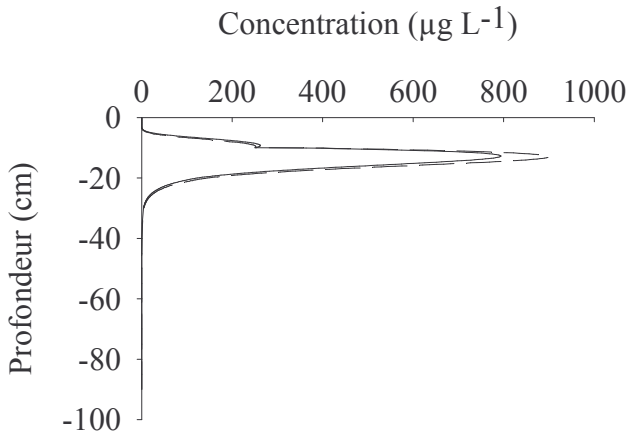
où O est la valeur de la variable mesurée en sortie (constante de dissipation simulée k_s, concentration maximale lixiviée en herbicide C_{max}, profondeur correspondant à C_{max}), I est la valeur du paramètre d'entrée et l'indice n représente la valeur nominale.

Le *ROV* peut être positif ou négatif. Si il est négatif, cela signifie qu'une diminution de la valeur du paramètre d'entrée entraîne une augmentation de la valeur en sortie, et inversement si le *ROV* est positif. Dans l'évaluation de la sensibilité du modèle, c'est la valeur absolue du *ROV* qui est prise en compte pour évaluer le poids d'un paramètre d'entrée sur les sorties (Dubus *et al.,* 2003). Le tableau 6.2 rassemble les valeurs de *ROV* pour les variables testées.

Pour illustrer l'effet des différentes variables d'entrée sur les sorties testées et pour ne pas multiplier le nombre de figures présentées, nous avons choisi de ne montrer les cinétiques de dissipation simulées que dans les cas où une variation est observée. Les profils de concentrations en herbicide sont représentés pour une seule date (quatre mois après l'application d'herbicide), date pour laquelle les différences observées étaient les plus marquées. Les résultats sont rassemblés dans les figures 6.1 à 6.7.



(a) — — — CAC (Jamagne, 1977) et pFp (Tessier *et al.*, 1999)
– – – – – – CAC et pFp (Rawls *et al.*, 1982)



(b) ———— PE = 1 cm
— — — PE = 15 cm

Figure 6.1 : Sensibilité de PRZM (a) au mode de calcul de la CAC et du pFp et (b) à la profondeur d'extraction de l'évaporation PE (b) : Variations des concentrations en métazachlore dans le profil de sol.

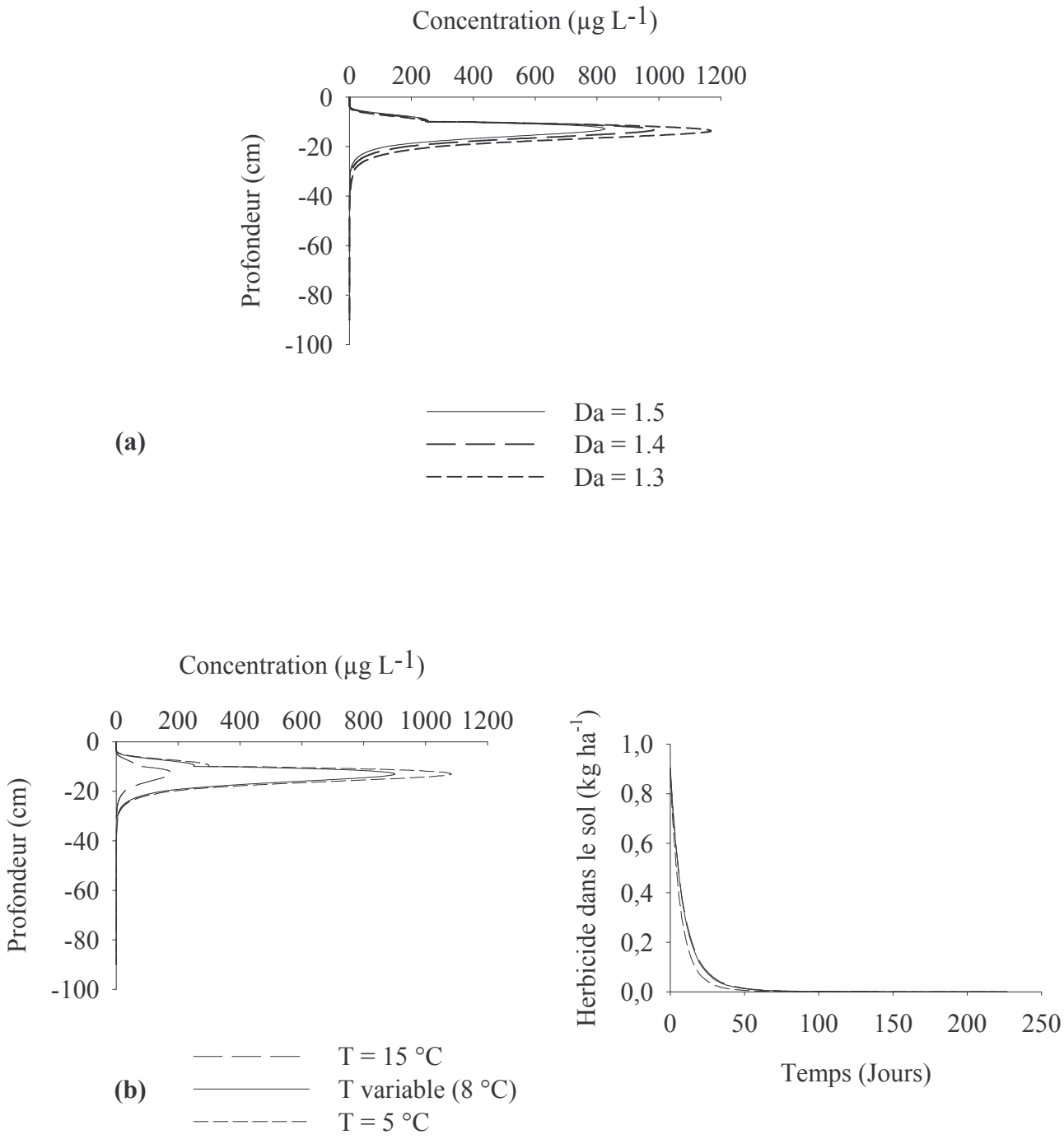
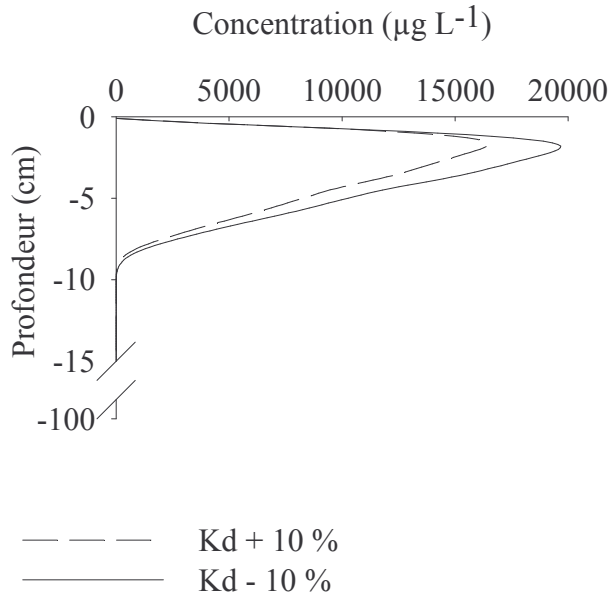


Figure 6.2 : Sensibilité de PRZM (a) aux valeurs de la densité apparente des sols et (b) à la température moyenne en profondeur : Variations des concentrations en métazachlore dans le profil de sol et des cinétiques de dissipation.

Trifluraline



Métazachlore

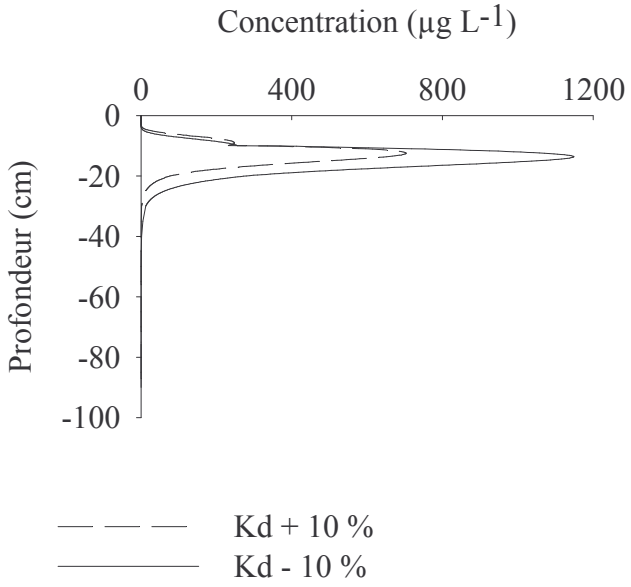
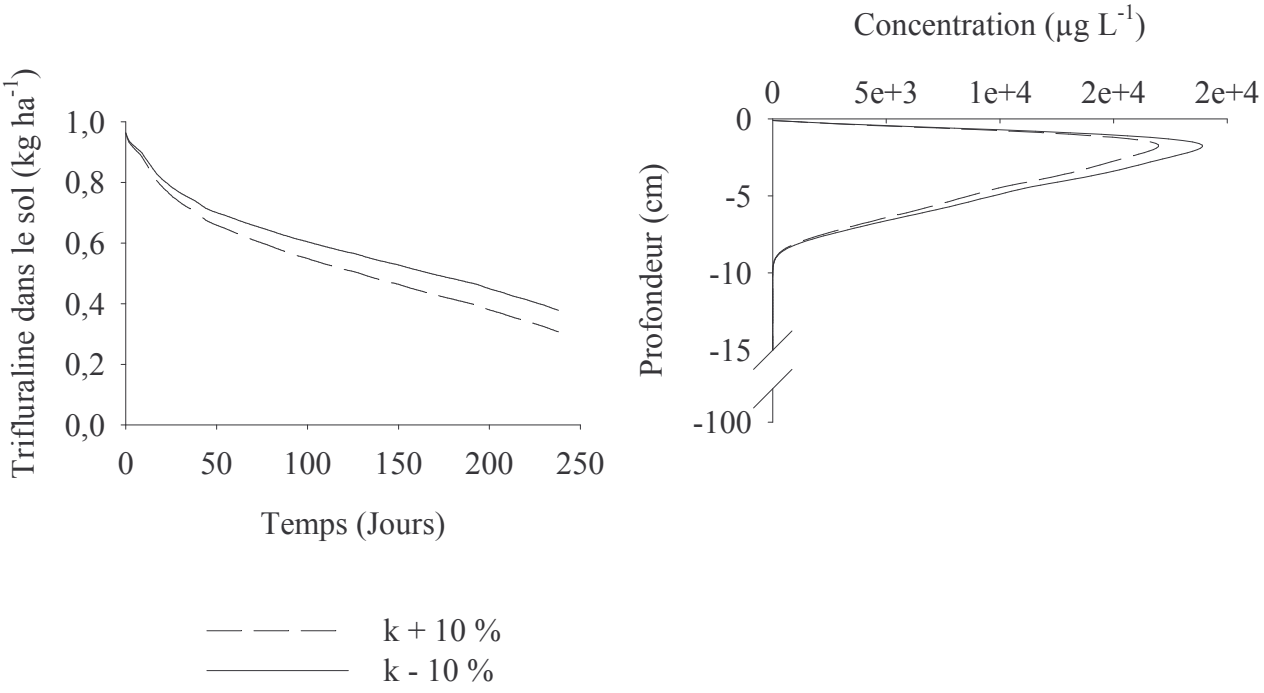


Figure 6.3 : Sensibilité de PRZM à la variation des Kd des herbicides : Variations des concentrations dans le profil de sol de la trifluraline et du métazachlore.

Trifluraline



Métazachlore

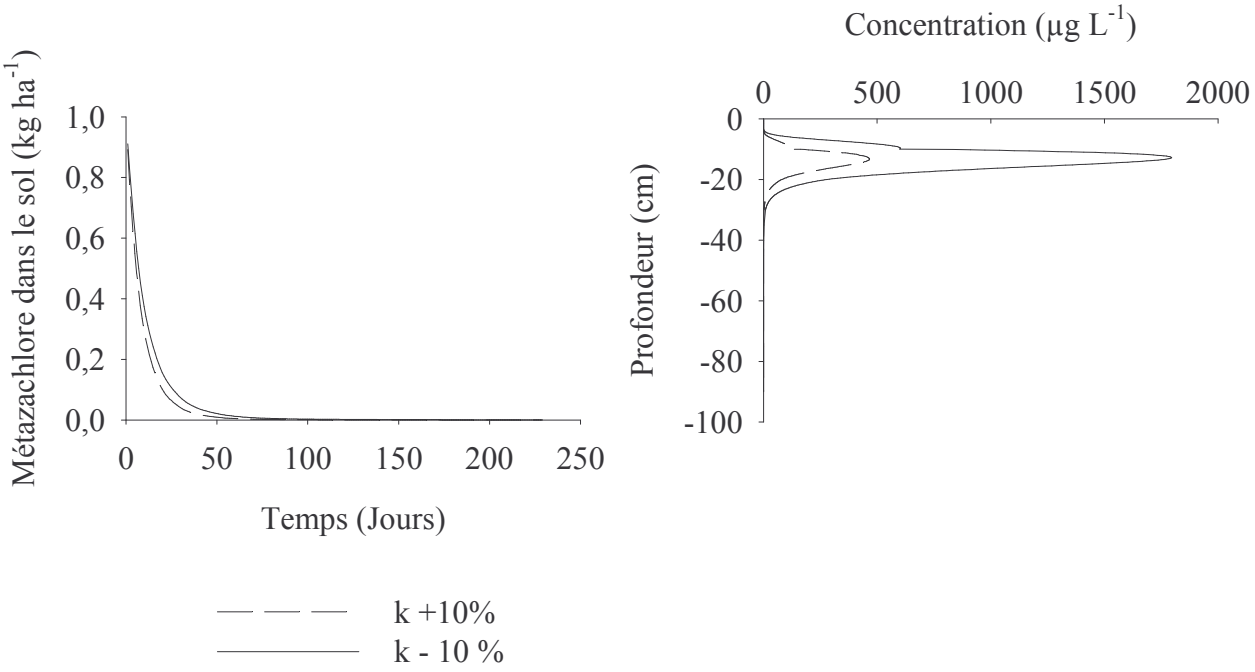


Figure 6.4 : Sensibilité de PRZM à la variation des constantes de dégradation des herbicides : Variations des cinétiques de dissipation et des concentrations dans le profil de sol de la trifluraline et du métazachlore.

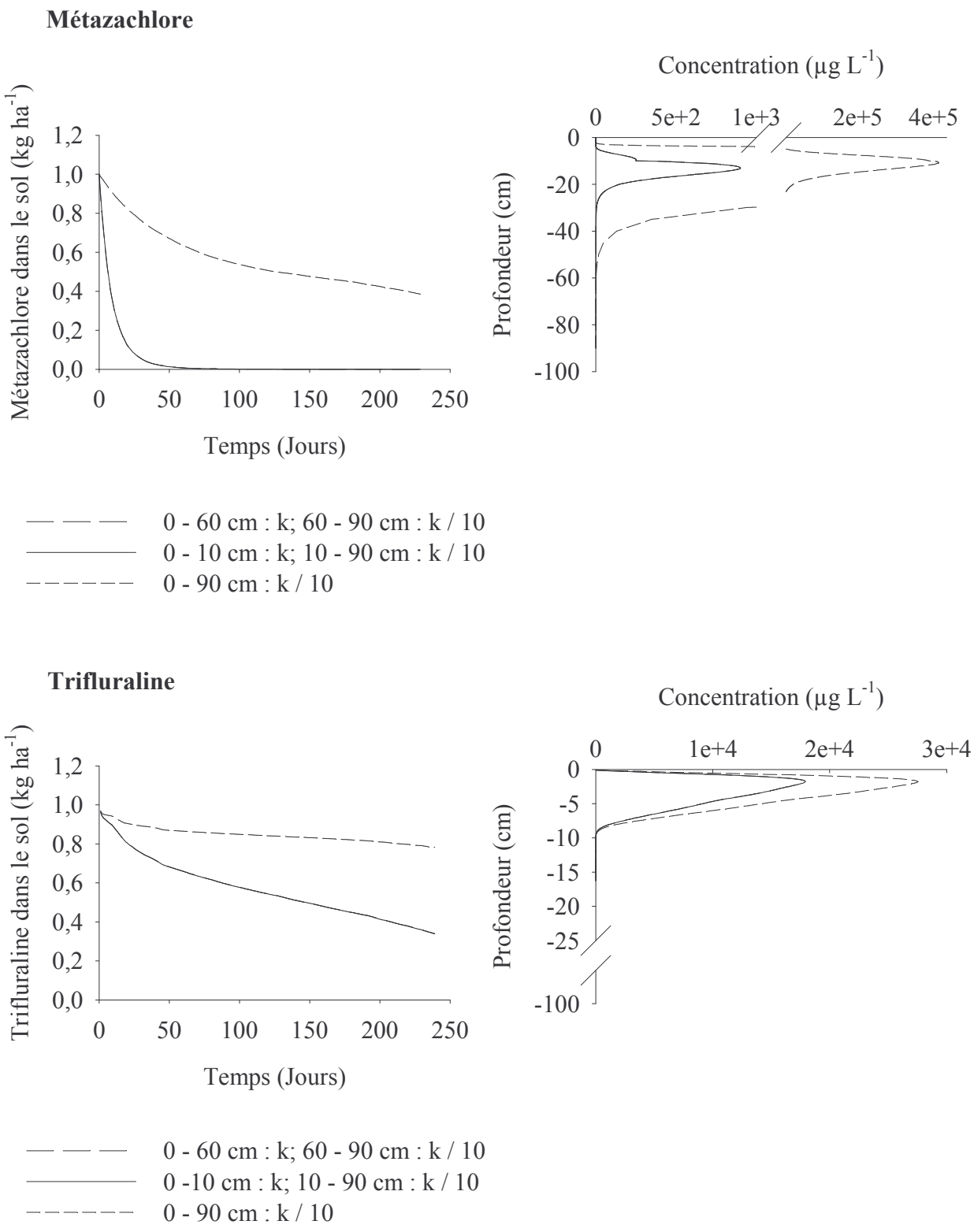


Figure 6.5 : Sensibilité de PRZM à la variation de la constante de dégradation des herbicides en fonction de la profondeur : Cinétiques de dissipation et concentrations dans le profil de sol du métazachlore et de la trifluraline.

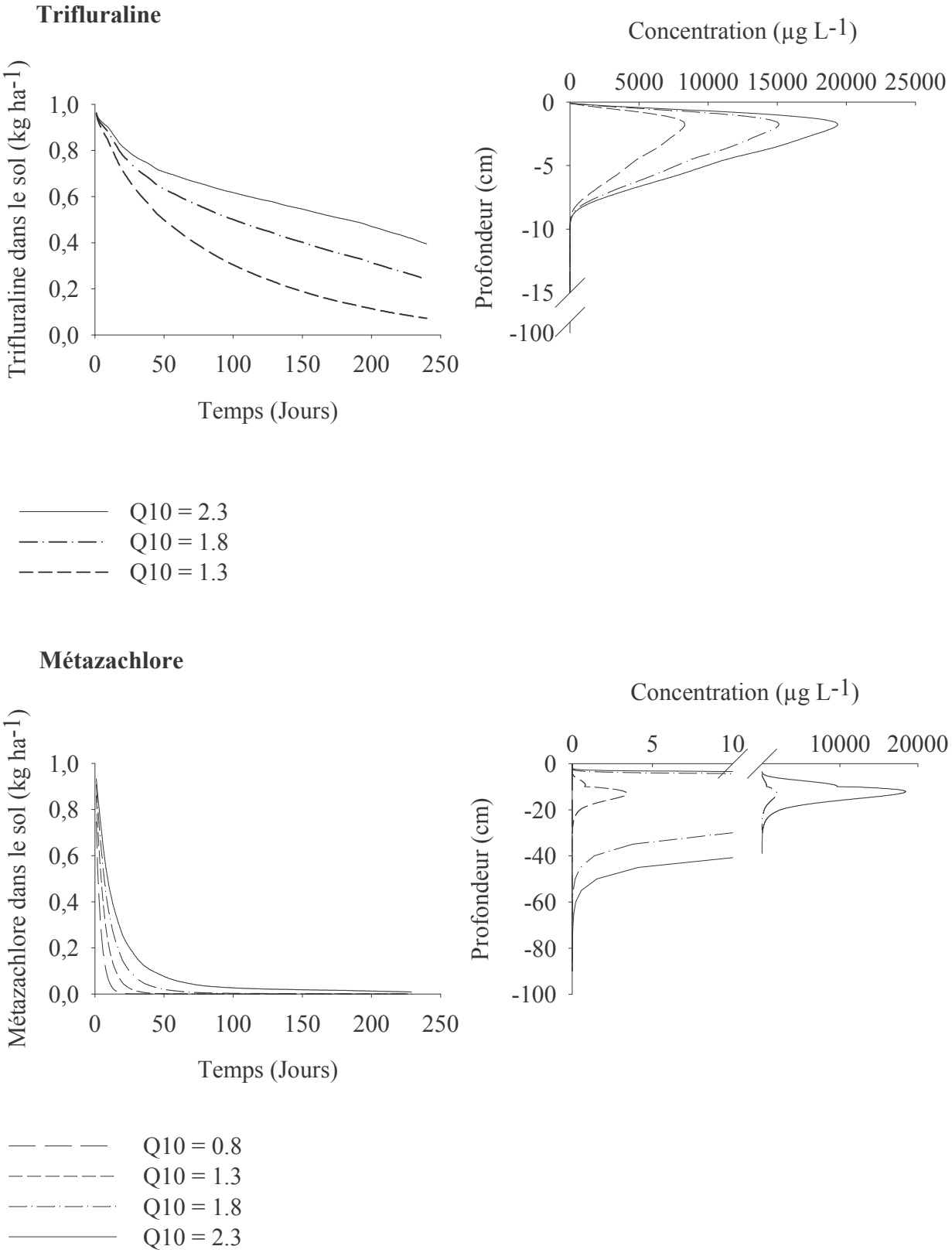


Figure 6.6 : Sensibilité de PRZM à la variation du facteur Q10 : Cinétiques de dissipation et concentrations dans le profil de sol de la trifluraline et du métazachlore.

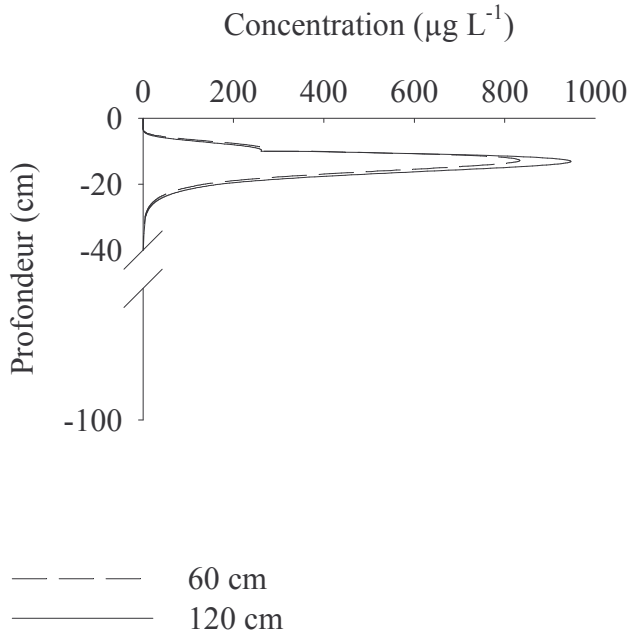


Figure 6.7 : Sensibilité de PRZM à la profondeur d'enracinement de la culture : Variations des concentrations en métazachlore dans le profil de sol.

3.1. Paramètres hydrauliques

Choix d'une méthode d'estimation pour la CAC et le pFp

Les variations de la concentration en métazachlore dans le profil de sol en fonction de la méthode d'estimation de ces paramètres sont représentées sur la figure 6.1a. Les valeurs des concentrations maximales dépendent de la méthode choisie (Tableau 6.2), mais pas la vitesse de dissipation, ce qui correspond aux observations de Baer (1996).

La fonction de pédo-transfert de Rawls *et al*. (1982) nécessite, entre autres, la connaissance de la densité apparente des sols que nous avons estimée à partir du triangle des textures de Jamagne (1977). Ceci introduit une imprécision supplémentaire dans l'estimation de la CAC et du pFp. D'autre part, cette méthode conduit à des concentrations plus faibles que celles de la méthode proposée par Tessier *et al*. (1999).

Pour la suite de ce travail, nous avons donc choisi d'estimer la CAC et le pFp à partir des fonctions de pédo-transfert de Jamagne (1977) et de Tessier *et al*. (1999).

Profondeur d'évaporation

La sensibilité du modèle à la variation de la profondeur d'extraction de l'évaporation est représentée sur la figure 6.1b. La dissipation du métazachlore ne dépend pas de cette variable (Tableau 6.2) et la variation de la concentration maximale est peu élevée (Tableau 6.2). Ce paramètre ne jouant pas un rôle important sur les résultats obtenus en sortie du modèle, nous ferons l'hypothèse d'une profondeur d'évaporation égale à 15 cm, ce qui correspond à la valeur moyenne recommandée par Carsel *et al*. (1998).

3.2. Sol

Densité apparente

La figure 6.2 montre la variation de la concentration en métazachlore dans le profil en fonction de la densité apparente du sol. Cette variable a peu d'influence sur la dissipation du métazachlore, mais entraîne une modification de la concentration maximale (Tableau 6.2). Ce résultat justifie l'emploi de la méthode approximative utilisée pour estimer la densité des trois sols à partir de la texture (Jamagne, 1977).

Tableau 6.2 : Valeurs nominales, intervalles de variations et valeurs des *ROV* des paramètres retenus dans l'analyse. Les valeurs *ROV* sont données par rapport à trois variables de sorties : la constante de dissipation k_s, la concentration maximale C_{max} dans le profil et la profondeur correspondant à cette concentration.

Paramètre	**Intervalle de variation**	***ROV***		
		k_s (Jour^{-1})	**C_{max} (µg L^{-1})**	**Profondeur (cm)**
Hydrologie				
CAC & pFp	CAC = Jamagne (1977) & pFp = Tessier *et al*. (1999)	*	*	*
	CAC & PFP = Rawls (1982)	0**	-0,40**	-0,09**
Profondeur d'évaporation	1 cm – 15* cm	0	0,12	0,04
Sol				
Densité apparente	1.30 – 1.50*	0	-2,20	-0,46
T en profondeur	5 °C	0,31	-7,56	-0,03
	15 °C	*	*	*
	Variable (8 °C en moyenne)	0	-6,03	-0,02
Herbicide	Annexe IX, Chapitres 2 & 3			
Métazachlore :				
Kd	Kd ± 10 %***	0	-3,69	-0,56
k	k ± 10 %***	1,16	-15,6	0,20
k	k et k / 10 en profondeur	0	0	0
Q10	0,8 – 2,3*	-5,85	>>	0,52
Trifluraline :				
Kd	Kd ± 10 %***	0	-1,06	-0,32
k	k ± 10 %***	0,95	-0,57	0
k	k et k / 10 en profondeur	0	0	0
Q10	1,3 – 2,3*	-5,46	-1,31	0
Culture				
Enracinement	60 cm – 120* cm	0	0,23	0,04

* Valeur nominale

** ROV estimé par rapport à la différence CAC-pFp

*** Valeur nominale + 10 %

Température moyenne en profondeur

La dissipation du métazachlore et surtout ses concentrations dans le profil de sol sont sensibles à la variation de température en profondeur (Figure 6.2b, Tableau 6.2). Les résultats sont peu différents lorsque la température est uniforme à 15 °C ou variable autour de 8 °C, en revanche, la variation est importante lorsque la température est égale à 5 °C.

Pour la suite, nous avons donc choisi d'utiliser une série de températures variables avec une moyenne de 8 °C, qui se situe dans un cas intermédiaire.

3.3. Herbicide

Coefficients d'adsorption

Pour les deux herbicides, la variation du Kd n'entraîne pas de modification de la dissipation (Tableau 6.2). En revanche, la concentration maximale lixiviée augmente lorsque le Kd diminue (Figure 6.3), d'autant plus que l'adsorption de l'herbicide est faible (métazachlore). Ce résultat montre que la valeur du Kd doit donc être d'autant plus précise que sa valeur initiale est faible, et permet d'avoir une estimation de l'incertitude sur les concentrations simulées (Tableau 6.2).

Constante de dégradation

La sensibilité du modèle aux variations des constantes de dégradation des herbicides est illustrée sur les figures 6.4 et 6.5. Le modèle est particulièrement sensible à la valeur de la constante de dégradation des pesticides, ce qui correspond aux résultats de Fontaine *et al*. (1992) et de Dubus *et al.* (2003). En particulier, plus la constante de dégradation est élevée (cas du métazachlore), plus il faut la connaître avec précision. D'autre part, la constante de dégradation de l'horizon de surface conditionne entièrement la dissipation du pesticide ainsi que son profil de concentrations dans le sol (Figure 6.5). En effet, la variation des constantes de dégradation dans les horizons plus profonds ne modifie ni la dissipation des herbicides, ni leur lixiviation. Ce résultat valide notre hypothèse qui était de ne déterminer la dégradation des pesticides que dans l'horizon de surface au laboratoire et d'utiliser la valeur obtenue pour tous les horizons.

Facteur Q10

La figure 6.6 illustre l'effet du facteur Q10 sur la dissipation de la trifluraline et du métazachlore, ainsi que sur leur lixiviation. Dans tous les cas, le modèle est très sensible à la valeur du facteur Q10 ce qui correspond aux résultats de Dubus *et al*. (2003). Ce résultat démontre l'importance de mesurer les facteurs Q10 de chacun herbicides dans les trois sols (Chapitre 3).

3.4. Culture

Enracinement

La profondeur maximale d'enracinement n'apparaît pas comme un facteur déterminant de la dissipation ou des quantités d'herbicide lixivié (Figure 6.7, Tableau 6.2). Les valeurs indiquées dans le tableau 6.1 sont directement utilisables.

En résumé, l'ensemble des résultats obtenus permet d'établir un classement des paramètres auxquels le modèle est le plus sensible. Les cinétiques de dissipation des herbicides sont sensibles à la variation du facteur Q10, suivie de la constante de dégradation et de la température moyenne en profondeur.

La lixiviation des herbicides est principalement sensible aux variations du facteur Q10, suivi dans l'ordre d'importance décroissant, de la constante de dégradation et de la température moyenne en profondeur, du coefficient d'adsorption, de la densité apparente, de la CAC et du pFp, de la profondeur d'extraction de l'évaporation et de l'enracinement de la culture. Ces résultats sont en accord avec ceux qui existent dans la littérature (Villeneuve *et al*., 1988 ; Fontaine *et al*., 1992 ; Dubus *et al*., 1999 ; Dubus *et al*., 2003), et confirment que les variables que nous avons mesurées (Q10, k, Kd) sont celles auxquelles le modèle est effectivement le plus sensible.

III. Test et calage du modèle PRZM

Après avoir paramétré le modèle à partir de diverses sources d'informations (données du laboratoire, fonctions de pédo-transfert, littérature) et vérifié que le modèle était peu sensible aux paramètres connus avec peu de précision, cette partie étudie la capacité du modèle à reproduire les situations observées en plein champ. Cette étape est essentielle pour

estimer l'intervalle de confiance qui pourra être assigné aux prévisions du modèle dans les scénarios simulés ultérieurement (Carsel *et al*., 1985 ; Dubus *et al*., 2002).

1. Test du modèle PRZM

Le test est basé sur la comparaison entre les données observées lors de l'expérience 2003-2004 à Dijon et les sorties simulées par le modèle. Les écarts sont analysés d'un point de vue qualitatif, pour identifier les processus qui pourraient les expliquer, et quantitatif pour approcher l'erreur de prédiction du modèle.

1.1. Estimation de la capacité prédictive du modèle

L'estimation de l'erreur du modèle est en général basée sur les différents moments statistiques de la série des écarts (résidus) entre variables observées et simulées. Il existe plusieurs critères construits sur ces moments, dont l'écart moyen et l'écart type RMSE (Root Mean Square Error) (Pennell *et al*., 1990 ; Armstrong *et al*., 1996 ; Walker *et al.,* 1996 ; Trevisan *et al*., 2000 ; Dubus *et al.,* 2002). Nous avons utilisé ici l'écart moyen *E,* calculé de la façon suivante :

$$E = \frac{O_s - O_o}{O_o}$$

où $O_{s/o}$ représente la valeur de la sortie simulée (*s*) ou observée (*o*). Les données de sortie retenues sont : les constantes de dégradation des herbicides déterminées à partir des cinétiques de dissipation, les quantités d'AMPA sept mois après l'application puisque nous ne pouvons pas déterminer sa constante de dissipation (le modèle compartimental élaboré dans le chapitre 3 pour déterminer les constantes de dégradation des métabolites ne peut être utilisé pour les conditions de plein champ en absence de données sur la minéralisation et la quantité de résidus non extractibles), enfin les concentrations maximales en herbicides ou AMPA dans le profil de sol. Pour simplifier, nous avons donc choisi de ne pas considérer de variables temporelles dans la comparaison, en résumant les cinétiques observées pour les résidus d'herbicides à des paramètres statistiques (constantes de dégradation).

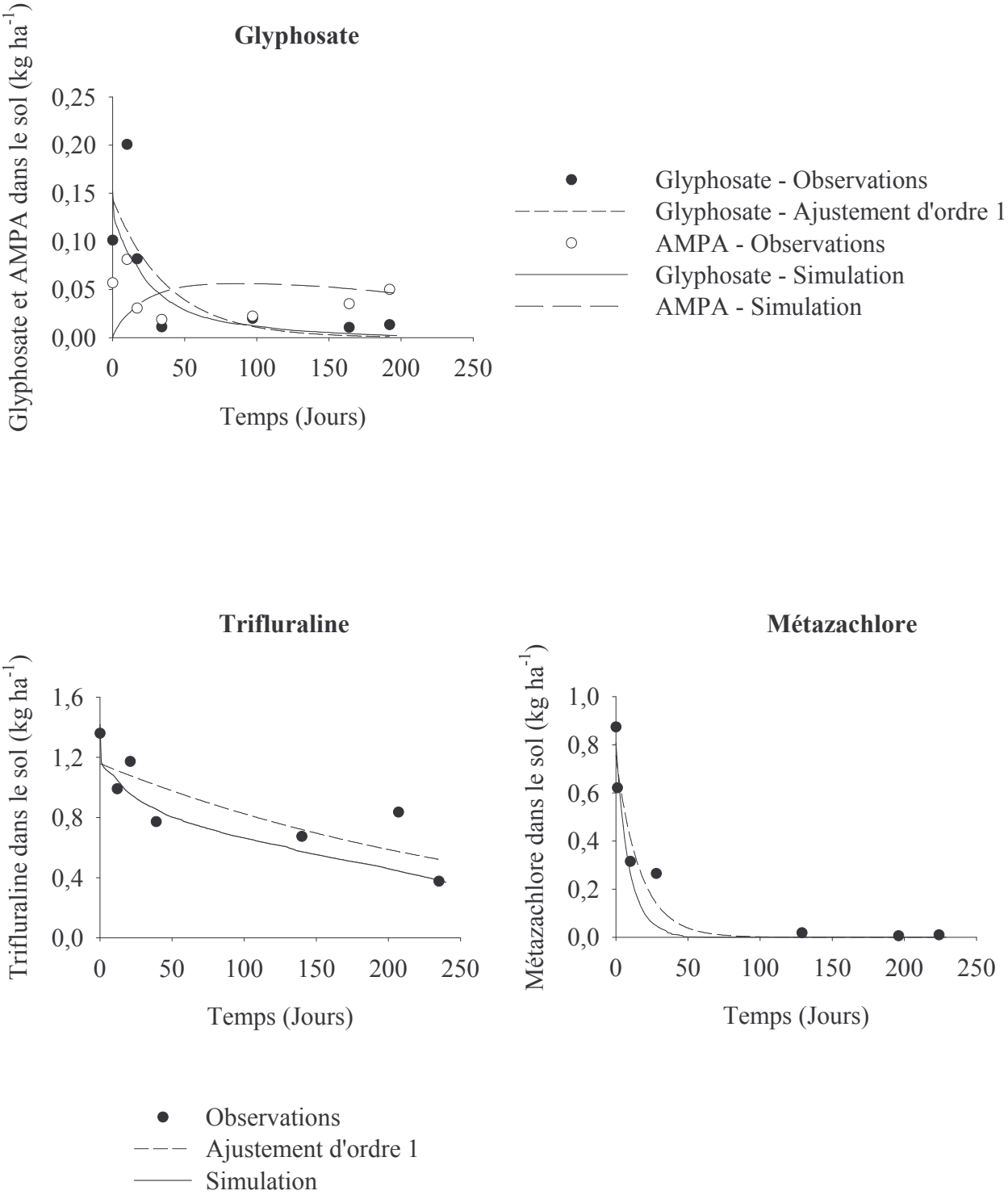


Figure 6.8 : Comparaison entre les cinétiques de dissipation observées et simulées avec PRZM du glyphosate, de la trifluraline et du métazachlore, cas du sol de Dijon dans l'horizon de surface 0-5 cm.

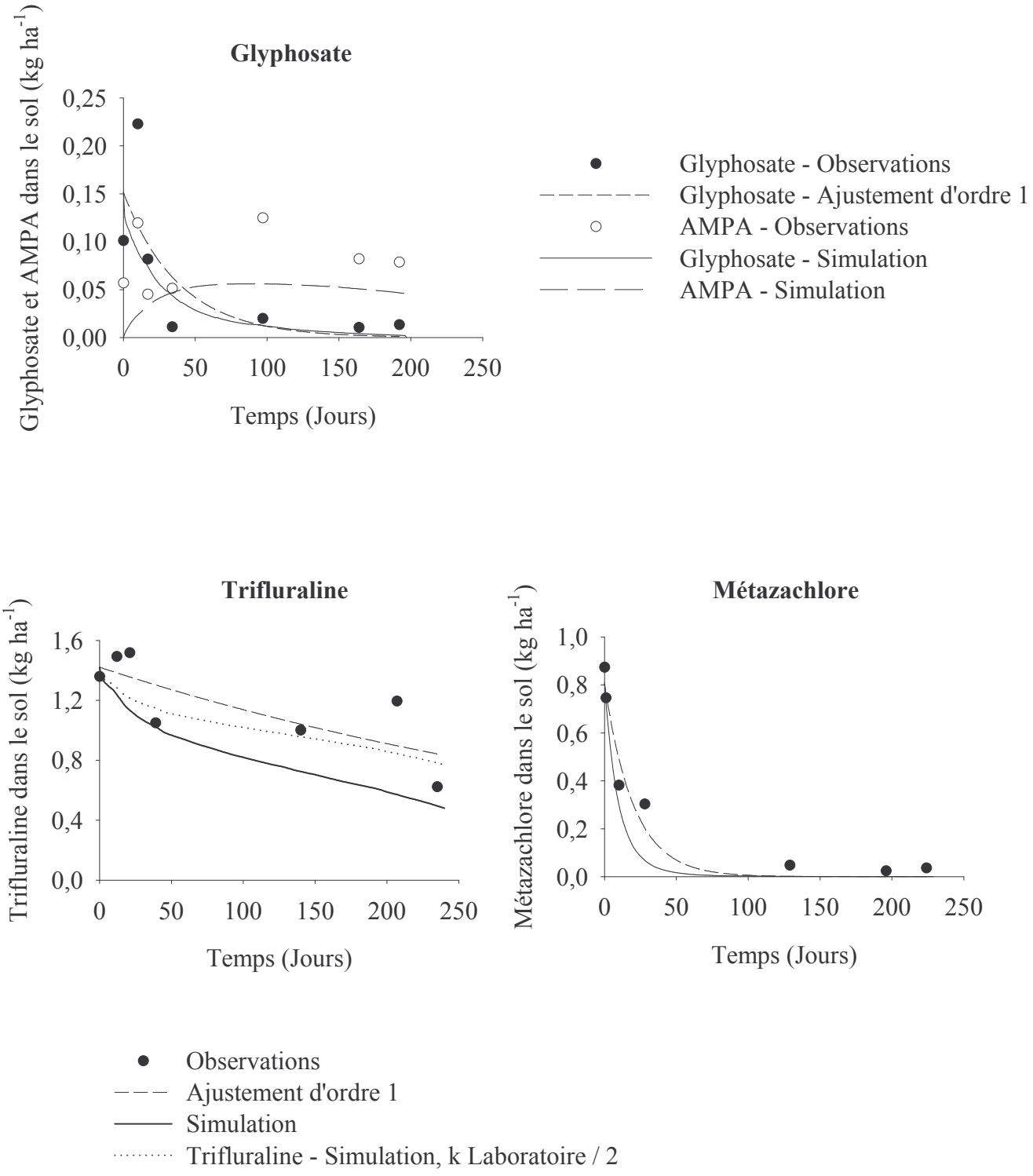


Figure 6.9 : Comparaisons entre les cinétiques de dissipation observées et simulées avec PRZM du glyphosate, de la trifluraline et du métazachlore, cas du sol de Dijon dans la totalité du profil 0-90 cm.

1.2. Cinétiques de dissipation

Les figures 6.8 et 6.9 représentent les cinétiques de dissipation observées en conditions de plein champ du glyphosate, du métazachlore et de la trifluraline dans le sol de Dijon et les cinétiques de dissipation simulées avec PRZM. Les ajustements d'ordre 1 avec lesquels ont été estimées les durées de demi-vie de dissipation des herbicides en conditions de plein champ sont aussi représentés.

D'une manière générale, PRZM surestime la dissipation des herbicides lorsque les résultats obtenus au laboratoire sont utilisés (Figures 6.8 & 6.9), ce qui correspond aux observations de Garatt *et al*. (2002). Le modèle sous-estime aussi la formation de l'AMPA, en particulier lorsque l'on considère la totalité du profil de sol (Tableau 6.3). Les différences observées entre simulations et observations peuvent être dues à une mauvaise description des phénomènes, ou à des valeurs non pertinentes pour les paramètres d'entrée (Baer, 1996). Concernant les paramètres, nous avons montré dans le paragraphe précédent que les cinétiques de dissipation simulées sont surtout sensibles à la valeur des constantes de dégradation des herbicides et au facteur Q10. Or ces paramètres ont été mesurés au laboratoire, dans des conditions où les herbicides sont plus accessibles à la microflore dégradante qu'en plein champ (ces résultats ont été discutés dans le chapitre 4).

Tableau 6.3 : Ecarts moyens *E* entre les constantes de dissipation observées et simulées pour le glyphosate, la trifluraline, le métazachlore et les quantités d'AMPA sept mois après l'application

Herbicide	Horizon (cm)	Ecart moyen E
Glyphosate	0-5	0,06
	0-90	0,07
AMPA	0-5	- 0,09
	0-90	- 0,41
Trifluraline	0-5	0,71
	0-90	1,13
Métazachlore	0-5	0,29
	0-90	0,77

1.3. Profils de distribution

La prévision des flux et concentrations en fonction du temps est un test plus rigoureux des performances du modèle que les prévisions à une date donnée (Jones, 1988), c'est pourquoi nous avons choisi de comparer les simulations et les observations de la distribution dans les profils de sol des herbicides à plusieurs dates (un mois, quatre ou cinq mois et sept ou huit mois après l'application d'herbicide).

Les figures 6.10 à 6.13 représentent les distributions des herbicides et de l'AMPA dans le profil de sol pour les constantes de dégradation obtenues au laboratoire. Le tableau 6.4 rassemble les valeurs de l'écart moyen *E* calculé pour les différentes concentrations et les différents pas de temps.

Tableau 6.4 : Ecarts moyens *E* entre les concentrations maximales observées et simulées pour le glyphosate, la trifluraline, le métazachlore et l'AMPA

Herbicide	Nombre de mois après l'application	Ecart moyen E
Glyphosate	1	0,07
	4	0,21
	7	0,63
AMPA	1	0,14
	4	4,46
	7	0,90
Trifluraline	1	0,23
	5	0,18
	8	0,06
Métazachlore	1	0,19
	5	>>*
	8	>>

* >> Les concentrations en métazachlore simulées sont égales à 0

La description avec les constantes obtenues au laboratoire est correcte pour le glyphosate sauf à la dernière date (sept mois après l'application) à laquelle PRZM sous-estime les concentrations résiduelles (Figure 6.10 & Tableau 6.4). Cependant, les concentrations sont alors très faibles et proches de la limite de quantification.

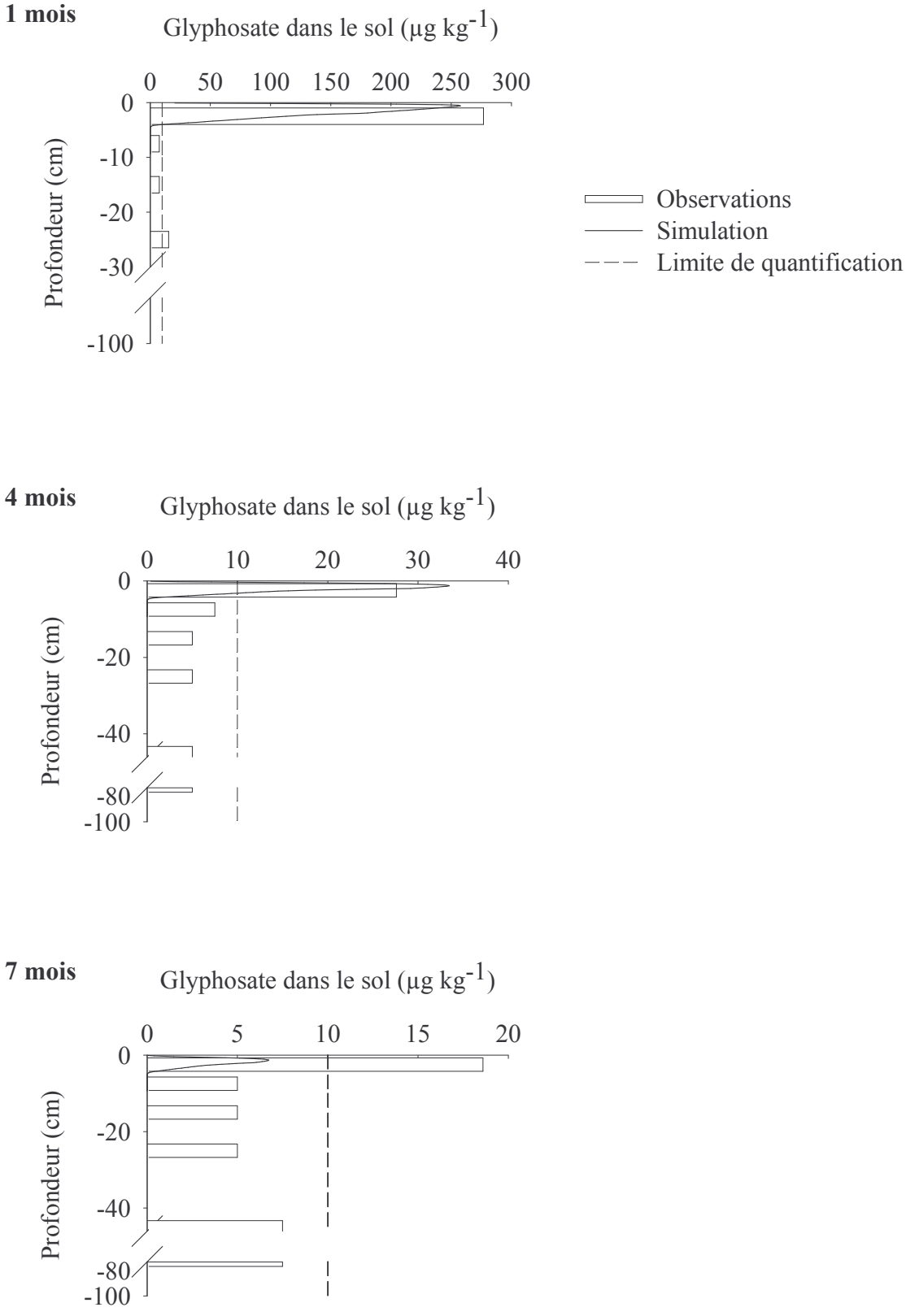
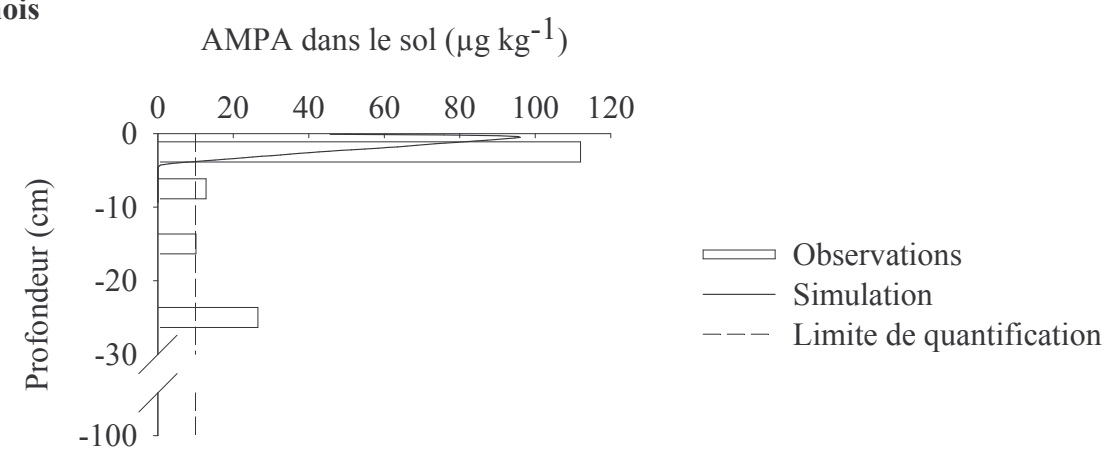
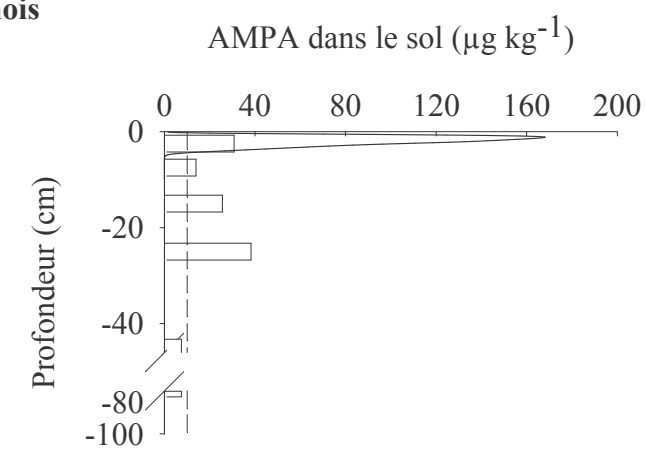


Figure 6.10 : Comparaison entre les profils de distribution du glyphosate dans le sol de Dijon observés et simulés 1mois, 4 mois et 7 mois après l'application.

1 mois



4 mois



7 mois

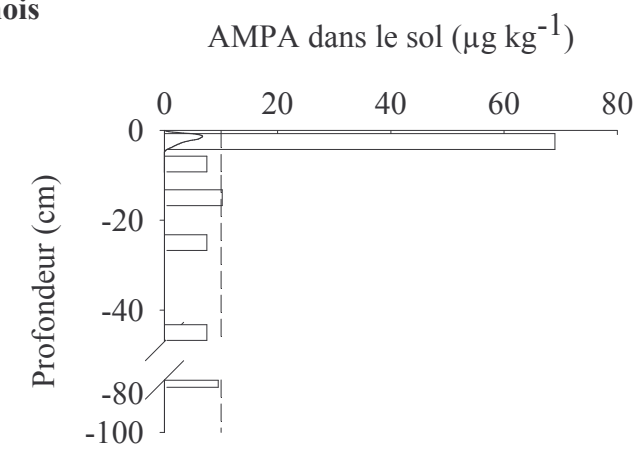


Figure 6.11 : Comparaison entre les profils de distribution de l'AMPA dans le sol de Dijon observés et simulés 1mois, 4 mois et 7 mois après l'application.

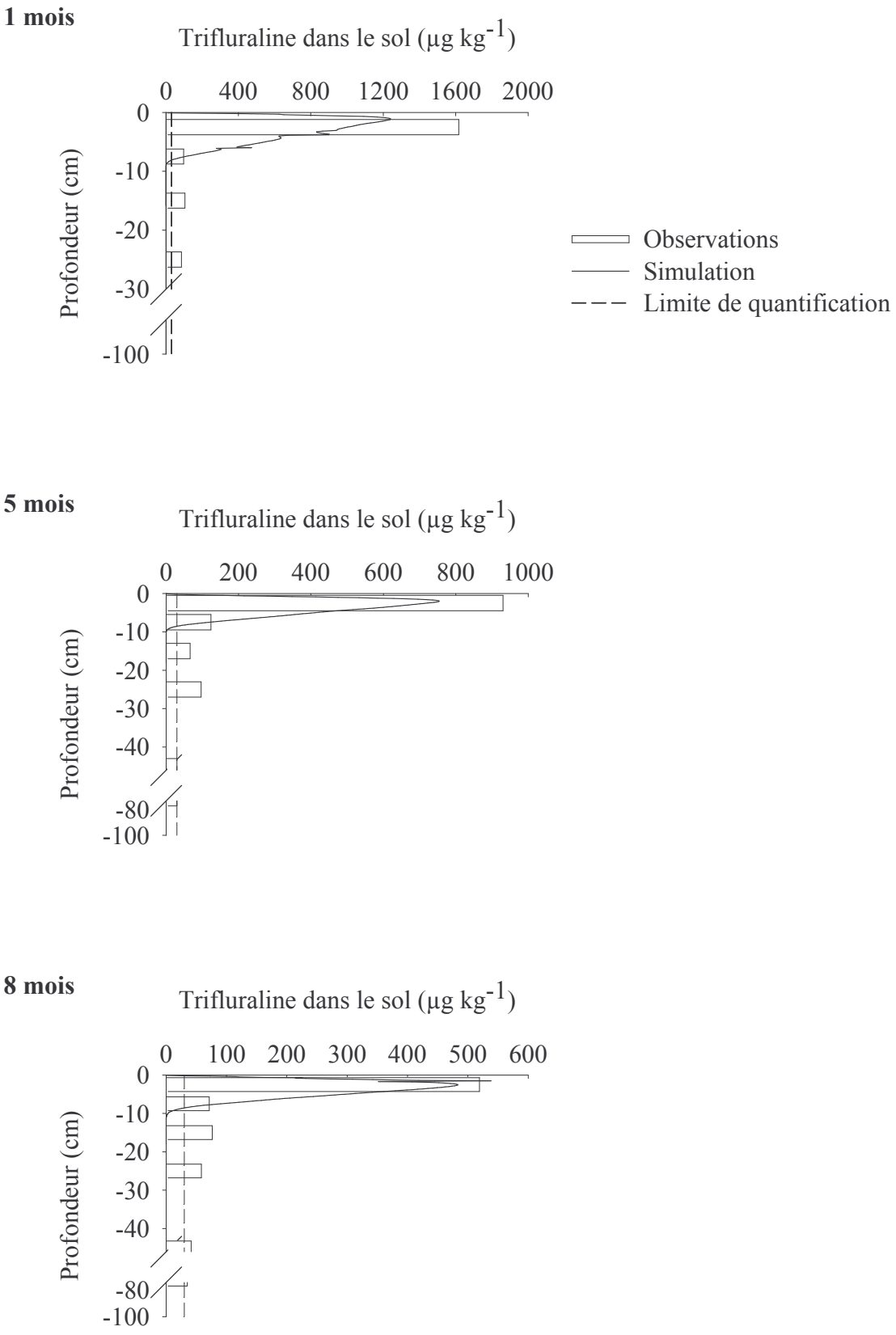


Figure 6.12 : Comparaison entre les profils de distribution de la trifluraline dans le sol observés et simulés 1 mois, 5 mois et 8 mois après l'application.

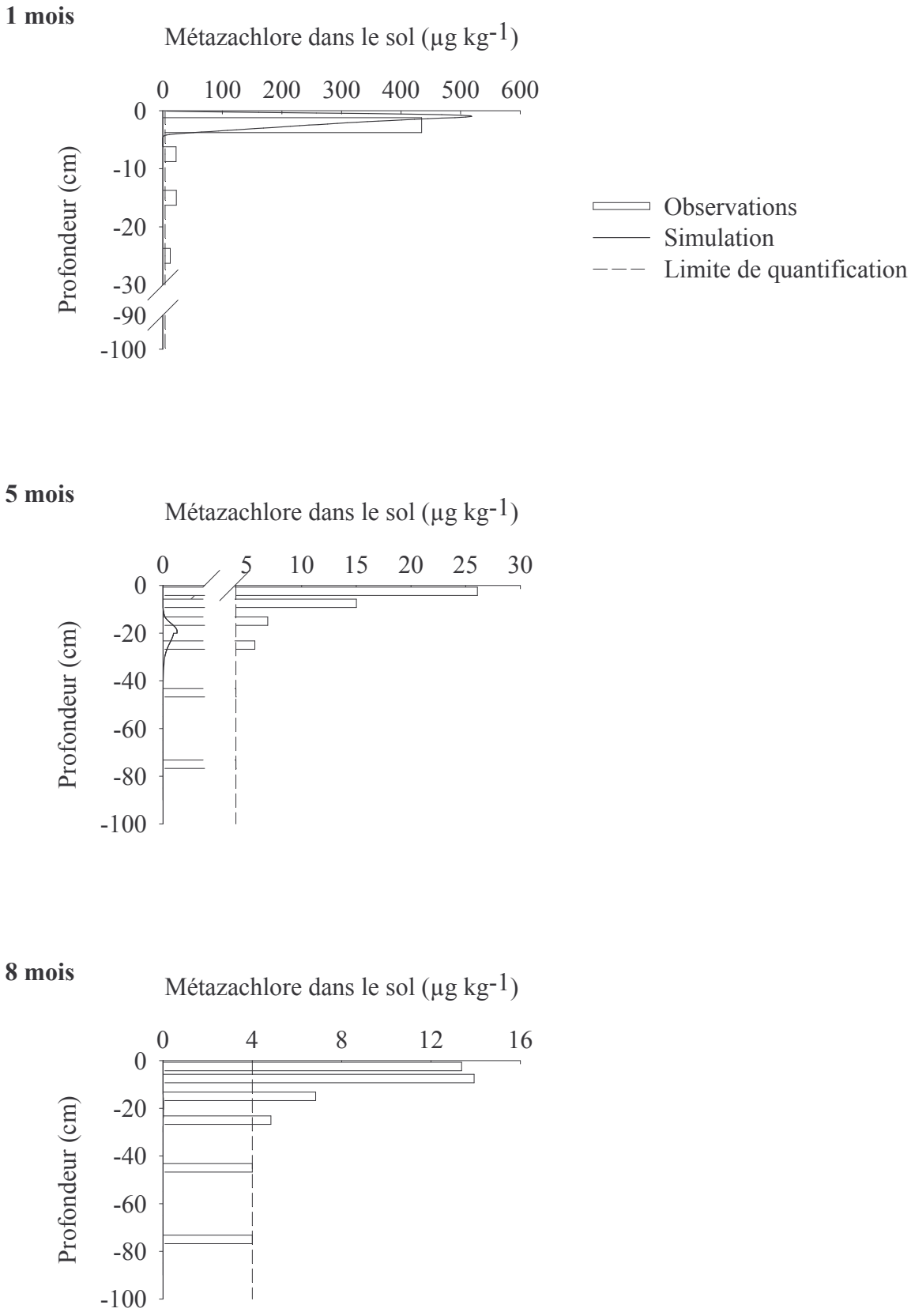


Figure 6.13 : Comparaison entre les profils de distribution du métazachlore dans le sol observés et simulés 1 mois, 5 mois et 8 mois après l'application.

Pour l'AMPA, le modèle décrit bien les concentrations en surface un mois après l'application, mais ne décrit pas les concentrations observées en profondeur probablement à cause de la trop forte rétention de cette molécule dans le sol. A quatre mois, le modèle surestime la quantité d'AMPA, puis la sous-estime après sept mois (Figure 6.11, Tableau 6.4).

Dans le cas de la trifluraline, le modèle sous-estime systématiquement les concentrations dans l'horizon de surface, ce qui correspond à la surestimation de la dissipation déjà notée. De plus, PRZM décrit mal la migration de la trifluraline en-dessous de la profondeur d'incorporation. La présence de la trifluraline dans les horizons inférieurs du sol malgré sa forte adsorption (Chapitre 2) peut s'expliquer par des transports préférentiels (Chapitre 4) qui ne sont pas pris en compte dans PRZM (Bergström *et al*., 1994 ; Carsel *et al*., 1998).

Dans le cas du métazachlore, le modèle ne restitue pas la migration de cet herbicide dans le profil et il sous-estime les concentrations dans le profil cinq mois après l'application et au-delà (Figure 6.13).

En résumé, l'ensemble des résultats obtenus dans cette phase de test du modèle montre que PRZM permet de décrire correctement la dissipation de la trifluraline et du métazachlore, en revanche, il surestime la dissipation du glyphosate et la formation de l'AMPA. La répartition du glyphosate dans le profil de sol est correctement décrite pendant les premiers mois qui suivent l'application, celle de la trifluraline et celle du métazachlore sont sous-estimées pour toute la durée de l'expérience. Cependant, les données obtenues au laboratoire permettent de paramétrer le modèle de façon acceptable, ce qui justifie l'hypothèse de départ d'acquérir au laboratoire les données sur le comportement des herbicides. Dans la suite de notre travail, l'objectif est de simuler les flux en herbicides pendant plusieurs années pour différentes cultures et différentes modalités de désherbage. Les résultats qui seront obtenus seront ensuite agrégés pour évaluer l'ensemble des pratiques culturales pendant plusieurs années. Dans cette perspective, il apparaît nécessaire de procéder à un calage du modèle.

2. Calage du modèle

Dans la phase de calage d'un modèle, si l'on ajuste plus de deux ou trois paramètres, la signification des résultats obtenus devient difficile à cerner (ECRIN, 2002). Il est donc préférable de n'ajuster que les paramètres auxquels sont attachés des incertitudes importantes

ou qui ont une grande influence sur le modèle (Dubus *et al*., 2002). En nous référant aux résultats obtenus lors de l'étude de sensibilité du modèle, nous avons choisi de ne caler PRZM que par rapport à la constante de dégradation des herbicides. En effet, comme nous l'avons indiqué précédemment, la majeure partie des autres paramètres d'entrée sont spécifiques aux sites et aux cultures et l'incertitude peut être considérée faible.

Glyphosate

Dans le cas du glyphosate, les durées de demi-vie de dissipation obtenues au laboratoire (< 1 jour, cf Chapitre 3) et en conditions de plein champ (26,5 jours, cf Chapitre 4) sont très faibles mesurées sur une échelle annuelle (échelle de temps que nous utiliserons dans la suite de ce travail) et les quantités de glyphosate résiduelles deviennent très rapidement négligeables. C'est pourquoi, il paraît plus important que la formation et la dissipation de l'AMPA soient correctement décrites par le modèle. Ce métabolite est plus persistant que le glyphosate (Chapitre 3) et susceptible de s'accumuler dans les sols après plusieurs applications de glyphosate. La figure 6.14 montre les résultats obtenus après calage du modèle : la dissipation du glyphosate est alors nettement surestimée, en revanche, la formation et la dissipation de l'AMPA sont correctement décrites. Pour parvenir à ce résultat, nous avons modifié la vitesse de formation de l'AMPA à partir du glyphosate qui était initialement posée égale à la constante de dégradation du glyphosate (Tableau 6.1) et que nous avons ici posée égale à 1 jour^{-1}. Le modèle sous-estime alors fortement les concentrations en glyphosate dans le profil de sol (Figure 6.15). En revanche, il surestime les concentrations en AMPA, en partie parce qu'il ne peut simuler sa mobilité dans le profil (Figure 6.16).

Trifluraline

Les coefficients d'adsorption de la trifluraline sont élevés (Chapitre 2) et le modèle ne peut pas décrire sa migration dans le profil de sol. Nous avons donc choisi de nous focaliser sur la description des cinétiques de dissipation. Les tests ont montré qu'en prenant une constante de dégradation égale à la moitié de celle qui a été obtenue au laboratoire à 28 °C et qui correspond à celle que nous avons obtenue à 18 °C (Chapitre 3), les cinétiques de dissipation simulées correspondent mieux aux cinétiques observées (Figure 6.17). Les concentrations restantes dans le profil de sol sont en revanche surestimées. Nous utiliserons cependant cette correction dans la suite de ce travail.

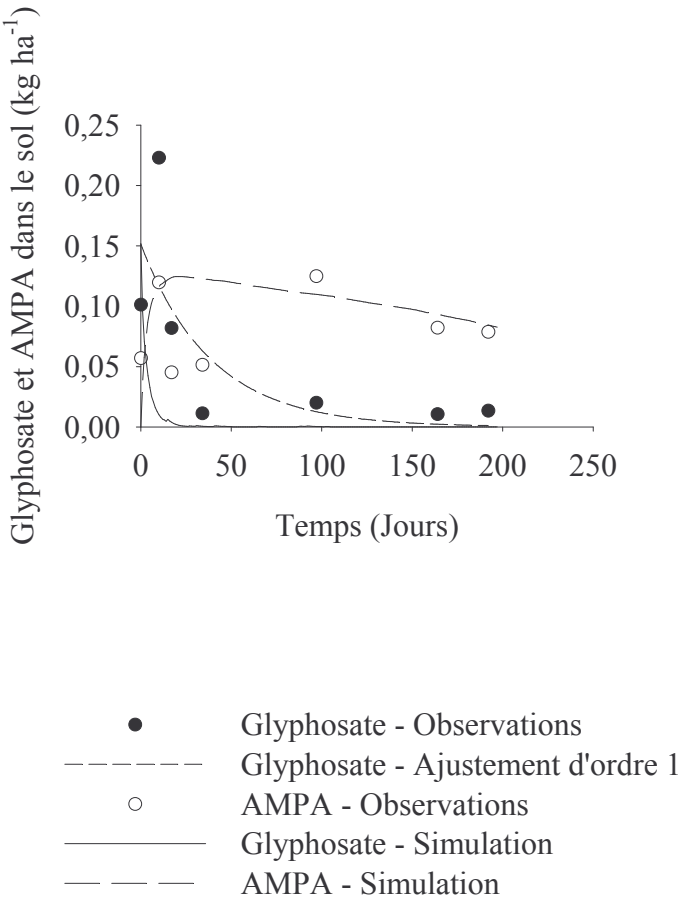


Figure 6.14 : Comparaison des cinétiques de dissipation observées et simulées du glyphosate et de l'AMPA après calage du modèle.

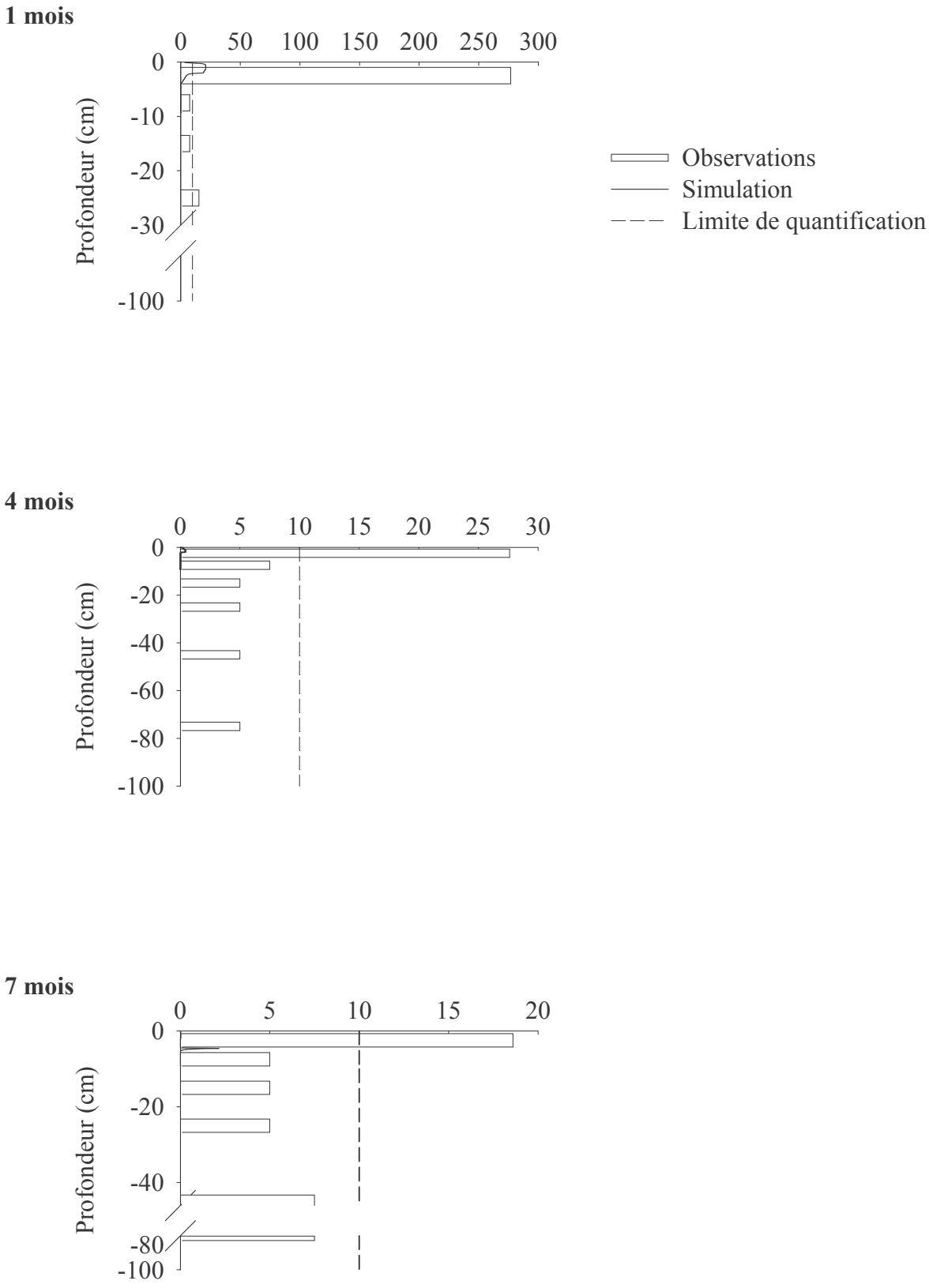


Figure 6.15 : Comparaison entres les profils de distribution du glyphosate dans le sol observés et simulés après calage du modèle.

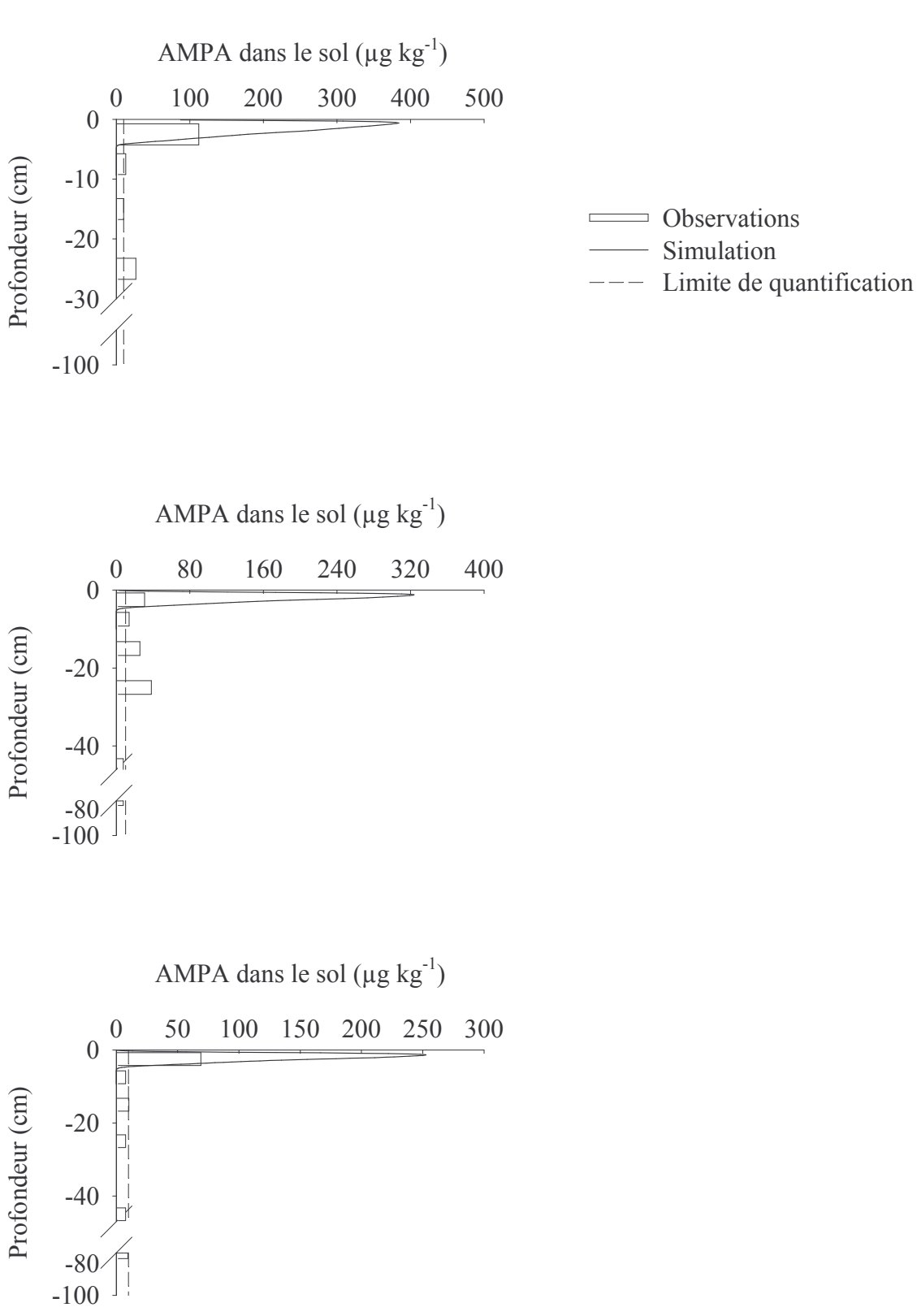
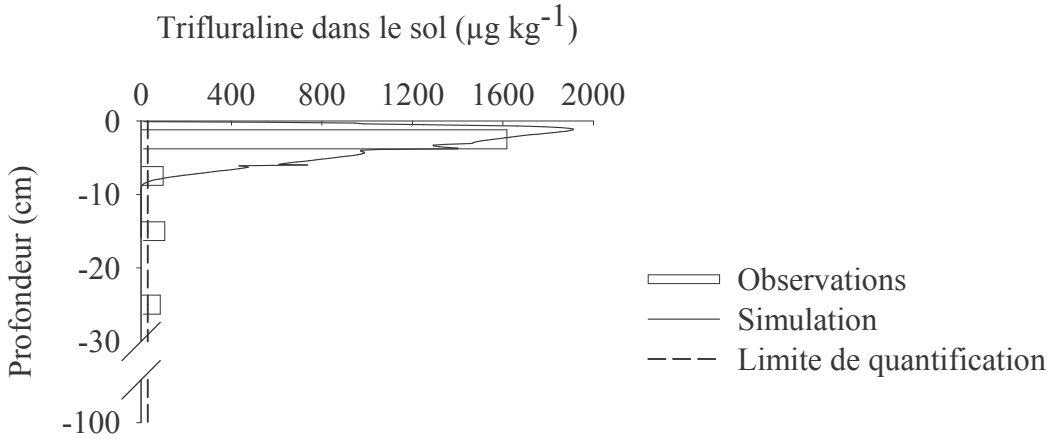
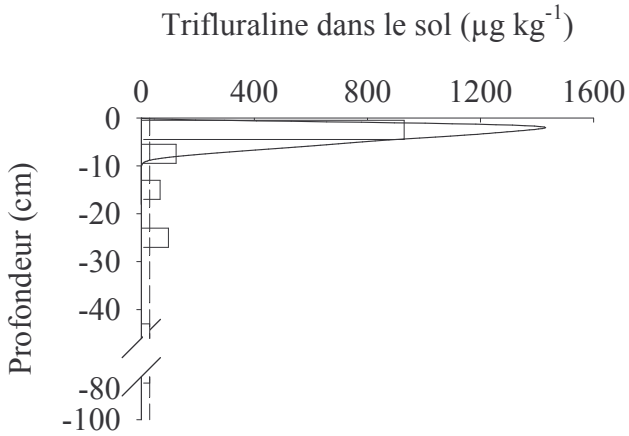


Figure 6.16 : Comparaison entres les profils de distribution de l'AMPA dans le sol observés et simulés après calage du modèle.

1 mois



5 mois



8 mois

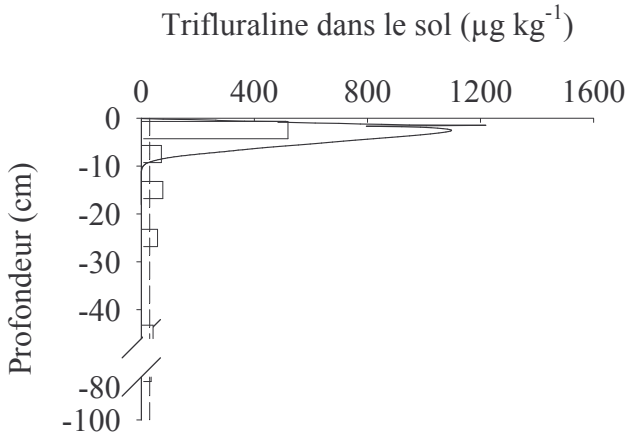


Figure 6.17 : Comparaison entres les profils de distribution de la trifluraline dans le sol observés et simulés après calage du modèle.

Métazachlore

Dans le cas du métazachlore, nous avons testé plusieurs valeurs de la constante de dégradation sans que cela ne permette d'améliorer les descriptions de la dissipation ou du transfert dans les sols (données non présentées). Cependant, comme la dégradation de cet herbicide ou sa dissipation sont très rapides à l'échelle de l'année (2.7 jours au laboratoire et 22 jours en plein champ, Chapitres 3 & 4), et que dans le suite de ce travail nous étudierons les flux à l'échelle de plusieurs années, nous avons choisi de ne modifier aucune variable pour modéliser le devenir de cet herbicide.

Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'évaluer la sensibilité de PRZM aux variables d'entrée pertinentes, puis de tester sa capacité à reproduire les situations réelles en plein champ et enfin de caler le modèle.

Les résultats ont montré que la simulation par PRZM des cinétiques de dissipation des herbicides et de leur lixiviation est sensible aux valeurs de leurs constantes de dégradation et à leur facteur Q10, aux coefficients d'adsorption, à la température du sol en profondeur, et, dans une moindre mesure, aux paramètres de rétention en eau des horizons de sol. Ces résultats ont confirmé les hypothèses de départ qui étaient de nous focaliser sur l'acquisition de données concernant la rétention et la dégradation des herbicides dans les sols.

La comparaison des données simulées et observées a montré que PRZM tend à surestimer la dégradation des herbicides lorsque l'on utilise les constantes de dégradation obtenues au laboratoire, mais que ses prédictions sont en général acceptables. Il apparaît donc que les paramètres acquis au laboratoire fournissent une estimation correcte des paramètres obtenus au champ. En ce qui concerne le transport des molécules dans le sol, PRZM ne prédit pas toujours correctement la distribution des concentrations en herbicides dans le profil, probablement parce qu'il ne tient pas compte des transports préférentiels.

Pour améliorer la performance des prédictions du modèle, nous avons procédé au calage sur les données expérimentales correspondantes au glyphosate, à son métabolite l'AMPA et à la trifluraline. Le calage a été effectué sur la constante de dégradation. L'objectif du chapitre suivant est de comparer les impacts environnementaux liés aux deux stratégies de désherbage (dans les cas de cultures résistantes ou non au glyphosate) aussi bien en utilisant

les indices ou indicateurs simples présentés dans le chapitre 5 qu'avec le modèle numérique PRZM.

Chapitre 7

Bilan environnemental du devenir des herbicides et évaluation des itinéraires techniques

Introduction

L'évaluation de l'impact environnemental des grandes cultures constitue un enjeu croissant, en particulier au niveau de la protection du milieu (Dron, 2003) et nécessite des méthodes d'évaluation intégrant différents types d'impacts (Gabrielle, 1997). L'objectif de ce travail est d'estimer les impacts environnementaux liés aux techniques de désherbage lors de l'introduction de cultures génétiquement modifiées résistantes au glyphosate en les comparant aux impacts des cultures classiques.

Dans la première partie de ce mémoire, la rétention et la dégradation des herbicides étudiés ont été caractérisées au laboratoire et en conditions de plein champ. Les résultats ont montré une forte adsorption du glyphosate dans les sols associée à une dégradation rapide, mais fonction du type de sol et de la température. D'autre part, le glyphosate est dégradé en AMPA dont la persistance est plus élevée. La trifluraline est fortement adsorbée dans les sols, sa dégradation biologique est plus faible que celle du glyphosate et elle présente des risques de volatilisation élevés. A l'inverse, le métazachlore, la métamitrone et la sulcotrione sont faiblement adsorbés dans les sols et rapidement dégradés, avec toutefois l'apparition de métabolites persistants et mobiles pour le métazachlore et la sulcotrione.

Ces résultats expérimentaux permettent un premier niveau de comparaison de ces herbicides quant à leurs impacts potentiels. Le glyphosate semble présenter, dans la plupart des cas, un profil environnemental plus favorable que les autres herbicides. Cependant, cette comparaison basée uniquement sur les coefficients de rétention et les durées de demi-vie est

incomplète dans la mesure où elle ne permet pas d'identifier des impacts sur une cible. Ils ont de plus été obtenus au laboratoire, à court terme, et n'intègrent pas les variables agro-climatiques qui conditionnent le devenir des herbicides. Des méthodes de types indices, indicateurs ou bilans environnementaux, présentées dans le chapitre 5, fournissent une estimation de l'impact des herbicides sur l'eau, le sol ou l'air. L'élaboration de « bilans environnementaux » est la méthode la plus complexe, reposant sur des modèles dynamiques qui simulent les mécanismes à l'origine des flux de matière intervenant dans les bilans (Gabrielle, 1997). Les stocks et flux obtenus par modélisation seront utilisés dans la méthode d'agrégation des impacts des herbicides (Huijbregts, 1999) décrite dans le chapitre 5. Enfin, les résultats obtenus par les différentes méthodes d'estimation des impacts des herbicides seront comparés.

I. Estimation des impacts des herbicides : indice de lixiviation GUS et indicateur « Produit phytosanitaire » I-Phy

Ce paragraphe présente les résultats de deux méthodes simplifiées d'estimation des impacts des herbicides. Ces méthodes ont été présentées dans le chapitre 5. Les résultats concernant l'indice de lixiviation GUS seront d'abord présentés, suivis des résultats de l'indicateur I-Phy.

1. Indice GUS

L'indice GUS (Gustafson, 1989) permet une évaluation comparative des risques de contamination des nappes par lixiviation intégrant la mobilité du pesticide, estimée par son coefficient d'adsorption, et la persistance, estimée par sa durée de demi-vie de dégradation (Chapitre 5). Un indice GUS > 2.8 indique un risque élevé de contamination des nappes, un indice GUS < 2.8, un risque faible.

La figure 7.1 résume les valeurs des indices GUS pour les cinq herbicides dans les trois sols et la figure 7.2, les valeurs des indices GUS pour les métabolites principaux des herbicides (AMPA, M4 et CMBA).

Les indices GUS des herbicides ont été calculés à partir des Koc obtenus dans la première partie de ce travail (Chapitre 2) et avec les durées de demi-vies obtenues à 28 °C (Chapitre 3). Dans le cas des métabolites, les Koc ont été calculés à partir des Kd obtenus lors des incubations en conditions contrôlées de laboratoire (Chapitre 3, Annexe IX) et les demi-vies correspondent à une température de 28 °C (Chapitre 3). Le tableau 7.1 rassemble les Koc et DT50 des herbicides et des métabolites qui ont été utilisés pour le calcul des indices GUS.

Dans les trois sols, le glyphosate est l'herbicide pour lequel les indices GUS sont les plus faibles. Cependant, dans l'ensemble, les herbicides présentent peu de risques de lixiviation, sauf dans le cas de la métamitrone dans les sols de Châlons et Toulouse.

Si l'on utilise les durées de demi-vies de dégradation obtenues à 18 °C et 4 °C, les indices GUS restent inférieurs à 1.8 pour le glyphosate et la trifluraline, ainsi que pour la sulcotrione sauf dans le sol de Dijon (données non présentées). En revanche, les indices GUS sont très élevés (> 3.5 à 4 °C) pour le métazachlore et la métamitrone. Quelque soit la température, le glyphosate présente donc peu de risques de lixiviation.

Tableau 7.1 : Koc et DT50 des herbicides et des métabolites utilisés pour le calcul des indices GUS (Chapitres 2 & 3)

Herbicide	**Châlons**		**Dijon**		**Toulouse**	
Métabolite	**Koc**	**DT50**	**Koc**	**DT50**	**Koc**	**DT50**
	(L kg^{-1})	**(Jours)**	**(L kg^{-1})**	**(Jours)**	**(L kg^{-1})**	**(Jours)**
Glyphosate	1552	0,3	2375	0,8	44630	3,7
AMPA	*1655*	*25*	*1965*	*34*	*3876*	*75*
Trifluraline	2296	25,2	2335	24,2	3398	14,2
Métazachlore	67	1,9	66	2,7	103	3,5
M4	*39*	*218*	*28*	*309*	*42*	*326*
Métamitrone	64	8,1	64	2,3	94	25,4
Sulcotrione	17	2,1	23	2,0	132	2,5
CMBA	*49*	*71*	*70*	*46*	*116*	*55*

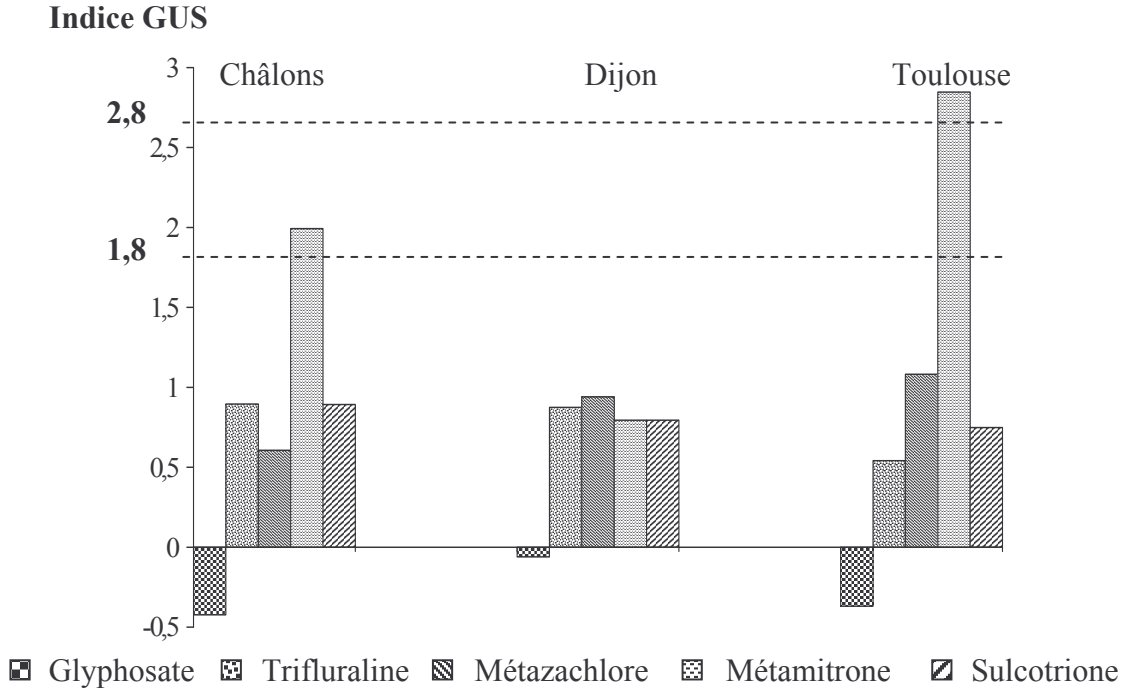


Figure 7.1 : Indices GUS du glyphosate, de la trifluraline, du métazachlore, de la métamitrone et de la sulcotrione dans les sols de Châlons, Dijon et Toulouse (28 °C).
GUS < 1.8, risque de contamination des nappes faible
GUS > 2.8, risque élevé de contamination des nappes

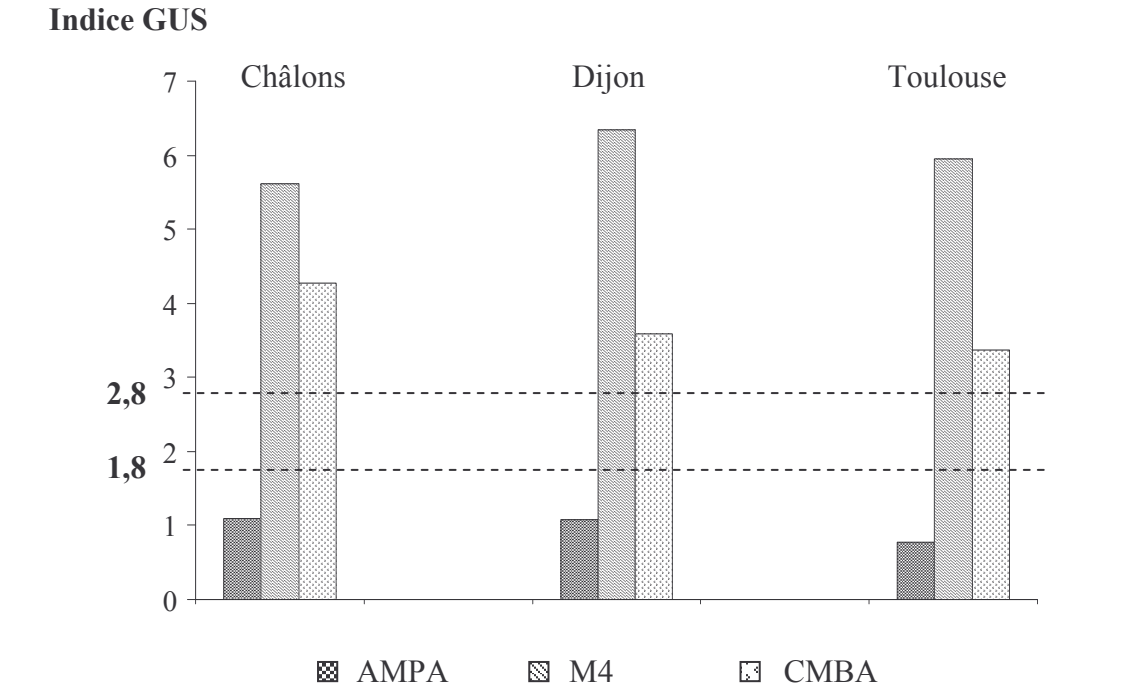


Figure 7.2 : Indices GUS de l'AMPA, de M4 et du CMBA dans les sols de Châlons, Dijon et Toulouse (28 °C).

Dans le cas des métabolites, l'AMPA présente peu de risques de lixiviation (GUS < 1.8), mais ils sont plus élevés que ceux du glyphosate. En revanche, les risques sont très élevés dans les cas des métabolites du métazachlore et de la sulcotrione. A 18 °C et 4 °C, les indices GUS de l'AMPA restent toujours inférieurs à 1.8 et ceux de M4 et du CMBA augmentent à nouveau (données non présentées).

Ces résultats indiquent que les risques de lixiviation de l'AMPA sont plus élevés que ceux du glyphosate, mais sont néanmoins faibles. Pourtant, lors de l'étude du devenir du glyphosate en conditions de plein champ, nous avons observé une migration de l'AMPA dans le profil de sol, indice de la mobilité de ce métabolite. Il ne s'agit pas de la remise en cause de l'indice GUS comme indicateur de lixiviation, mais de l'illustration des limites de son utilisation.

Les indices GUS élevés de M4 et du CMBA sont en accord avec la faible rétention et la persistance élevée de ces molécules (Chapitres 2 & 3). Dans le cas du métazachlore et de la sulcotrione, comme nous l'avions déjà indiqué dans la première partie de ce travail (Chapitre 3), les risques de dispersion dans l'environnement concernent plus particulièrement leurs métabolites.

La comparaison du comportement des herbicides dans l'environnement à partir des indices GUS montre que le glyphosate présente les risques de contamination de l'eau les plus faibles. De ce point de vue, l'introduction de cultures résistantes au glyphosate pourrait donc constituer une réponse favorable aux problèmes de contamination de l'environnement par les herbicides. Cependant, cette approche fait une estimation à partir des propriétés intrinsèques des pesticides et fait l'impasse sur les conditions pédo-climatiques de leur utilisation et ne permet qu'une estimation des risques de contamination des eaux souterraines.

Le calcul de l'indicateur I-Phy pour chaque herbicide permettra de prendre en compte en plus certaines pratiques agricoles (mode d'application des herbicides, cultures…) et donnera une note globale du risque pour plusieurs compartiments de l'environnement (air, eau de surface, eaux souterraines), contrairement à l'indice GUS qui ne concerne que le risque « eaux souterraines » (Chapitre 5).

2. Indicateur « Produit phytosanitaire I-Phy

L'indicateur I-Phy (Bockstaller, 2004) évalue le risque potentiel lié à l'application de produits phytosanitaires, en prenant en compte les propriétés des matières actives mais aussi les particularités du site et des facteurs liés aux modalités d'application et d'utilisation des préparations phytosanitaires (Chapitre 5). Il permet d'évaluer le risque associé à une matière active seule ou à un programme de traitement.

2.1. Variables d'entrée de I-Phy

Sols et caractéristiques de la parcelle

Le tableau 7.2 présente la synthèse des données concernant les sols nécessaires pour le calcul de l'indicateur I-Phy. Ces données sont extraites des données de caractérisation des sols présentées dans l'annexe II.

Tableau 7.2 : Caractéristiques des sols utilisées en entrée de l'indicateur I-Phy

Sol	Châlons	Dijon	Toulouse
Texture	Argileux	Argileux	Limoneux
Classe de profondeur	Superficiel	Profond	Moyen
Profondeur réelle (cm)	30	90	50
Calcaire	Oui	Oui	Non
Battance	Non	Non	Non
Hydromorphie	Non	Non	Non
Classe de matière organique (%)	< 3	< 3	< 3
Pente (%)	0	2 - 5	0 - 2
Surface de la parcelle (ha)	1	1	1
Distance à la rivière (m)	> 12	> 12	> 12

Herbicides

Le logiciel I-Phy est conçu avec une base de données regroupant les préparations commercialisées des produits phytosanitaires. Nous ferons un calcul spécifique de I-Phy en utilisant les données de rétention (Koc) et de dégradation (DT50) des herbicides que nous avons obtenues au laboratoire pour les trois sols (Tableau 7.1, Chapitres 2 & 3).

Puis les valeurs de I-Phy obtenues à partir de nos données et à partir des données standard de la base de données associée au logiciel de calcul de I-Phy seront comparées. Les dates d'application des herbicides et les doses utilisées en fonction des différentes cultures sont rassemblées dans l'annexe IX.

Cultures

Les variables d'entrée de l'indicateur pour chaque culture sélectionnée sont rassemblées dans le tableau 7.3. Nous avons fait l'hypothèse que les rendements sont identiques pour les cultures résistantes au glyphosate et les cultures non résistantes. Les résultats existant dans la littérature sont en effet contrastés à ce sujet et indiquent que les cultures GM peuvent ou non présenter une baisse des rendements (Elmore *et al*., 2001 ; Shaw *et al*., 2001). D'autre part, nous avons supposé que les rendements effectifs étaient égaux aux rendements attendus.

Tableau 7.3 : Variables d'entrée de I-Phy concernant les cultures et valeurs attribuées

Culture	**Colza**	**Maïs**	**Betterave**
Type de culture	Colza d'hiver	Maïs grain	Betterave sucrière
Usage	Grandes cultures	Grandes cultures	Grandes cultures
Rendement* (q ha^{-1})	30	80	740
Travail du sol	Labour 25 cm	Labour 25 cm	Labour 25 cm
Date de semis**	1er Septembre	31 Mai	30 Mars
Devenir des résidus	Enfouis	Enfouis broyés	Exportés
Rotation (ans)	4	1	4

* D'après le Larousse Agricole (2002)

** Données du CETIOM

2.2. Résultats

Les notes d'impact calculées avec l'indicateur I-Phy sont présentées sur la figure 7.3 pour les trois cultures GM et non-GM et les cinq herbicides.

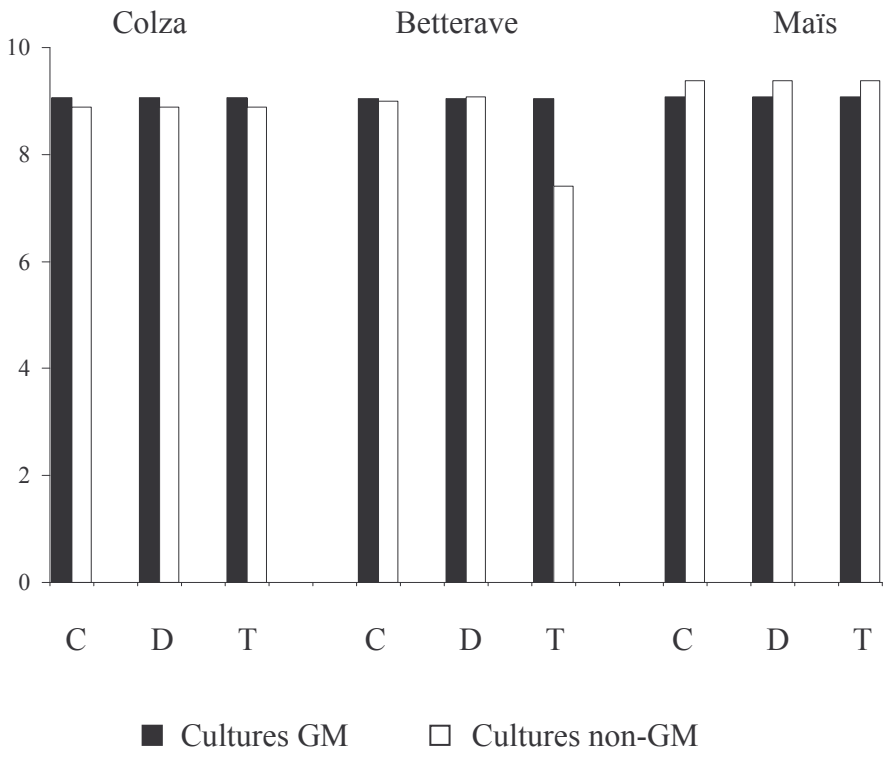


Figure 7.3 : Valeur de l'indicateur I-Phy pour les programmes de traitements associés aux cultures GM et non-GM de colza, betterave et maïs, dans les sols de Châlons (C), Dijon (D) et Toulouse (T).

Les notes obtenues sont supérieures à sept dans tous les cas, ce qui indique un risque faible pour l'environnement (Bockstaller, 2004). Pour les cultures de colza et betterave, les notes obtenues dans le cadre du programme de désherbage associé aux cultures résistantes sont un peu plus élevées que celles des programmes de désherbage classique. Dans le cas des cultures de maïs, l'inverse est observé, mais les différences restent peu significatives. La note obtenue par compartiment n'est pas détaillée ici, mais pour chacun des herbicides, les résultats ne montrent généralement aucun risque de contamination des eaux de surface ou souterraines, ni de l'air. Les notes les plus faibles pour le compartiment « eaux souterraines » ont été obtenues pour la métamitrone et la sulcotrione. La note d'impact de la trifluraline pour le module air est très élevée (= 9) parce que la trifluraline a été incorporée dans le sol. L'indicateur n'est pas sensible à la nature du sol puisque pour chaque programme, les notes sont identiques pour les trois sols sauf exception (cas de la métamitrone dans le sol de

Toulouse). Ce résultat rejoint par ailleurs les résultats obtenus avec les indices GUS, qui étaient particulièrement élevés pour la métamitrone dans ce sol.

Lorsque l'on calcule les valeurs de I-Phy avec les produits commerciaux (Roundup Bioforce pour le glyphosate, Treflan EC pour la trifluraline, Butisan S pour le métazachlore, Goltix pour la métamitrone et Mikado pour la sulcotrione), les notes obtenues sont identiques (données non présentées).

Les résultats que nous avons obtenus sont du même ordre de grandeur que ceux de Girardin *et al*. (1998) et montrent qu'il n'y a pas d'avantages déterminants à utiliser des cultures résistantes au glyphosate, sauf exception (cas de la métamitrone dans le sol de Toulouse).

Les résultats obtenus avec I-Phy sont cohérents avec le calcul des indices GUS qui ont montrés que d'une manière générale, les herbicides présentent peu de risques de contamination des eaux souterraines. Cependant, cet indicateur ne permet pas de prendre en compte les métabolites des herbicides qui sont les molécules susceptibles de poser des problèmes de contamination, ni l'ensemble des conditions agro-pédo-climatiques. Ceci peut être fait avec la modélisation numérique.

II. Modélisation numérique du devenir des herbicides

1. Description du système et des itinéraires techniques

L'objectif de l'utilisation de la modélisation numérique est de pouvoir déterminer à long terme les conséquences environnementales des programmes de désherbage mis en place classiquement par rapport aux programmes de désherbage mis en place dans le cas des cultures résistantes au glyphosate.

Les trois cultures génétiquement modifiées résistantes au glyphosate (colza, maïs et betterave) sont cultivées sur les plates-formes expérimentales de Châlons, Dijon et Toulouse depuis 1995, de telle sorte que les successions culturales et les pratiques agricoles reflètent la réalité agronomique.

Nous disposons donc des données concernant les rotations des cultures et de toutes les données liées aux itinéraires techniques (CETIOM). Elles ont été détaillées dans l'Annexe IX et les chapitres 4 & 5 pour ce qui concerne les dates de semis, émergence, maturité et récolte des cultures ainsi que les dates d'application, nombre et doses des herbicides utilisés.

Pour estimer l'impact de l'introduction des cultures GM, et en nous inspirant des pratiques agricoles des trois parcelles, nous étudierons pour chacun des trois sites plusieurs types de successions culturales avec une fréquence de retour des cultures GM variable. Pour le colza et la betterave, les simulations seront effectuées sur des périodes de douze ans avec une rotation des cultures égale à quatre ans, et pour le maïs, les simulations seront aussi effectuées sur des périodes de douze ans mais en monoculture, ce qui correspond aux pratiques usuelles des plates-formes. Les scénarii que nous avons établis permettent d'autre part d'isoler un effet du type de culture GM introduite (Tableau 7.4).

Tableau 7.4 : Description des successions culturales utilisées pour la modélisation du devenir des herbicides dans l'environnement

Successions culturales	**Fréquence de retour des cultures GM (%)**	**Durée des simulations (ans)**
Colza – Blé – Betterave – Blé	0	12
Colza GM – Blé – Betterave – Blé	25	12
Colza – Blé – Betterave GM – Blé	25	12
Colza GM – Blé – Betterave GM – Blé	50	12
Monoculture		
Maïs	0	12
Maïs GM	100	12

Le calage du modèle que nous avons effectué dans le chapitre 6 sera utilisé pour les trois sites dans le cas du glyphosate et de la trifluraline. Pour le métazachlore, nous avons choisi de ne pas faire de correction, et nous ferons de même pour la métamitrone et la sulcotrione (ces deux herbicides ont des coefficients de rétention et des durées de demi-vies de dégradation proches de ceux du métazachlore).

Dans le cas de la sulcotrione, qui est aussi un herbicide foliaire, nous procéderons de la même manière que pour le glyphosate en réalisant deux simulations : la première simulation correspond à une interception par le couvert de 20 % (80 % de la dose appliquée arrive au sol) avec la constante de dégradation obtenue lorsque la sulcotrione est appliquée directement sur le sol. Pour la seconde simulation, la constante de dégradation est corrigée par rapport aux résultats obtenus dans le chapitre 3 sur la minéralisation de la sulcotrione piégée

dans des tissus végétaux et affectée à 20 % de la dose. La même correction est utilisée pour les trois sols.

Pour déterminer la correction à apporter aux constantes de dégradation, nous avons déterminé le rapport de la constante de minéralisation du glyphosate appliqué sur le sol (témoin dans l'expérience du chapitre 3) et de la constante de minéralisation obtenue dans le cas du glyphosate appliqué sur du colza GM et lorsque la feuille est placée entière à la surface du sol. Ce choix permet de nous placer dans les conditions où le glyphosate et son métabolite seront les plus persistants.

Pour simplifier les simulations, la dose totale de glyphosate annuelle est appliquée en une seule fois pour la date indiquée dans l'annexe IX.

L'objectif de la modélisation est d'obtenir les stocks dans les sols des herbicides et de leurs métabolites après 12 ans d'application, ainsi que les flux annuels des quantités de pesticides lixiviées en dessous du profil de sol, les flux prélevés par les plantes et les flux volatilisés.

2. Résultats : modélisation des stocks et flux d'herbicides dans l'environnement

Les figures 7.4 à 7.6 présentent respectivement les estimations obtenues par modélisation des stocks des herbicides et des métabolites dans les sols après 12 ans pour les trois sols et les systèmes étudiés (Tableau 7.4), les quantités d'herbicides lixiviées en profondeur et les quantités prélevées par les plantes. Les flux volatilisés sont différents de zéro seulement dans le cas de la trifluraline, c'est pourquoi nous ne les avons pas représentés.
Les résidus d'herbicides ou de leurs métabolites dans les sols après 12 ans d'applications répétées sont uniquement significatifs pour l'AMPA, le CMBA et la métamitrone. Les quantités restantes dans les sols des autres herbicides sont très faibles ou nulles. Les résidus d'AMPA augmentent lorsque le nombre de cultures GM introduites dans la rotation (ie la fréquence de retour du glyphosate) augmente (Figure 7.4), d'autre part ils varient en fonction du type de sol. Ce résultat est la conséquence de la variabilité des paramètres d'entrée relatifs aux herbicides (coefficients de rétention, constantes de dégradation) utilisés dans le modèle et confirment la nécessité d'utiliser des paramètres appropriés inféodés aux conditions spécifiques des sols utilisés.
La modélisation prédit des quantités de glyphosate susceptibles d'être lixiviées égales à zéro quelque soit le type de sol. Ce résultat est cohérent avec les coefficients d'adsorption très élevés de cet herbicide (Chapitre 2) et les valeurs des indices GUS ou des indicateurs I-Phy.

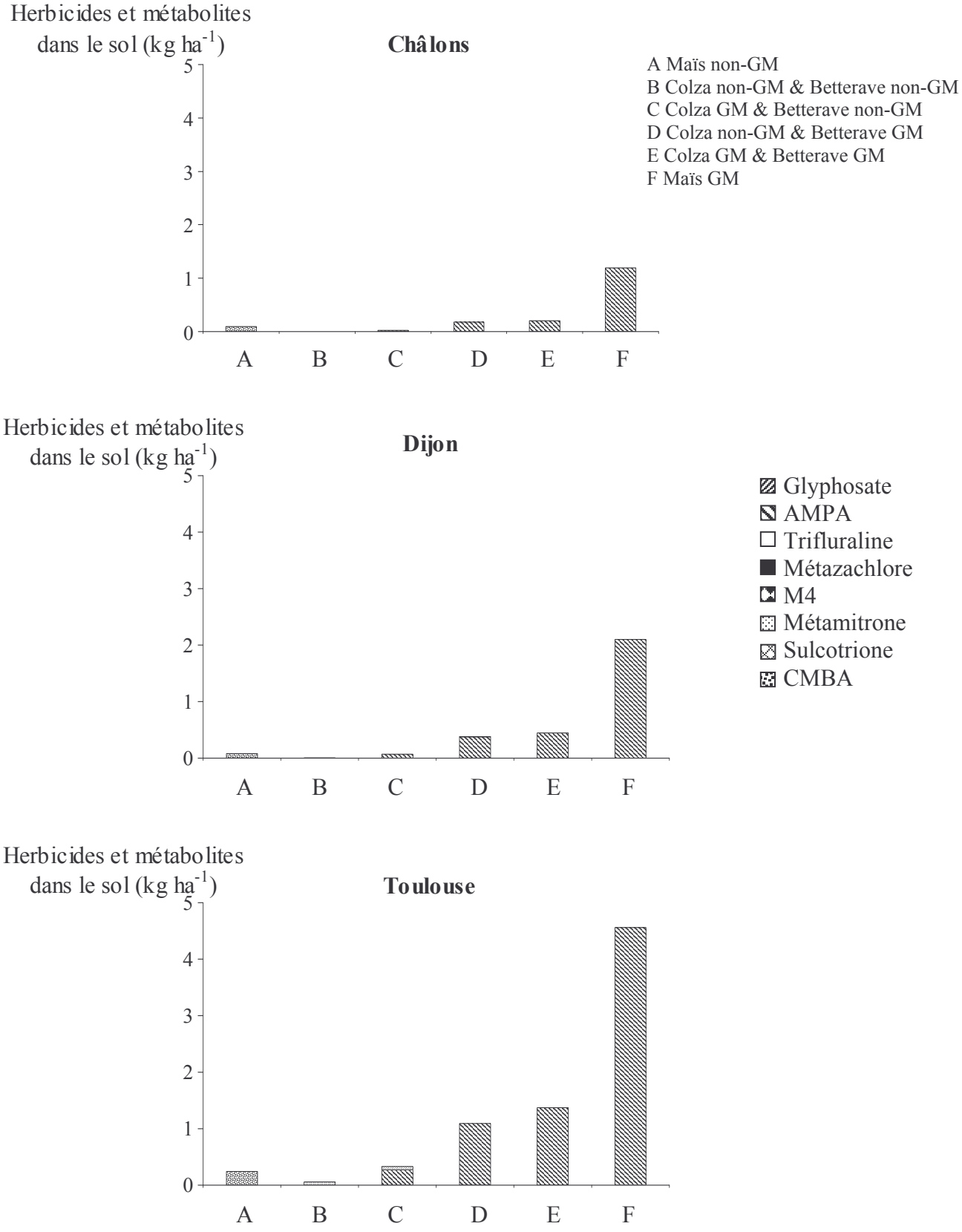


Figure 7.4 : Stocks d'herbicides et de leurs métabolites restant dans les sols après 12 ans d'application pour les sites de Châlons, Dijon et Toulouse, simulés par PRZM.

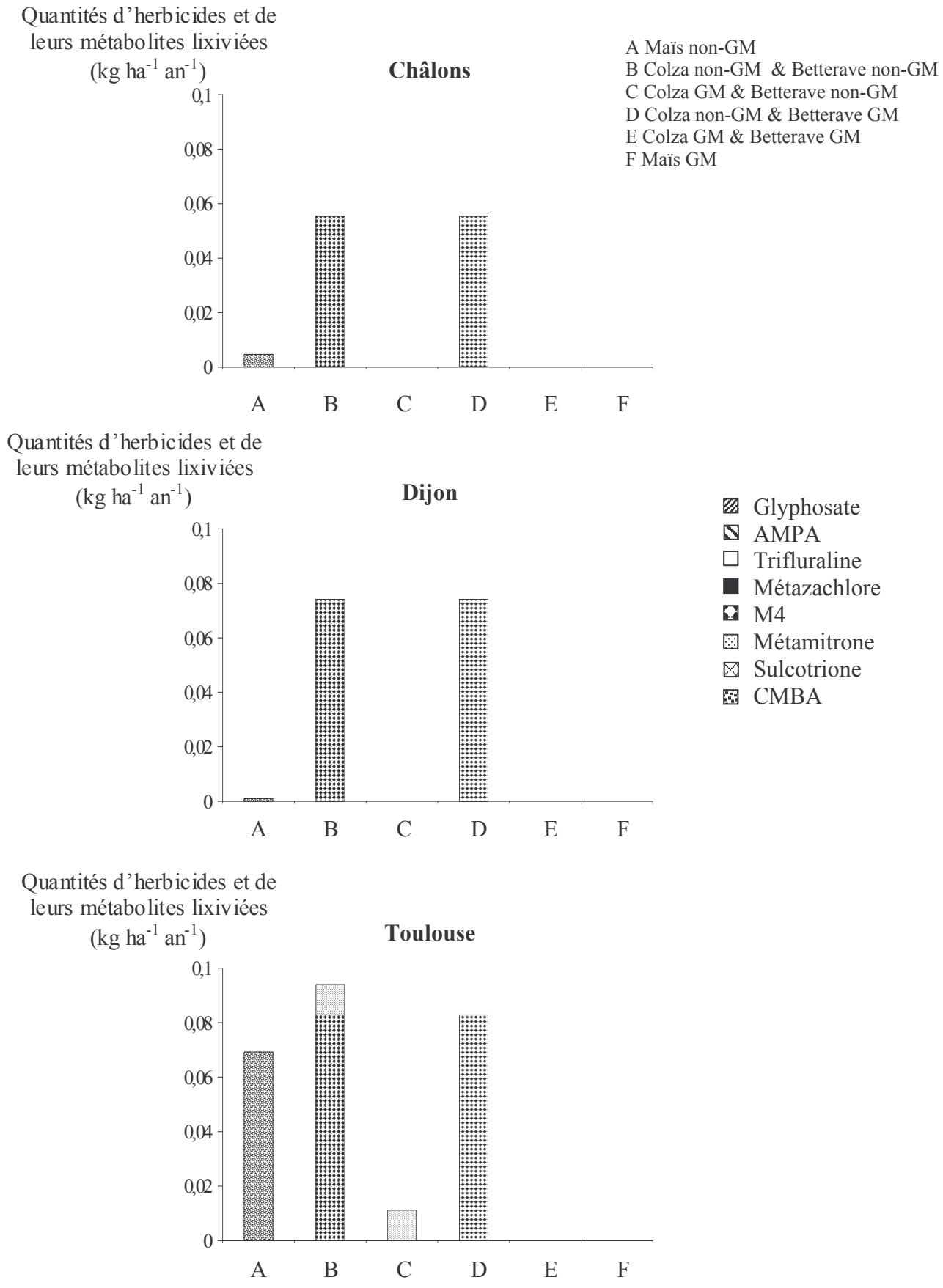


Figure 7.5 : Quantités annuelles lixiviées des herbicides et de leurs métabolites pour les sites de Châlons, Dijon et Toulouse, simulées par PRZM.

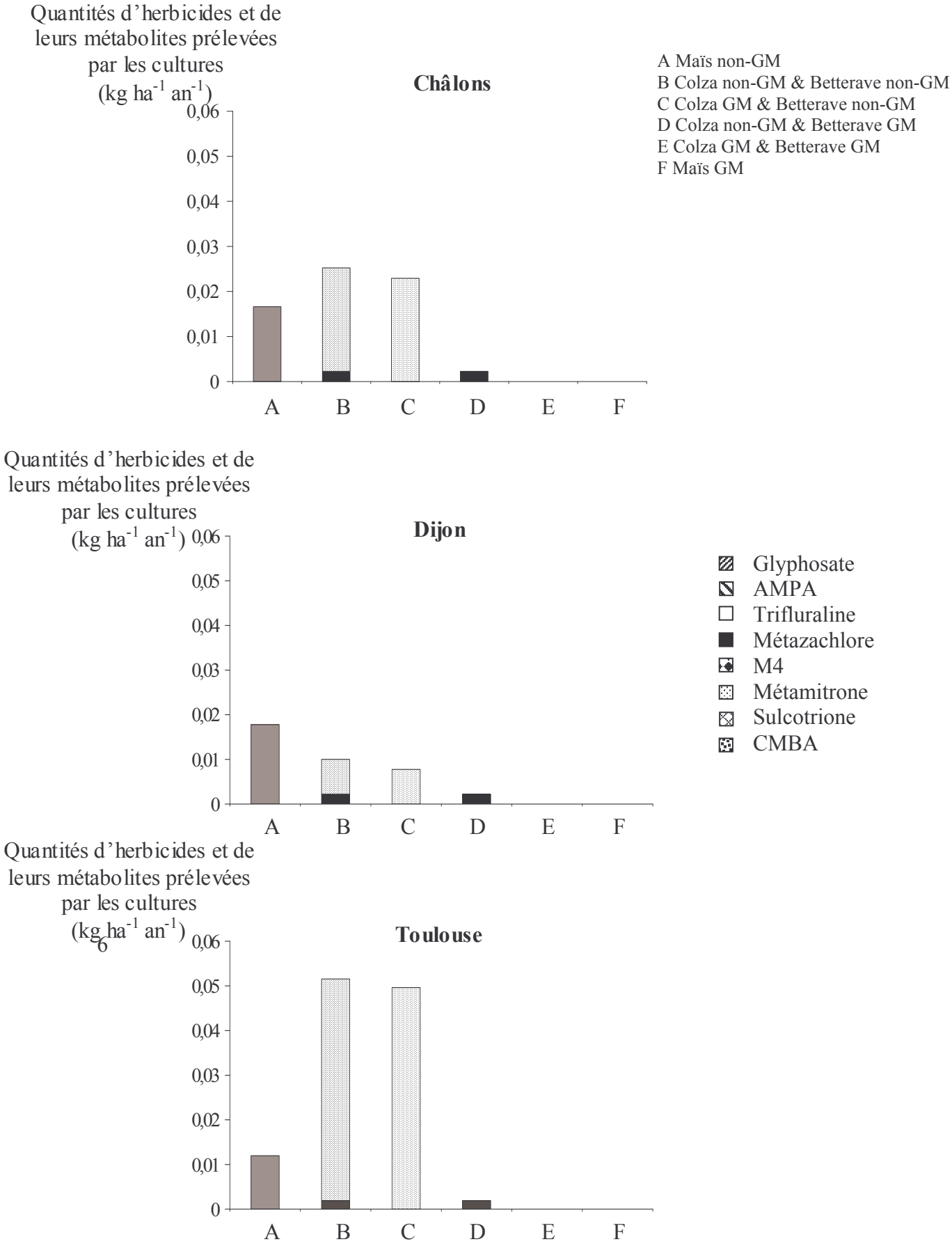


Figure 7.6 : Quantités annuelles d'herbicides et de leurs métabolites prélevées par les cultures pour les sites de Châlons, Dijon et Toulouse, simulées par PRZM.

Il en est de même pour l'AMPA, les sorties du modèle correspondant à des quantités lixiviées négligeables.

Cependant, nous avons montré dans le chapitre 6 que le modèle ne peut pas décrire la migration de l'AMPA dans le profil de sol, ni même celle de la trifluraline. En particulier pour le cas de l'AMPA, si cette molécule s'accumule dans les sols autant que les simulations le montrent, les risques de contamination de l'eau ne devraient pas être nuls.

En revanche, le modèle prédit que les quantités lixiviées de CMBA, de M4 et de métamitrone pourraient être très élevées. Ces résultats vont dans les sens des valeurs élevées de l'indice GUS.

Enfin, le modèle estime des quantités prélevées par les plantes élevées pour le métazachlore, la métamitrone et la sulcotrione. Pour le métazachlore, ce résultat est cependant en contradiction avec les résultats qui existent dans la littérature (Rouchaud *et al*., 1992) qui montrent qu'il n'y a pas de résidus de métazachlore dans les cultures. Dans le modèle PRZM, le prélèvement des solutés par les plantes est fonction de la transpiration et dépend d'un coefficient d'efficacité de prélèvement à définir dans les paramètres d'entrée (Chapitre 5). La valeur de ce coefficient est probablement trop élevée et à pu conduire à une surestimation des quantités prélevées. Le prélèvement des métabolites par les plantes n'est pas pris en compte dans le modèle, les flux étant toujours égaux à zéro.

Les flux de volatilisation de la trifluraline estimés par le modèle sont égaux à 0.03, 0.03 et 0.05 kg ha^{-1} an^{-1} dans les sols de Châlons, Dijon et Toulouse respectivement. Ce résultat est cohérent avec les observations de laboratoire où le maximum de la volatilisation de la trifluraline était observé dans le sol de Toulouse (Chapitre 3).

Les stocks et flux d'herbicides obtenus par modélisation avec PRZM pour les différents systèmes de cultures testés montrent que si l'on considère les résidus des herbicides ou de leurs métabolites principaux après plusieurs applications, l'utilisation généralisée de cultures GM (assimilée à l'utilisation intensive du glyphosate) pourrait entraîner des phénomènes de contamination des sols importants. En revanche, si l'on considère la lixiviation, la volatilisation ou le prélèvement par les plantes, plus la fréquence de retour des cultures GM augmente et plus les risques de contamination de ces compartiments (air, plante, eau) sont faibles.

III. Evaluation globale des impacts des itinéraires techniques

1. Mode de calcul des impacts globaux des itinéraires techniques

Pour réaliser un bilan environnemental des impacts des différents itinéraires techniques associés aux cultures GM ou non-GM, les stocks et les flux obtenus par modélisation ont été agrégés avec les potentiels de toxicité définis dans le chapitre 5. La note obtenue (qui est en réalité un flux équivalent à une substance toxique de référence, le 1,4-dichlorobenzène, 1,4-DCB) permettra de quantifier l'impact de ces itinéraires sur l'eau douce, l'eau de mer, les sédiments d'eau douce, les sédiments marins, les écosystèmes terrestres et l'homme (les six cibles identifiées par la méthode).

Pour le métazachlore et la sulcotrione, en absence de données, nous avons supposé que les potentiels de toxicité des métabolites étaient les mêmes que ceux des herbicides. En revanche, nous avons calculé le potentiel de toxicité de l'AMPA (Annexe VIII).

Les résultats obtenus par modélisation permettent de calculer un impact à partir de trois compartiments d'émission initiale : sol agricole, eau douce et air. Le tableau 7.5 donne un exemple de calcul des notes d'impacts de l'AMPA à partir du compartiment d'émission « sol ».

Une des limites des potentiels de toxicité est qu'il n'est pas possible de calculer l'impact sur le compartiment plante.

Tableau 7.5 : Exemple de calcul des notes d'impact du stock d'AMPA dans le sol de Dijon sur six compartiments cibles pour la monoculture de maïs GM.. La note d'impact N est exprimée en kg équivalent 1,4-DCB ha^{-1} an^{-1}.

Compartiment cible	**Potentiel de toxicité TP**	**Stock dans le sol S*** **(kg $ha^{-1}an^{-1}$)**	**Note d'impact N** **$N = TP \times S$**
Eau douce	1	0,175	0,175
Eau de mer	0,026	0,175	0,00455
Sédiment d'eau douce	1,5	0,175	0,2625
Sédiment marin	0,054	0,175	0,0945
Ecosystèmes terrestres	0,024	0,175	0,042
Homme	380	0,175	66,5

* Le stock S correspond à la valeur obtenue par modélisation

Pour chaque système, une note d'impact a été calculée pour chaque compartiment d'émission (stock dans le sol pour le sol, quantité lixiviée pour l'eau, quantité volatilisée pour l'air) vers chacun des six compartiments cibles. Une note est d'abord obtenue pour chaque herbicide et métabolite et pour chaque cible, puis la note finale d'impact par système est obtenue en sommant les notes de chaque herbicide cible par cible, comme cela est indiqué dans le tableau 7.6.

Tableau 7.6 : Calcul des notes d'impact pour chaque cible par système

Système	Note finale Nf
Maïs non-GM	$N_{Sulcotrione} + N_{CMBA}$
Colza non-GM & Betterave non-GM	$N_{Trifluraline} + N_{Métazachlore} + N_{M4} + N_{Métamitrone}$
Colza GM & Betterave non-GM	$N_{Glyphosate} + N_{AMPA} + N_{Métamitrone}$
Colza non-GM & Betterave GM	$N_{Trifluraline} + N_{Métazachlore} + N_{M4} + N_{Glyphosate} + N_{AMPA}$
Colza GM & Betterave GM	$N_{Glyphosate} + N_{AMPA}$
Maïs GM	$N_{Glyphosate} + N_{AMPA}$

2. Résultats

Les figures 7.7 à 7.9 présentent les notes d'impact par système dans les trois sols. D'une manière générale, les résultats obtenus sont similaires pour les trois sols à deux exceptions près : les cultures de maïs, pour lesquelles la note d'impact du système GM est supérieure à celle du système non-GM pour deux des cibles à Dijon, et les cultures de colza et betterave, pour lesquelles l'impact des cultures GM est supérieur à celui des cultures non-GM dans le sol de Toulouse, pour une cible.

Globalement, l'impact sur la santé humaine est plus élevé dans le cas des systèmes GM que dans celui des cultures non-GM. Ceci résulte des quantités importantes d'AMPA simulées par le modèle après douze ans d'application. En revanche, l'impact sur les autres compartiments est le plus souvent inférieur pour les systèmes GM, sauf pour les cas évoqués ci-dessus.

Ces résultats permettent aussi de mettre en évidence un effet de la culture : ils montrent que les impacts sur l'environnement des stratégies de désherbage sont plus faibles dans le cas des cultures de colza GM que dans le cas des cultures de betterave GM, le cas des cultures de maïs GM étant celui pour lequel ces impacts seraient les plus importants.

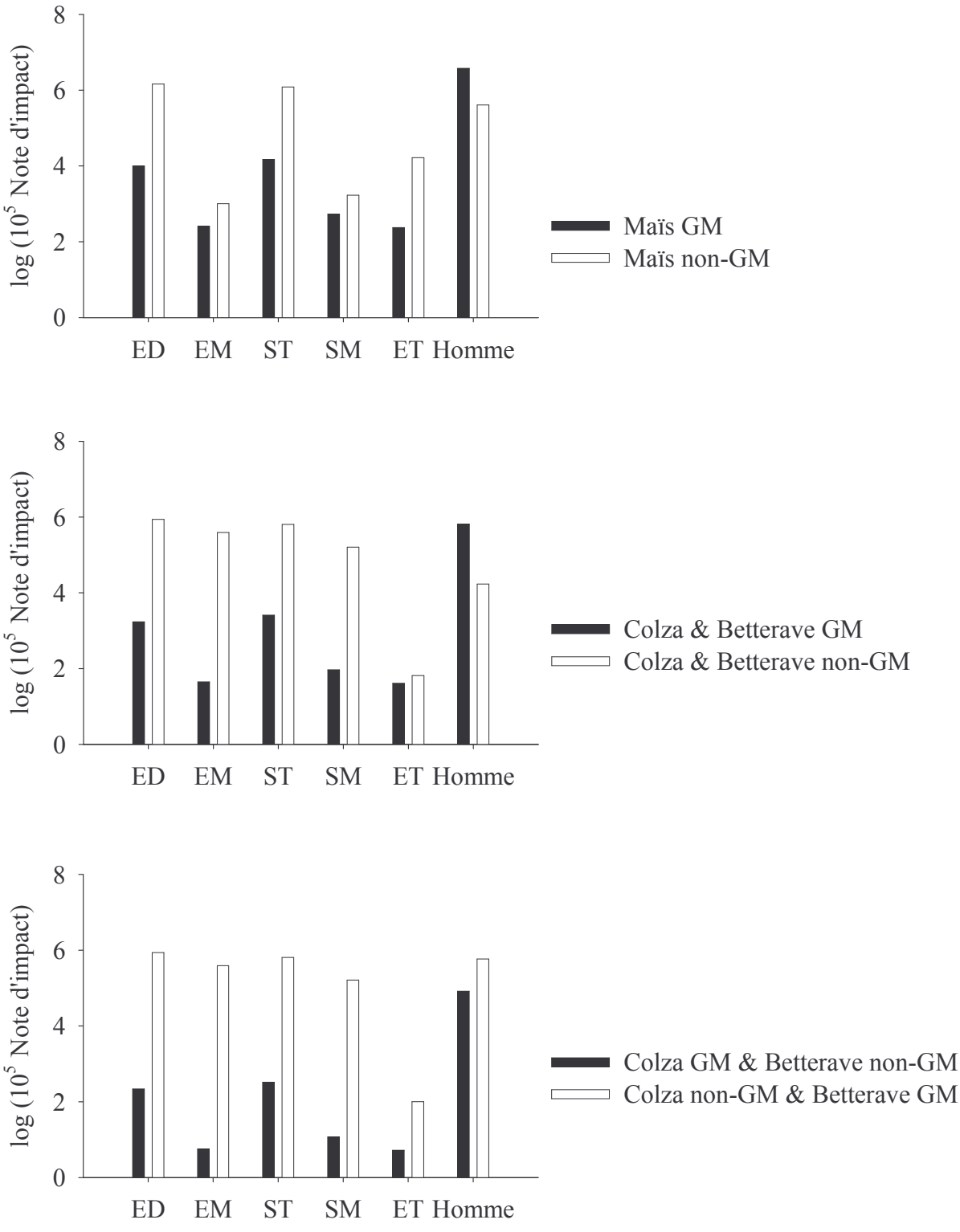


Figure 7.7 : Notes d'impact des différents systèmes étudiés (Tableau 4) dans le sol de Châlons sur six compartiments cibles : eau douce (ED), eau de mer (EM), sédiment d'eau douce (ST), sédiment marin (SM), écosystèmes terrestres (ET) et Homme.

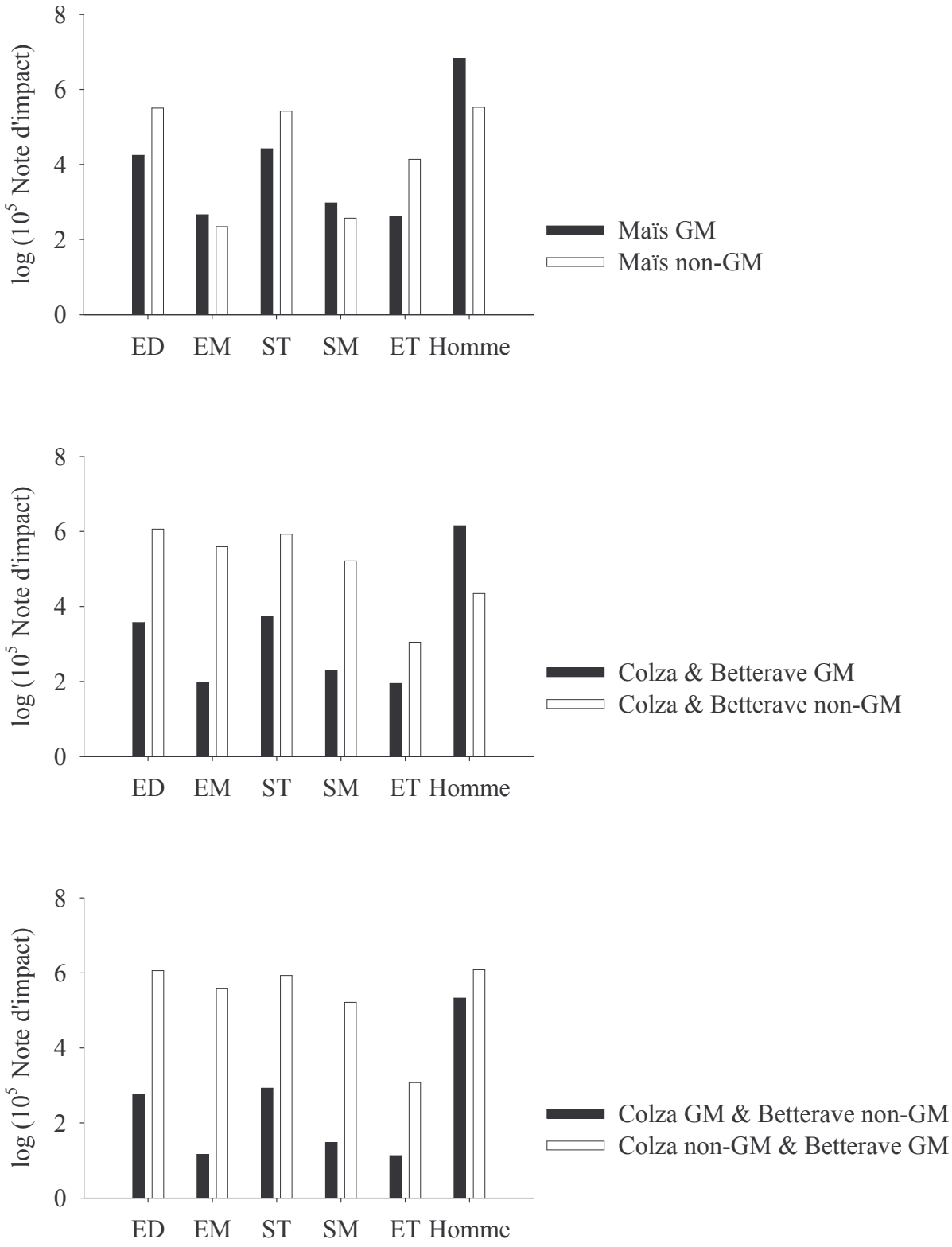


Figure 7.8 : Notes d'impact des différents systèmes étudiés (Tableau 4) dans le sol de Dijon sur six compartiments cibles : eau douce (ED), eau de mer (EM), sédiment d'eau douce (ST), sédiment marin (SM), écosystèmes terrestres (ET) et Homme.

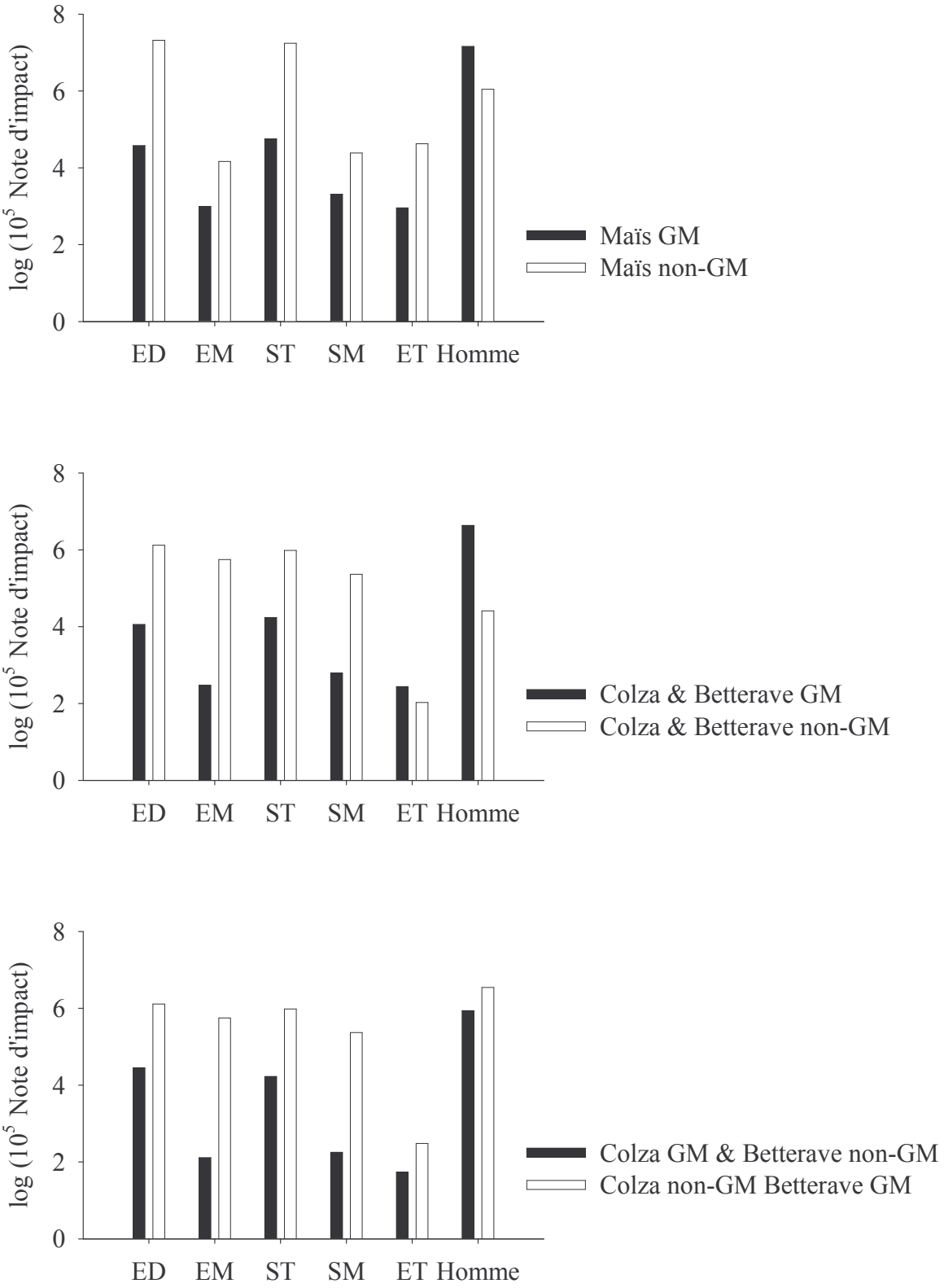


Figure 7.9 : Notes d'impact des différents systèmes étudiés (Tableau 4) dans le sol de Toulouse sur six compartiments cibles : eau douce (ED), eau de mer (EM), sédiment d'eau douce (ST), sédiment marin (SM), écosystèmes terrestres (ET) et Homme.

Ces résultats doivent être relativisés en raison de la prise en compte incomplète des itinéraires de désherbage pour les cultures non-GM. En l'absence des données complémentaires nécessaires, nous avons fait le choix de ne prendre en compte que les herbicides que nous avons étudiés. C'est-à-dire que par exemple, pour le cas des cultures de colza dans le programme de désherbage classique, nous n'avons considéré que la trifluraline et le métazachlore, alors qu'ils sont associés à d'autres herbicides (Chapitre 3). Ceci est aussi le cas pour les cultures de betterave et maïs. La prise en compte des autres herbicides et métabolites pourrait donc améliorer les notes des programmes de désherbage avec du glyphosate comparativement aux programmes conventionnels.

3. Comparaison des méthodes d'évaluation des impacts des herbicides

Si l'on compare les résultats obtenus avec les trois méthodes d'estimation des impacts des herbicides, de la moins précise (GUS) à la plus précise (PRZM), la tendance reste la même. D'une manière générale, le glyphosate présenterait moins de risque de dispersion dans l'environnement que les autres herbicides. L'utilisation d'un modèle, PRZM, permet de mettre en évidence l'effet du sol, contrairement à l'indicateur I-Phy qui semble peu discriminant à ce sujet. Le modèle PRZM pourrait ainsi permettre d'identifier des sols ou systèmes de culture à risques par rapport à des applications répétées de glyphosate. L'indice GUS permet aussi de mettre en évidence l'effet du sol, mais reste un indice peu précis. La prise en compte de la durée dans PRZM, de la variabilité climatique et pédologique (description dans le profil de sol) permet d'affiner les résultats et d'aboutir à une comparaison des impacts des herbicides sur plusieurs compartiments de l'environnement (sol, eau, air, plante). Enfin PRZM a mis en évidence le rôle déterminant de l'AMPA qui peut poser un problème à long terme dans le cas d'une utilisation massive de glyphosate.

Conclusion

Dans ce chapitre, l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus ont été utilisés pour faire une évaluation globale comparée des impacts des herbicides et plus généralement des cultures génétiquement modifiées et classiques. Les trois méthodes utilisées ont montré que le glyphosate, et par conséquent les cultures GM, permettraient de réduire les impacts environnementaux liés au désherbage des cultures. Cependant, un effet du sol a été mis en évidence et le calcul des notes globales d'impact des herbicides a montré que le désherbage avec du glyphosate est celui qui a le plus d'impact potentiel sur la santé humaine en raison des risques d'accumulation de son métabolite l'AMPA.

D'autre part, cette estimation est basée sur la modélisation numérique qui présente certaines limites. Par exemple, le modèle utilisé ne prend pas en compte les processus impliqués dans le transport de l'AMPA et de la trifluraline en profondeur ce qui conduit à une note d'impact sur l'eau très faible.

La méthode d'agrégation des flux permet de finaliser la comparaison entre les itinéraires techniques en calculant l'impact de chaque système de culture sur plusieurs compartiments cibles. Il ne prend cependant pas en compte le compartiment plante.

La substitution des cultures classiques par des cultures GM associées au glyphosate pourrait permettre de réduire à court terme la contamination de l'environnement par les herbicides. A long terme, cependant, aussi bien les résultats expérimentaux que la modélisation ont montré que l'AMPA pourrait s'accumuler de manière importante dans les sols, ce qui conduirait à une augmentation de sa détection dans l'eau alors que cette molécule fait déjà partie de celles qui sont les plus fréquemment détectées (IFEN, 2004). D'autre part, dans le cas d'une utilisation massive de glyphosate, il pourrait y avoir apparition de résistance des mauvaises herbes, ceci a déjà été observé (Perez & Kogan, 2003), et impliquerait l'utilisation d'herbicides supplémentaires. De plus, nous avons ici utilisé les doses moyennes de glyphosate utilisées dans les cultures, alors que dans certains cas, plus de quatre ou cinq désherbages au glyphosate sont nécessaires (CETIOM), conduisant à des doses élevées qui s'ajouteraient à celles qui résultent des emplois non agricoles de cet herbicide. Il pourrait aussi y avoir des effets sur le fonctionnement biologique des sols, puisque comme nous l'avons montré dans le chapitre 1, les résultats concernant l'impact du glyphosate sur la microflore ne sont pas clairement élucidés.

L'utilisation de cultures résistantes au glyphosate, comme toute innovation en termes de pratiques culturales, doit être raisonnée en fonction des contextes locaux. Les trois sites que nous avons choisis pour cette étude sont représentatifs des différentes situations où sont cultivés le colza, la betterave et le maïs, et les résultats ont montré que les impacts des cultures GM dépendent des situations agro-pédo-climatiques. Le modèle PRZM ainsi que la démarche proposée d'agrégation des impacts pourront être utilisés pour accéder à une régionalisation des résultats et représentent des outils d'aide à la décision plus complexes à mettre en œuvre que l'indice GUS ou l'indicateur I-Phy, mais permettant d'accéder à un niveau de précision supérieur avec une discrimination des situations en fonction des conditions environnementales.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le glyphosate est un herbicide à large spectre d'action dont l'impact sur l'environnement est généralement considéré comme peu important. Ceci est lié à son profil écotoxicologique favorable et à son utilisation en post-levée, appliqué sur les parties aériennes des mauvaises herbes. Par rapport aux herbicides appliqués sur le sol (inhibiteurs de germination, produits à systémie ascendante ou action racinaire), les herbicides à action foliaire permettent en théorie la réalisation des applications dirigées, plus ou moins ponctuelles, sur la cible à contrôler. En outre, une partie du produit, même à dose très élevée si l'on veut augmenter son efficacité, est interceptée par le couvert, diminuant les entrées directes d'herbicide dans le sol au moins à court terme. L'introduction de plantes génétiquement modifiées résistantes au glyphosate pourrait donc permettre de limiter les risques de pollution de l'environnement par les herbicides classiquement utilisés dans les cultures. Les conséquences sur l'environnement de la modification des pratiques de désherbage liées à l'introduction de cultures génétiquement modifiées résistantes au glyphosate (colza, betterave et maïs en particulier) ont cependant été peu étudiées jusqu'à présent. C'est un aspect supplémentaire à considérer dans l'évaluation globale des impacts de ce type d'innovation, en complément de questions plus spécifiques comme la dispersion des gènes de résistance ou l'hybridation avec des adventices sauvages, par exemple.

L'objectif de cette thèse était de comparer les impacts environnementaux liés au changement des pratiques de désherbage en étudiant le comportement dans l'environnement du glyphosate et de quatre herbicides sélectifs fréquemment utilisés dans les trois cultures mentionnées plus haut (trifluraline, métazachlore, métamitrone et sulcotrione). La comparaison du comportement et des impacts éventuels a été réalisée en utilisant plusieurs méthodes d'estimation des impacts des herbicides de précision croissante (indice, indicateur, modèle numérique). Trois sites représentatifs des principales situations où sont cultivées ces plantes aux points de vue climatique et pédologique ont été choisis, localisés près de Dijon, Châlons et Toulouse. Sur ces sites, la coordination entre plusieurs Instituts Techniques (CETIOM, Arvalis, ITB) a permis de mettre en place des dispositifs de suivi des impacts

biologiques de l'introduction des plantes génétiquement modifiées. Notre travail s'est déroulé en deux grandes parties: caractérisation au laboratoire des paramètres conditionnant le devenir des herbicides dans les sols des plates-formes, puis simulation du comportement de ces herbicides en conditions de plein champ pour estimer leurs impacts sur l'environnement.

La rétention et la dégradation des cinq herbicides dans les trois sols ont été d'abord déterminées au laboratoire pour caractériser la disponibilité des herbicides dans les sols au travers de l'évaluation de leur mobilité et de leur persistance. Le glyphosate est l'herbicide le plus fortement adsorbé dans les trois sols, l'adsorption de la trifluraline dans les sols est aussi importante, à l'inverse, le métazachlore, la métamitrone et la sulcotrione sont faiblement adsorbés. La réversibilité de l'adsorption des herbicides, étudiée lors des expériences de désorption, a montré que la désorption des herbicides est inversement corrélée à leur adsorption. Cependant, dans les sols calcaires où l'adsorption du glyphosate est plus modérée, il est plus aisément désorbable et peut présenter des risques de dispersion plus importants que les autres herbicides classiquement utilisés (trifluraline notamment). Par rapport à des herbicides dont l'adsorption est faible (métazachlore, métamitrone, sulcotrione), le glyphosate présente l'avantage de sa très faible mobilité potentielle.

La principale voie de dissipation du glyphosate et de la sulcotrione est la minéralisation. Pour le métazachlore et la métamitrone, la dissipation met surtout en oeuvre des processus de formation de résidus non extractibles et pour la trifluraline, la principale voie de dissipation est la volatilisation. Dans les conditions de laboratoire utilisées, la persistance des cinq herbicides est très faible, en particulier pour le glyphosate. Cependant, dans le sol de Toulouse (contenus élevés en cuivre et fer amorphe, faibles teneurs en phosphate) où son adsorption est élevée, il est plus persistant que la sulcotrione. Dans la plupart des cas, les vitesses et les taux de minéralisation des herbicides diminuent fortement avec la température entraînant une préservation des produits non dégradés sous une forme extractible, donc potentiellement disponible. La diminution de la température fait aussi diminuer la proportion des résidus non extractibles, probablement par un ralentissement des voies biologiques de formation de ce type de résidus. Le glyphosate, le métazachlore et la sulcotrione sont chacun dégradé en un métabolite majeur plus persistant que la molécule mère, avec une augmentation des quantités formées lorsque la température diminue. Enfin, l'absorption dans les tissus végétaux du glyphosate et de la sulcotrione ralentit leur dégradation. En particulier, l'accumulation de glyphosate non dégradé dans les tissus végétaux pourrait augmenter les

quantités de glyphosate dans le sol après restitution des résidus de récolte ou lors de la chute des feuilles traitées.

La dissipation et le transfert du glyphosate, de la trifluraline et du métazachlore ont été étudiés en conditions de plein champ sur un des sites. La trifluraline et l'AMPA présentent des risques importants de contamination de l'environnement à l'inverse du glyphosate et du métazachlore. La dissipation en conditions de plein champ est plus faible que celle qui a été observée au laboratoire, probablement à cause des conditions de température et d'humidité, les conditions de laboratoire ayant été fixées pour favoriser l'expression maximale des activités biologiques de dégradation. Cette expérimentation a été utilisée pour tester un modèle de simulation du devenir des herbicides, PRZM, utilisé par la suite dans l'évaluation environnementale. Le modèle a permis des simulations correctes à partir des paramètres mesurés en laboratoire, ce qui valide a posteriori le choix des méthodes de laboratoire pour caractériser le devenir des herbicides au champ. Pour affiner la précision du modèle, il s'est néanmoins avéré nécessaire de caler la constante de dégradation pour deux molécules (le glyphosate pour simuler correctement l'apparition de son métabolite, l'AMPA, et la trifluraline).

Les résultats obtenus au laboratoire ont ensuite été utilisés pour calculer : (1) l'indice GUS des herbicides et de leurs métabolites, qui permet d'estimer un risque de contamination des eaux souterraines, (2) l'indicateur I-Phy qui permet d'estimer un risque plus global de contamination de l'air, l'eau de surface et l'eau souterraine et (3) des indicateurs de risque obtenus par modélisation à l'aide du modèle PRZM. L'expérimentation réalisée en conditions de plein champ a permis de tester ce modèle et de le caler.

Les indices GUS des herbicides sont faibles, ce qui indique que les risques de contamination des eaux souterraines seront faibles, en particulier pour le glyphosate. La seule exception est la métamitrone dans le sol de Toulouse. En revanche, les risques seraient élevés pour les métabolites du métazachlore et de la sulcotrione. Les résultats obtenus avec I-Phy vont dans le même sens que ceux des indices GUS et montrent d'une manière générale, que les herbicides présentent peu de risques de contamination des eaux souterraines.

Pour estimer par modélisation numérique l'impact sur l'environnement des cultures GM, nous avons élaboré plusieurs scénarios des successions culturales en nous basant sur les rotations et itinéraires techniques existants sur les plates-formes expérimentales. Les résultats ont montré que plus la fréquence de retour des cultures GM augmente et plus l'impact de

l'itinéraire de désherbage associé (i.e. glyphosate) sur l'environnement est important. En particulier, les stocks d'AMPA dans le sol après douze ans d'application de glyphosate dans le cas d'une monoculture de maïs pourraient être très élevés. Contrairement à l'indice GUS et à l'indicateur I-Phy, le modèle PRZM permet de mettre en évidence des différences liées aux propriétés pédologiques des sols (l'impact potentiel des cultures GM est plus important dans le cas du sol de Toulouse), ainsi que des différences liées aux cultures (l'introduction de colza GM semble avoir un impact plus faible sur l'environnement que les cultures de betterave et de maïs).

Enfin, les stocks et flux obtenus par modélisation ont été agrégés selon la méthode proposée par Huijbregts (1999) pour aboutir à une estimation globale des impacts finaux des différents systèmes de cultures sur six cibles de l'environnement (eau douce, eau de mer, sédiments d'eau douce, sédiments marins, écosystèmes terrestres et population humaine). D'une manière générale, l'impact des cultures GM sur la population humaine estimé par cette méthode est élevé par rapport aux cultures classiques. Ce résultat est la conséquence de la persistance élevée de l'AMPA. En revanche, pour toutes les autres cibles étudiées (eau, sédiments, écosystèmes), les impacts liés aux cultures GM sont plus faibles que ceux des cultures classiques.

L'estimation des impacts des différents systèmes de culture présente un certain nombre de limites liées à celles de PRZM et à celles de la méthode d'agrégation des impacts. Le modèle n'a été testé que pour le site de Dijon, or nous avons utilisé le même calage pour les deux autres sites alors que les résultats obtenus au laboratoire ont montré la variabilité du comportement des herbicides en fonction du type de sol. Dans le modèle PRZM, la formation des résidus non extractibles n'est pas prise en compte bien que ceux-ci jouent un rôle important dans le devenir des herbicides dans le sol. La désorption des herbicides n'est pas décrite dans le modèle (or dans certains cas, la désorption du glyphosate peut être importante), en outre, la non linéarité des isothermes d'adsorption et la variation des paramètres avec le temps de séjour des herbicides dans le sol devrait être améliorée. La migration observée de l'AMPA et de la trifluraline en conditions de plein champ est probablement due à l'existence de transports par des voies préférentielles et n'a pas été prédite par ce modèle inadapté à la description de tels phénomènes. On peut donc supposer que les quantités lixiviées d'AMPA et de trifluraline, négligeables d'après la simulation, sont en réalité plus élevées et posent un risque de contamination supérieur à celui que nous avons estimé. Enfin, le modèle prend en compte de façon partielle le compartiment plante, qui joue un rôle important dans le devenir

des herbicides foliaires, notamment le glyphosate. Cependant, la description de ce compartiment ne permet pas de simuler le prélèvement des métabolites par la culture, et l'apport différé au sol des herbicides absorbés dans les tissus végétaux avec modification de leur dégradation n'est pas intégré dans le modèle. La prise en compte de ces processus constitue une voie d'amélioration de la précision des résultats.

Plusieurs voies d'amélioration sont envisageables par rapport aux résultats acquis au cours de cette thèse. La première concerne la modélisation des herbicides, par la prise en compte des processus mentionnés ci-dessus (résidus non extractibles, transport préférentiel, devenir des herbicides absorbés dans les tissus végétaux nécrosés). Certains de ces processus font déjà l'objet de travaux de modélisation (comme les transports préférentiels avec le modèle MACRO), d'autres sont à formaliser. Le deuxième type d'approfondissement porte sur la phase d'agrégation des impacts des herbicides. Dans cette étude, nous avons choisi un modèle utilisé couramment dans les études d'impacts, le modèle USES (Huijgbrets *et al.,* 2001), pour calculer les potentiels de toxicité des herbicides et de leurs métabolites. Nous avons posé que les potentiels de toxicité des métabolites du métazachlore et de la sulcotrione étaient égaux à ceux de leurs molécules mères en absence de données sur leur rétention, dégradation ou toxicité. Le calcul précis des potentiels correspondants permettrait d'améliorer la comparaison des systèmes de culture. D'autre part, les quantités lixiviées d'AMPA et de trifluraline utilisées pour estimer l'impact à partir d'une émission vers le compartiment « eau douce » étaient négligeables parce que le modèle ne peut pas décrire leur transport dans le profil de sol ce qui conduit à une note d'impact très faible et probablement non représentative de la réalité. Enfin, cette méthode ne prend pas en compte le compartiment « plante » qui joue un rôle important dans le devenir des herbicides foliaires et du glyphosate en particulier. Pour améliorer l'approche utilisée pour calculer les potentiels de toxicité, les modèles d'émission au niveau des parcelles sources pourraient être couplés à des modèles de transport vers des cibles (modèle hydrologiques, circulation atmosphérique).

Les herbicides et sites choisis dans cette étude présentent des caractéristiques contrastées qui doivent pouvoir permettre de généraliser les résultats obtenus à d'autres herbicides, situations pédo-climatiques et itinéraires techniques. Cependant, dans le cadre de l'utilisation du modèle PRZM, nous avons montré qu'il est important de caractériser le comportement des herbicides le plus finement possible pour améliorer la précision des résultats, ainsi la généralisation des résultats doit être réalisée avec précautions. Une approche

de spatialisation des résultats pourrait néanmoins permettre d'extrapoler nos résultats à une échelle plus vaste (bassin versant, région, bassin de production).

L'agrégation des impacts des herbicides montre que l'introduction de cultures résistantes au glyphosate semble constituer une réponse aux problèmes de contamination de l'environnement par les herbicides pour les sites étudiés. Cependant, le comportement de l'AMPA, métabolite du glyphosate, semble devoir poser à terme des risques environnementaux majeurs dus à son accumulation dans les sols. L'étude plus détaillée de ce métabolite ressort donc comme une priorité importante pour la suite de ce travail, concernant notamment sa propension à former des résidus non extractibles.

Nos résultats ont aussi montré que les bénéfices apportés dépendent du sol, de la culture et des herbicides remplacés. Il est donc indispensable de tenir compte du contexte local pour formuler des recommandations par rapport à cette innovation. D'autres aspects doivent aussi être pris en compte au moment de la prise de décision : résistance des mauvaises herbes, impact sur la microflore, flux de gènes, mais aussi des aspects économiques… Des questions spécifiques se posent sur l'utilisation du glyphosate. Les tonnages du glyphosate sont déjà les plus élevés, parce qu'outre le développement de son utilisation inhérent à l'introduction des cultures GM résistant à cet herbicide, il est beaucoup employé pour d'autres applications (agronomiques ou non) et que des doses importantes sont nécessaires pour obtenir une bonne efficacité. Il faut espérer que ce succès commercial ne se traduise pas par sa perte en raison de problèmes environnementaux. En effet, la fréquence de détection du glyphosate et de son métabolite lors des campagnes de surveillance de la qualité des eaux commence à être préoccupante. Ceci pose le problème plus général de « l'agrégation d'usages », nécessitant la mise en œuvre de démarches encore plus intégratives se rapprochant par exemple des méthodes d'analyse des cycles de vie.

Bibliographie

Bibliographie

ACTA (Association de Coordination Technique Agricole), 2004. Index phytosanitaire. Paris, 804 pages.

Addiscott, T., Smith, J. and Bradbury, N., 1995. Critical evaluation of models and their parameters. *Journal of Environmental quality* **24**, 803-807.

Agritox, 2004. *www.inra.fr/agritox/*

Ahmadi, M.S., Haderlie, L.C., Wicks, G.A., 1980. Effect of growth stage and water stress on baryard grass (*Echinochloa crusgalli*) control and on glyphosate absorption and translocation. *Weed Science* **28**, 277-282.

Alexander, A., 1980. Biodegradation of chemicals of environmental concern. *Science* **211**, 132-138.

Allen, R. and Walker, A., 1987. The influence of soil properties on the rates of degradation of metamitron, metazachlor and metribuzin. *Pesticide Science* **18**, 95-111.

Allen, R. and Walker, A., 1988. Effects of microbial inhibitors on the degradation rates of metamitron, metazachlor and metribuzin in soil. *Pesticide Science* **22**, 297-305.

Anderson, W.P., Richards, A.B. and Whitworth, J., 1968. Leaching of trifluralin, benefin and nitralin in soil columns. *Weed Science* **16**, 165-169.

André, P., Delisle, C.E., Revéret, J.P. and Sène, A., 1999. L'évaluation des impacts sur l'environnement. Processus, acteurs et pratique. Presses internationales Polytechniques, Québec, Canada. 416 pages.

Armstrong, A.C., Portwood, A.M., Leeds-Harrison, P.B., Harris, G.L. and Catt, J.A., 1996. The validation of pesticide leaching models. *Pest Management Science* **48**, 47-55.

Atkinson, D., 1985. Glyphosate damage symptoms and the effects of drift. Appendix I. In : *The Herbicide Glyphosate*, Grossbard, E., and Atkinson, D., Eds., Butterworth : London, p 455.

Aubin, J.A., and Smith, A.E., 1992. Extraction of [14C]Glyphosate from Saskatchewan soils. *Journal of Agricultural and food Chemistry* **40**, 1163-1165.

Baer, U., 1996. Comportement des pesticides dans les sols : Evaluation et simulation de la dissipation au champ. Thèse de Doctorat, Institut National Agronomique Paris-Grignon, 185 pages.

Baer, U. and Calvet, R., 1997. Simulation and prediction of dissipation kinetics of two herbicides in different pedo-climatic situations. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **68**, No 2, 213-237.

Baer, U. and Calvet, R., 1999. Fate of soil applied herbicides : experimental data and prediction of dissipation kinetics. *Journal of Environmental Quality* **28**, 1765-1777.

Bardsley, C.E., Savage, K.E. and Childers, V.O., 1968a. Trifluralin behavior in soil. I. Toxicity and persistence as related to organic matter. *Agronomy Journal* **60**, 159-160.

Bardsley, C.E., Savage, K.E. and Walker, J.C., 1968b. Trifluralin behavior in soil. II. Volatilization as influenced by concentration, time, soil moisture content and placement. *Agronomy Journal* **60**, 89-92.

Bariuan, J.V., Reddy, K.H. and Wills, G.D., 1999. Glyphosate injury, rainfastness, absorption, and translocation in purple nutsedge (*Cyperus rotundus*). *Weed technology* **13**, 112-119.

Barriuso, E., Koskinen, W. and Sorenson, B., 1992. Modification of atrazine desorption during incubation experiments. *The Science of the Total Environment* **123/124**, 333-344.

Barriuso, E., Laird, D.A., Koskinen, W.C. and Dowdy, R.H., 1994. Atrazine desorption from smectites. *Soil Science Society of America Journal* **58**, 1632-1638.

Barriuso, E., Calvet R, Schiavon M and Soulas G., 1996. Les pesticides et les polluants organiques des sols. Transformations et dissipation. *Etude et Gestion des Sols* **3/4**, 279-295 (Numéro spécial).

Barriuso, E., 2004. Evaluation des risques environnementaux des pesticides. INRA Ed., Paris, 123 pages.

Baum, E.J., 1998. Chemical property estimation. Theory and application. CRC Press LLC. USA. 386 pages.

Bedos, C. and Calvet, R., 2002. Modélisation des phénomènes de transport : Transfert dans l'atmosphère. *In* ECRIN, Club CRIN « Environnement et Société », Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, 2002. Modélisation des transferts de pesticides dans l'environnement. Paris, pp 137-146.

Beigel, C., Barriuso, E. and Di Pietro, L., 1997. Time dependency of triticonazole fungicide sorption and consequences for diffusion in soil. *Journal of Environmental Quality* **26**, 1503-1510.

Beigel, C., Charnay, M.P. and Barriuso, E., 1999. Degradation of formulated and unformulated triticonazole fungicide in soil: effect of application rate. *Soil Biology and Biochemistry* **31**, 525-534.

Beltran, J., Gerritse, R.G. and Hernandez, F., 1998. Effect of flow rate on the adsorption and desorption of glyphosate, simazine and atrazine in columns of sandy soils. *European Journal of Soil Science* **49**, 149-156.

Benbrook, C.M., Sexson, D.L., Wyman, J.A., Stevenson, W.R., Lynch, S., Wallendal, J., Diercks, S., Van Haren, R. and Granadino, C.A., 2002. Developping a pesticide risk assessment tool to monitor progress in reducing reliance on high-risk pesticide. *Amrican Journal of Potato Research* **79**, 183-199.

Benoit, P., 1994. Rôle de la nature des matières organiques dans la stabilisation des résidus de polluants organiques dans les sols. Thèse de Doctorat, Institut National Agronomique Paris-Grignon, 212 pages.

Berger, B.M, Dühlmeier, D. and Siebert, C.F., 1999. Tillage effects on persistence and distribution of trifluralin in soil. *Journal of Environmental Quality* **28**, 1162-1167.

Bergström, L.F. and Jarvis, N., 1994. Evaluation and comparison of pesticide leaching models for registration purpose. *Journal of Environmental Science and Health* **29**, 1061-1072.

Beulke, S. and H-P., Malkomes, 2001. Effects of the herbicides metazachlor and dinoterb on the soil microflora and the degradation and sorption of metazachlor under different environmental conditions. *Biology and Fertility of Soils* **33**, 467-471.

Bhandari, A., Novak, J.T. and Berry, D.F., 1996. Binding of 4-Monochlorophenol to soil. *Environmental Science and Technology* **30**, 2305-2311.

Bockstaller, C., Girardin, P. and Van der Werf, H.M.G., 1997. Use of agro-ecological indicators for the evaluation of farming systems. *European Journal of Agronomy* **7**, 261-270.

Bockstaller, C., 2004. Elaboration et utilisation des indicateurs. Exemple de I-Phy. *In* Estimation des risques environnementaux des pesticides, Barriuso, E. Coord. INRA, Paris, pages 75-86.

Bockstaller, C., Girardin, P., van der Werf, H.M.G. and Zimmer.C, 2004. Manuel de l'utilisateur du logiciel Indigo®. Grandes cultures-prairies. Indicateur produits phytos (I-Phy). INRA-ENSAIA-INP Lorraine-ARRA.

Boesten, J.J.T.I. and Van der Linden, A.M.A., 1991. Modelling the influence of sorption and transformation on pesticide leaching and persistence. *Journal of Environmental Quality* **20**, 425-435.

Breazeale, F.W. and Camper, N.D., 1970. Bacterial, fungal, and actinomycete populations in soils receiving repeated applications of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and trifluralin. *Applied Microbiology* **19**, 379-380.

Brentrup, F., Küsters, J., Kuhlmann, H. and Lammel, J., 2003a. Environmental impact assessment of agricultural production systems using life cycle assessment methodology. I. Theoratical concept of a LCA method tailored to crop production. *European Journal of Agronomy* **20**, 247-264.

Brentrup, F., Küsters, J., Kuhlmann, H. and Lammel, J., 2003b. Environmental impact assessment of agricultural production systems using life cycle assessment methodology. II. The application to N fertilizer use in winter wheat production systems. *European Journal of Agronomy* **20**, 265-279.

Bromilow, R.H., Evans, A.A. and Nicholls, P.H., 1999. Factors affecting degradation rates of five triazole fungicides in two soil types: 1. Laboratory incubations. *Pesticide Science* **55**, 1129-1134.

Brown, C.D., Hodgkinson, R.A., Rose, D.A., Syers, J.K. and Wilcockson, S.J., 1995. Movement of pesticides to surface waters from a heavy clay soil. *Pesticide Science* **43**, 131-140.

Brown, C.D., Baer, U., Günther, P., Trevisan, M. and Walker, A., 1996. Ring test with the models LEACHP, PRZM-2 and VARLEACH: Variability between model users in prediction of pesticide leaching using a standard data set. *Pesticide Science* **47**, 249-258.

Brücher, J. and Bergström, L., 1997. Temperature dependence of linuron sorption to three different agricultural soils. *Journal of Environmental Quality* **26**, 1327-1335.

Brusseau, M.L., Rao, P.S.C., Jessup, R.E. and Davidson, J.M., 1989. Flow interruption: a method for investigating sorption nonequilibrium. *Journal of Contaminant Hydrology* **4**, 223-240.

Brusseau, M.L., Larsen, T., Christensen, T.H., 1991. Rate-limited sorption and nonequilibirum transport of organic chemicals in low organic carbon aquifer materials. *Water Resources Research* **27**, 1137-1145

Calvet, R., Tercé, M., Arvieu, J.C., 1980. Mise au point bibliographique. Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. II. Les facteurs de l'adsorption. *Annales Agronomiques* **31**, 125-162.

Calvet, R., 1989. Adsorption of organic chemicals in soils. *Environmental Health Perspectives* **83**, 145-177.

Calvet, R., 1995. Modelling pesticide leaching in soils ; main aspects and main difficulties. *European Journal of Agronomy* **4**, 473-484.

Calvet, R., 2003. Le sol – *Propriétés et fonctions. Tome 1. Constitution et structure, phénomènes aux interfaces*. Editions France Agricole, Dunod. 456 pages.

Calvet, R., 2003. *Le sol – Propriétés et fonctions. Tome 2. Phénomènes physiques et chimiques*. Editions France Agricole, Dunod. 512 pages.

Caria, G., 2004. Modes opératoires MO-025, MO-026, MO-027 et MO-028. Laboratoire d'Analyse des Sols, INRA, 273 rue de Cambrai 62000 Arras.

Carlisle, S.M. and Trevors, J.T., 1986. Effect of the herbicide glyphosate on respiration and hydrogen consumption in soil. *Water, Air, and Soil Pollution* **27**, 391-401.

Carlisle, S.M. and Trevors, J.T., 1988. Glyphosate in the environment (Review article). *Water, Air, and Soil Pollution* **39**, 409-420.

Carsel, R.F., Smith, C.N., Mulkey, L.A., Dean, J.D. and Jowise, P., 1984. User's manual for the Pesticide Root Zone Model (PRZM): Release 1, Report EPA-600/3-84-109, US Environment Protection Agency, Athens, GA.

Carsel, R.F., Mulkey, L.A., Lorber, M.N. and Baskin, L.B., 1985. The Pesticide Root Zone Model (PRZM) : a procedure for evaluating pesticide leaching threats to groundwater. *Ecological Modelling* **30,** 49-69.

Carsel, R.F., Imhoff, J.C., Hummel, P.R., Cheplick, J.M. and Donigian, A.S.Jr, 1998. PRZM 3, a model for predicting pesticide and nitrogen fate in the crop root and unsaturated soil zones: Users manual for release 3.12. National Exposure Research Laboratory, Office of Research and Development, US Environment Protection Agency.

Carter, G.E. and Camper, N.D., 1975. Soil enrichment studies with trifluralin. *Weed Science* **23**, 71-74.

Caseley, J.C. and Coupland, D., 1985. Environmental and plant factors affecting glyphosate uptake, movement and activity. In *The Herbicide Glyphosate*, Grossbard, E., and Atkinson, D., Eds., Butterworth : London, 92-123.

Celis, R, Cox, L., Hermosin, M.C. and Cornejo, J., 1996. Retention of metamitron by model and natural particulate matter. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **65**, 245-260.

Cessna, A.J., Darwent, A.L., Townley-Smith, L., Harker, K.N. and Kirkland, K.J., 2000. Residues of glyphosate and its metabolite AMPA in canola seed following preharvest applications. *Canadian Journal of Plant Science* **80**, 425-431.

Chakravarty, P. and Chatarpaul, L., 1990. Non target effect of herbicides : Effect of glyphosate and hexazinone on soil microbial activity, microbial population, and in-vitro growth of ectomycorrhizal fungi. *Pesticide Science* **28**, 233-241.

Chamel, A., Gaillardon, P. and Gauvrit, C., 1991. La pénétration foliaire des herbicides. *In* Les herbicides. Mode d'action et principes d'utilisation. R. Scalla Ed. INRA Editions, pp7-49.

Champolivier, J. and Messéan, A., 1997. Impact du colza transgénique dans les systèmes de culture: étude du flux de gène. *OCL* **4**, 111-113.

Champolivier, J., Gasquez, J., Messéan, A., and Richard-Molard, M., 1999. Management of transgenic crops within the cropping system. *Gene Flow and Agriculture: Relevance for transgenic crops* **72**, 233-240.

Cherrier, R., Perrin-Ganier, C. and Schiavon, M., 2004. Degradation of sulcotrione in a brown soil amended with various organic matters. *Agronomie* **24**, 29-33.

Clay, S.A. and Koskinen, W.C., 1990. Characterization of alachlor and atrazine desorption from soils. *Weed Science* **38**, 74-80.

Cole, D.J., 1985. Mode of action of glyphosate - a literature analysis. In *The Herbicide Glyphosate*, Grossbard, E., and Atkinson, D., Eds., Butterworth : London, 48-74.

Compagnon, J.M. and J.M. Beraud, 1992. ICIA0051, un nouvel herbicide polyvalent de post-levée sélectif du maïs. ANPP – Quinzième conférence COLUMA Journées internationales sur la lutte contre les mauvaises herbes, Versailles – 2,3,4 Décembre 1992.

Coquet, Y. and Barriuso, E., 2002. Spatial variability of pesticide adsorption within the topsoil of a small agricultural catchment. *Agronomie* **22**, 389-398.

Coupland, D. and Caseley, J.C., 1979. Presence of ^{14}C activity in root exudates and guttation fluid from *Agropyron Repens* treated with ^{14}C-labelled glyphosate. *New Phytologist* **83**, 17-22.

Cox, L., Walker, A., Hermosin, M.C. and Cornejo, J., 1996a. Measurement and simulation of the movement of thiazasulfuron, clopyralid and metamitron in soil columns. *Weed Research* **36**, 419-429.

Cox, L., Hermosin, M.C., Cornejo, J. and Mansour, M., 1996b. Photolysis of metamitron in water in presence of soils and soil components. *Chemosphere* **33** (10), 2057-2064.

Cox, L., Koskinen, W.C. and Yen, P.Y., 1998. Changes in sorption of imidacloprid with incubation time. *Soil Science Society of America Journal* **62**, 342-347.

Cultivar, 2001. Désherbage : Raisonner à la parcelle. Dossier spécial « Les facettes du maïs » *Cultivar* **501**, 22-25.

Cupples, A.M., Sims, G.K., Hultgren, R.P. and Hart, S.E., 2000. Effect of soil conditions on the degradation of cloransulam-methyl. *Journal of Environmental Quality* **29**, 786-794.

Dao, T.H., Lavy, T.L., 1987. A kinetic study of adsorption and degradation of aniline, benzoic acid, phenol and diuron in soil suspensions. *Soil Science* **143**, 66-72.

Darmency, H., 1998. Questions à propos des variétés résistantes à des herbicides. *ANPP- Dix-septième conférence du COLUMA. Journées internationales sur la lutte contre les mauvaises herbes. Dijon, 9-11/12/1998,* 185-192.

Davies, H.A. and Marsh, J.A.P., 1977. The effect of herbicides on respiration and transformation of nitrogen in two soils. II. Dalapon, pyrazone and trifluralin. *Weed Research* **17**, 373-378.

Doussinault, G., 1998. Quelle est la place de la trangénèse pour l'amélioration des plantes? *Organismes génétiquement modifiés à l'INRA. Environnement, agriculture et alimentation*, 23-26.

Dick, R.E., and Quinn, J.P., 1995. Glyphosate-degrading isolates from environmental samples: occurence and pathways of degradation. *Applied Microbiology and Biotechnology* **43**, 545-550.

Dron, D. (Dir), 2003. D. Agriculture, territoire, environnement dans les politiques européennes. Dossiers de l'environnement de l'INRA n°23, Paris, 182 p.

Dubus, I.G., 2001. Taking uncertainty into account in pesticide fate modelling. *Ingénieries Numéro special phytosanitaires*, 73-77.

Dubus, I.G., Beulke, S. and Brown, C.D., 2002. Calibration of pesticide leaching models: critical review and guidance for reporting. *Pest Management Science* **58**, 745-758.

Dubus, I.G., Brown, C.D. and Beulke, S., 2003. Sensitivity analyses for four pesticides leaching models. *Pest Management Science* **59**, 962-982.

Eberbach, P.L., 1998. Applying non-steady-state compartmental analysis to investigate the simultaneous degradation of souluble and sorbed glyphosate (N-(Phosphonomethyl)glycine) in four soils. *Pesticide Science* **52**, 229-240.

ECRIN, Club CRIN « Environnement et Société », Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, 2002. Modélisation des transferts de pesticides dans l'environnement. Paris, 207 pages.

Elker, Z. and G.R., Stephenson, 1989. Physiological responses of maize and sorghum to four different safeners for metazachlor. *Weed research* **29**, 181-191.

Elmore, R.W., Roeth, F.W., Nelson, L.A., Shapiro, C.A., Klein, R.N., Knezevic, S.Z. and Martin, A., 2001. Glyphosate-resistant soybean cultivar yields compared with sister lines. *Agronomy Journal* **93**, 408-412.

Engelhardt, G. and Wallnöfer, P.R., 1978. Microbial transformation of the triazinone herbicide metamitron to desamino-metamitron. *Chemosphere* **6**, 463-466.

Escoffier, I. & Figarol, M., 2001. Maïs : désherber sans atrazine. *La France agricole*, 30-11-2001, 61-65.

Estes, T.L., Allen, R., Jones, R.L., Buckler, D.R., Carr, K.H., Gustafson, D.I., Gustin, C., McKee, M.J., Hornsby, A.G. and Richards, R.P., 2001. Predicted impact of transgenic crops on water quality and related ecosystems in vulnerable watersheds of the United States. Ref.

Faizah, A.W., Broughton, W.J. and John, C.K., 1980. Rhizobia in tropical legumes-XI. Survival in the seed environment. *Soil Biology and Biochemistry* **12**, 219-227.

Flury, M., 1996. Experimental evidence of tranport of pesticides through field soils- A review. *Journal of Environmental Quality* **25**, 25-45.

FOCUS, 2001. Focus wter scenarios in the EU evaluation process under 91/414/EEC. Report of the FOCUS Working Group on surface scenarios, EC Document Reference SANCO/4802), 245 p.

Fontaine, D.D., Havens, P.L., Blau, G.E. and Tillotson, P.M., 1992. The role of sensitivity analysis in groundwater risk modeling for pesticide. *Weed technology* **6**, 716-724.

Forlani, G., Mangiagalli, A., Nielsen, E., and Suardi, C.M., 1999. Degradation of the phosphonate herbicide glyphosate in soil: evidence for a possible involvment of unculturable microorganisms. *Soil Biology and Biochemistry* **31**, 991-997.

Franz, J.E., 1985. Discovery, development and chemistry of glyphosate. In *The Herbicide Glyphosate*, Grossbard, E., and Atkinson, D., Eds., Butterworth : London, 3-17.

Gabrielle, B., Menasserai, S. and Houot, S., 1995. Analysis and field evaluation of the Ceres models water balance component. *Soil Science Society of Americ Journal* **59**, 1403-1412.

Gabrielle, B., 1997. Mesure et modélisation du bilan environnemental du colza. *OCL* **4**, 220-227.

Gaillardon, P., 1991. La sélectivité des traitements herbicides. *In* Les herbicides. Mode d'action et principes d'utilisation. R. Scalla Ed. INRA Editions, pp 237-264.

Gaillardon, P., Barriuso, E. and Calvet, R., 1992. La disponibilité des herbicides dans le sol. ANPP – Quinzième conférence COLUMA. Journées internationales sur la lutte contre les mauvaises herbes. Versailles – 2,3,4 Décembre 1992. 75-84.

Gaillardon, P., 2004. Evaluation du comportement environnemental des pesticides dans le cadre des procédures d'homologation. *In* Estimation des risques environnementaux des pesticides, Barriuso, E. Coord. INRA, Paris, pages 25-40.

Gauvrit, C., 1996. Efficacité et sélectivité des herbicides. INRA, Paris. 158 pages.

Garratt, J.A., Capri, E., Trevisan, M., Errera, G. and Wilkins, R.M., 2002. Parametrisation, evaluation and comparison of pesticide leaching models to data from Bologna field site, Italy. *Pest Management Science* **58**, 3-20.

Gerritse, R.G., Beltran, J., and Hernandez, F., 1996. Adsorption of atrazine, simazine and glyphosate in soils of the Gnangara Mound, Western Australia. *Australian Journal of Soil Research* **34**, 599-607.

Ghadiri, H. and Rose, C.W., 2001. Degradation of endosulfan in a clay soil from cotton farms of western Queensland. *Journal of Environmental Management* **62**, 155-169.

Giesy, J.P., Dobson, S., and Solomon, K.R., 2000.Ecotoxicological assessment for Roundup® herbicide. *Review of Environmental Contaminants Toxicology* **167**, 35-120.

Gimsing, A.L. and Borggaard, O.K., 2001. Effect of KCl and $CaCl_2$ as background electrolytes on the competitive adsorption of glyphosate and phosphate on goethite. *Clays and Clay Minerals* **49**, 270-275.

Girardin, P., Bockstaller, C. and Merouzeau, L., 1998. Estimation de l'impact sur l'environnement de traitements phytosanitaires pour des colzas transgéniques résistants au glyphosate ou au glufosinate. *Courrier de l'environnement de l'INRA* **33**, 89-90.

Girardin, P., 1999. Ecophysiologie du maïs. AGPM, Paris, 323 pages.

Glass, R.L., 1984. Metal complex formation by glyphosate. *Journal of Agricutural Food and Chemistry* **32**, 1249-1253.

Glass, R.L., 1987. Adsorption of glyphosate by soils and clay minerals. *Journal of Agricutural Food and Chemistry* **35**, 497-500.

Glotfelty, D.E., Taylor, A.W., Turner, B.C. and Zoller, W.H., 1984. Volatilization of surface-applied pesticides from fallow soil. *Journal of Agricutural Food and Chemistry* **32**, 638-643.

Gougler J.A. and Geiger, D.R., 1981. Uptake and distribution of N-phosphonomethylglycine in sugar beet plants. *Plant Physiologist* **68**, 668-672.

Gouy, V. and Carluer, N., 2002. Modélisation des phénomènes de transport : Transfert vers les eaux de surface. *In* ECRIN, Club CRIN « Environnement et Société », Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, 2002. Modélisation des transferts de pesticides dans l'environnement. Paris, pp 114-135.

Granby, K. and Vahl, M., 2001. Investigation of the herbicide glyphosate and the plant growth regulators chlormequat and mepiquat in cereals produced in Denmark. *Food Additives and Contaminants* **18**, 898-905.

Gray, A., 2004. Genetically modified crops: Broader environmental issues. *Journal of Commercial Biotechnology* **10**, 234-240.

Grossbard, E., 1985. Effects of glyphosate on the microflora : with reference to the decomposition of treated vegetation and interaction with some plant pathogens. In *The Herbicide Glyphosate*, Grossbard, E., and Atkinson, D., Eds., Butterworth : London, 159-185.

Grossbard, E. and Wingfield, G.I., 1978. Effects of paraquat, aminotriazole and glyphosate on cellulose decomposition. *Weed Research* **18**, 347-353.

Grover, R., 1974. Adsorption and desorption of trifluralin, triallate and diallate by various adsorbents. *Weed Science* **22**, 405-408.

Grover, R.A.J., Banting, J.D. and Morse, P.M., 1979. Adsorption and bioactivity of di-allate, tri-allate and trifluralin. *Weed Research* **19**, 363-369.

Grunewald, K., Schmidt, W., Unger, C. and Hanschmann, G., 2001. Behavior of glyphosate and aminomethylphosphonc acid (AMPA) in soils and water of reservoir Radeburg II catchment (Saxony/Germany). *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* **164**, 65-70.

Gustafson, D.I., 1989. Groundwater Ubiquity Score : a simple method for assessing pesticide leachability. *Environmental Toxicology and Chemistry* **8**, 339-357

Guyot, G., 1997. *Climatologie de l'environnement*. Masson, Paris. 505 pages.

Hamaker, J.W. and Thompson, J.M., 1972. Adsorption, *In* Organic Chemicals in the Soil Environment, C.A.I. Goring and J.W. Hamaker Eds, M. Deker, New York, pp 49-143.

Hance, R.J., 1976. Adsorption of glyphosate by soils. *Pesticide Science* **7**, 363-366.

Haney, R.L., Senseman, S.A., Hons, F.M., and Zuberer, D.A., 2000. Effect of glyphosate on soil microbial activity. *Weed Science* **48**, 89-93.

Hang, M., Zhongyun, C., Yuhua, Z., and Meichi, C., 2001. Effects of trifluralin on soil microbial populations and the nitrogen fixation activities. *Journal of Environmental Science and Health* **B36**, 569-579.

Hart, M.R. and Brookes, P.C., 1996. Soil microbial biomass and mineralization of soil organic matter after 19 years of cumulative field applications of pesticides. *Soil Biology and Biochemistry* **28**, 1641-1649.

Heimlich, R.E., Fernandez-Cornejo, J., McBride, W., Klotz-Ingram, C., Jans, S. and Brooks, N., 2000. Genetically engineered crops: Has adsorption reduced pesticide use? *Agricultural Outlook*, August, 13-17.

Heinonen-Tanski, H., Rosenberg, C., Siltanen, H., Kilpi, S. and Simojoki, P., 1985. The effect of the annual use of pesticides on soil microorganisms, pesticide residues in the soil and barley yields. *Pesticide Science* **16**, 341-348.

Helweg, A., 1993. Degradation and adsorption of 14C-mecoprop (MCPP) in surface soils and subsoil. Influence of temperature, moisture content, sterilization and concentration on degradation. *The Science of the Total Environment* **132**, 229-241.

Hensley, D.L., Beuerman, D.S.N. and Carpenter, L., 1978. The inactivation of glyphosate by various soils and metal salts. *Weed Research* **18**, 287-291.

Hetherington, P.R., Reynolds, T.L., Marshall, G. and Kirkwood, R.C., 1999. The absorption, translocation and distribution of the herbicide glyphosate in maize expressing the CP-4 transgene. *Journal of Experimental Botany* **50**, 1567-1576.

Hollingsworth, E.B., 1980. Volatility of trifluralin from field soil. *Weed Science* **28**, 224-228.

Hollist, R.L. and Foy, C.L., 1971. Trifluralin interactions with soil constituents. *Weed Science* **19**, 11-16.

Höllrigl-Rosta, A., Kreuzig, R and Bahadir, M., 1999. Investigations on the metabolic fate of prochloraz in soil under field and laboratory conditions. *Pesticide Science* **55**, 531-538.

Hornsby, A.G. and Davidson, J.M., 1973. Solution and adsorbed fluometuron concentration distribution in a water-saturated soil: Experimental and predicted evaluation. *Soil Science Society of America Journal Proceedings* **37**, 823-828.

Hornsby, A.G., 1992. Site-specific pesticide recommandations: the final step in environmental impact prevention. *Weed Technology* **6**, 736-742.

Huijbregts, M.A.J., 1999. Priority assessment of toxic substances in life cycle assessment. Development and application of the multi-media fate, exposure and effect model USES-LCA. Interfaculty Department of Environmental Science, Faculty of Environmental Sciences, University of Amsterdam, The Netherlands, 87 pages.

Huijbregts, M.A.J., Thissen, U., Guinée, J.B., Jager, T., Kalf, D., van de Meent, D., Ragas, A.M.J., Wegener Sleeswijk, A. and Reijnders, L., 2000. Priority assessment of toxic substances in life cycle assessment. Part I: Calculation of toxicity potentials for 181 substances with the nested multi-media fate, exposure and effects model USES-LCA. *Chemosphere* **41**, 541-573.

Hulscher, T.E.M. and Cornelissen, G., 1996. Effect of temperature on sorption equilibrium and sorption kinetics of organic micropollutants – a review. *Chemosphere* **32**, 609-626.

IFEN (Institut Français de l'Environnement), 2003. Les pesticides dans les eaux – Cinquième bilan annuel – Données 2001. **37**, 69 pages.

Jackson, S.H., 2003. Use of PRZM-3 to validate a laboratory to field degradation conceptual model. *Pest Management Science* **60**, 8-16.

Jamagne, M., 1967. Bases et techniques d'une cartographie des sols. *Annales agronomiques* **Hors série 18**, 142 pages.

Jamagne, M., Bétrémieux, R., Bégon, J.C. and Mori, A., 1977. Quelques données sur la variabilité dans le milieu naturel de la réserve en eau des sols. *Bulletin technique Inf.* **324-325**, 627-641.

Jarvis, N. The MACRO model (Version 3.1). Technical description and sample simulation. Uppsala, Department of Soil Science, Swedish University of Agricultural Science. Reports and dissertations.

Johnson, W.G., Bradley, P.R., Hart, S.E., Buesinger, L. and Massey, R.E., 2000. Efficacy and weed management in glyphosate-resistant corn (Zea mays). *Weed Technology* **14**, 57-65.

Jolley, A.V. and Jonhstone, P.K., 1994. Degradation of trifluralin in three Victorian soils under field and laboratory conditions. *Australian Journal of Experimental Agriculture* **34**, 57-65.

De Jonge, H., and de Jonge, L.W., 1999. Influence of pH and solution composition on the sorption of glyphosate and prochloraz to a sandy loam. *Chemosphere* **39**, 753-763.

De Jonge, H., de Jonge, L.W., Jacobsen, O.H., Yamaguchi, and T., Moldrup, P., 2001. Glyphosate sorption of different pH and phosphorus content. *Soil science* **166**, 230-238.

Jones, R.L., 1988. Reflections on validation and applications of unsaturated zone models. Validation of flow and transport models for the unsaturated zone. Conference proceedings, 23 May 1988, Kuisodo, New Mexico (P.J. Wierenga and D. Bachelet, eds). Research report 88-55-04. Department of agronomy and horticulture, New Mexico State University, pp 197-205.

Ketchersid, M.L., Bovey, R.W. and Merckle, M.G., 1969. The detection of trifluralin vapors in air. *Weed Science* **17**, 484-485.

Kirkwood, R.C., Hetherington, R., Reynolds, T.L. and Marshall, G., 2000. Absorption, localisation, translocation and activity of glyphosate in barnyardgrass (*Echinochloa crus galli*): Influence of herbicide and surfactant concentration. *Pest Management Science* **56**, 359-367.

Kishore,G.M. and Jacob, G.S., 1987. Degradation of glyphosate by *Pseudomonas* sp. PG2982 via a sarcosine intermediate. *The Journal of Biological Chemistr*y **262**, 12164-12169.

Knuuttila, P., and Knuuttila,H., 1985. Molecular and crystalline structure of glyphosate. In *The Herbicide Glyphosate*, Grossbard, E., and Atkinson, D., Eds., Butterworth : London, 18-22.

Komoßa,D., Gennity, I. and Sandermann Jr, H., 1992. Plant metabolismof herbicides with C-P bonds : glyphosate. *Pesticide Biochemistry and Physiology* **43**, 85-94.

Koskinen, W.C., Cox, L. and Yen, P.Y., 2001. Changes in sorption/bioavailability of imidacloprid metabolites in soil with incubation time. *Biology and Fertility of Soils* **33**, 546-550.

Laabs, V., Amelung, W., Fent, G., Zech, W. and Kubiak, R., 2002a. Fate of ^{14}C-labeled soybean and corn pesticides in tropical soils of Brazil under laboratory conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **50**, 4619-4627.

Laabs, V., Amelung, W., Pinto, A. and Zech, W., 2002b. Fate of pesticides in tropical soils of Brazil under field conditions. *Journal of Environmental quality* **31**, 256-268.

Lafleur, K.S., McCaskill, W.R. and Gale Jr G.T., 1978. Trifluralin persistence in Congaree soil. *Soil Science* **126**, 285-289.

Lafleur, K.S., 1979. Sorption of pesticides by model soils and agronomics soils : rates and equilibria. *Soil Science* **127**, 94-101.

Lafleur, K.S., 1980. Loss of pesticides from Congaree sandy loam with time : characterization. *Soil Science* **130**, 83-87.

Larousse agricole. Le monde paysan au XXI^{ème} siècle. Sous la direction de Mazoyer, M., 2002. Co-édition Larousse-La France Agricole, 768 pages.

Laubier, F., 2002. Direction Gérénale de l'Agriculture et de la Forêt (DRAF) – Service de la Protection des Végétaux (SPV), Bretagne, Rennes. Communication personnelle.

Leaper, C. and Holloway, J., 2000. Adjuvants and glyphosate activity. Pest Management Science 56, 313-319.

Lehmann, R.G., Miller, J.R. and Laskowski, D.A., 1990. Fate of fluroxypyr: II. Desorption as a function of incubation time. *Weed Research* **30**, 383-388.

Lemley, A.T., Wagenet, R.J. and Zhong, W.Z., 1988. Sorption and degradation of aldicarb and its oxidation products in a soil-water flow system as a function of pH and temperature. *Journal of Environmental Quality* **17**, 408-414.

Levitan, L., Merwin, I. and Kovach, J., 1995. Assessing the relative environmental impacts of agricultural pesticides: the quest for a holistic method. *Agriculture, Ecosystems and Environment* **55**, 153-168.

Levitan, L., 1997. An overview of pesticide impact assessment systems (a.k.a "Pesticide Risk Indicator") based on indexing or ranking pesticides by environmental impact. Background paper prepared for the Organisation of Economic Cooperation and Developpement (OECD). Workshop on Pesticide Risk Indicators, 21-23 April 1997, Copenhagen, Denmark. 89 pages.

Lohninger, H., 1994. Estimation of soil partition coefficients of pesticides from their chemical structure. *Chemosphere* **29**, 1611-1626.

Loiseau, L. and Barriuso E, 2002. Characterization of the atrazine's bound (nonextractable) residues using fractionation techniques for soil organic matter. *Environmental Science and Technology* **36**, 683-689.

Lorber, M.N. and Offutt, C.K., 1986. A method for the assessment of ground water contamination potential. In Gardner, W.Y., Honeycutt, R.C. and Higg, H.N. (Eds). Evaluation of pesticides in ground water. American Chemical Society Symposium Series 315, Washington DC, pp 342-365.

Lundager Madsen, H.E., Christensen, H.H. and Gottlieb-Petersen, C., 1978. Stability constants of copper(II), zinc, manganese(II), calcium and magnesium complexes of *N*-(phosphonomethyl)glycine (glyphosate). *Acta Chemica Scandinavica* **A 32**, 79-83.

Ma, Q.L., Holland, P.T., James, T.K. and McNaughton, D.E., 2000. Persistence and leaching of the herbicides acetochlor and terbutylazine in an allophonic soil: comparisons of field results with PRZM-3 predictions. *Pest Management Science* **56**, 159-167.

McBride, M., 1991. Electron spin resonance study of copper ion complexation by glyphosate and related ligands. *Soil Science Society of America Journal* **55**, 979-985.

McBride, M. and Kung, K.H., 1989. Complexation of glyphosate and related ligands with iron (III). *Soil Science Society of America Journal* **53**, 1668-1673.

MacCall, P.J. and Agin, G.L., 1985. Desorption kinetics of picloram as affected by residence time in the soil. *Environ. Toxicol. Chem*. **4**, 37-44.

McConnell, J.S., and Hossner, L.R., 1985. pH-dependent adsorption isotherms of glyphosate. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **33**, 1075-1078.

McDougall, P., 2000. Biotechnology in crop protection and production. Part I- Commercial developments. *Agro food industry hi-tech* **3**, 32-37.

Madsen, K.H. and Streibig, J.C., 2000. Simulating weed management in glyphosate-tolerant crop greenhouse and field studies. *Pesticide Management Science* **56**, 340-344.

Malterre, F., Pierre, J-G. and Schiavon, M., 1998. Trifluralin transfer from topsoil. *Ecotoxicology and environmental safety* **39**, 98-103.

Mamy, L., 2001. Devenir des résidus de pesticides dans le sol dans les systèmes de culture employant des OGM résistants à ces molécules. Mémoire de DEA "Biosphère Continentale : Sols, écosystèmes, atmosphère". INRA, Grignon, 54 pages.

Mamy, L. and Barriuso, E., 2004a. Glyphosate adsorption in soils compared to herbicides replaced with the introduction of glyphosate resistant crops. *Soumis*.

Mamy, L., Barriuso, E. and Gabrielle, B., 2004. Comparative study of glyphosate fate with trifluralin, metazachlor, metamitron and sulcotrione ones in three soils when introducing glyphosate-resistant crops. *Soumis*.

Maqueda, C., Morillo, E., Undabeytia,T. and martin, F., 1998. Sorption of glyphosate and Cu(II) on a natural fulvic acid complex : mutual influence. *Chemosphere* **37**, 1063-1072.

Margni, M., D. Rossier, P. Crettaz and O. Jolliet, 2002. Life cycle impact assessment of pesticides on human health and ecosystems. *Agriculture, Ecosystems and Environment* **93**, 379-392.

Marsh, J.A.P., Davies, H.A. and Grossbard, E., 1977. The effect of herbicides on respiration and transformation of nitrogen in two soils. I. Metribuzin and glyphosate. *Weed Research* **17**, 77-82.

Medlin, C.R. and Shaw, D.R., 2000. Economic comparison of broadcast and site-specific herbicide applications in nontransgenic and glyphosate-tolerant Glycine max. *Weed Science* **48**, 653-661.

Menges, R.M. and Tamez, S., 1974. Movement and persistence of bensulide and trifluralin in irrigated soil. *Weed Science* **22**, 67-71.

Merrien, A. and Pouzet, A., 1989. Cahier technique. Agronomie. Colza. CETIOM, Paris, 56 pages.

Mervosh, T.L., Sims, G.K. and Stoller, E.W., 1995. Clomazone fate in soil as affected by microbial activity, temperature, and soil moisture. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **43**, 537-543.

Messéan, A., 2000. Impact des plantes transgéniques pour l'agriculture. *Compte Rendus de l'Académie d'Agriculture de France* **86**, 87-96.

Messersmith, C.G., Burnside, O.C. and Lavy, T.L., 1971. Biological and non-biological dissipation of trifluralin from soil. *Weed Science* **19**, 285-290.

Meylan, W., Howard, P.H. and Boethling, R.S., 1992. Molecular topology/fragment contribution method for predicting soil sorption coefficient. *Environmental Science and Technology* **26**, 1560-1567.

Michel, P., 2001. Nouveautés au Columa 2001 : Herbicides céréales, maïs, sorgho, tournesol, soja, doses en baisse, adjuvants et formulations. *Phytoma* **544**, 20-22.

Miles, C.J., and Moye, H.A., 1988. Extraction of glyphosate herbicide from soil and clay minerals and determination of residues in soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **36**, 486-491.

Miller, J.H., Kerley, P.E., Carter, C.H. and Thullen, R.J., 1975. Soil persistence of trifluralin, benefin and nitralin. *Weed Science* **23**, 211-214.

Monsanto, 2001. Le glyphosate. Dossier d'information. Monsanto Agriculture France SAS. Europarc du Chêne- 1, rue J.Monod 69673 BRON Cedex.

Morillo, E., Undabeytia, T. and Maqueda, C., 1997. Adsorption of glyphosate on the clay mineral montmorillonite : effect of Cu(II) in solution and adsorbed on the mineral. *Environmental Science and Technology* **31**, 3588-3592.

Morillo, E., Undabeytia, T., Maqueda, C., and Ramos, A., 2000. Glyphosate adsorption on soils of different characteristics. Influence of copper addition. *Chemosphere* **40**, 103-107.

Moshier, L.J., and Penner, D., 1978. Factors influencing microbial degradation of ^{14}C-glyphosate to $^{14}CO_2$ in soil. *Weed Science* **26**, 686-691.

Motekaitis, R.J. and Martell, A.E., 1985. Metal chelate formation by *N*-phosphonomethylglycine and related ligands. *Journal of Coordination Chemistry* **14**, 139-149.

Newton, M., Horner, L.M., Cowell, J.E., White, D.E. and Cole, E., 1994. Dissipation of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in North American forests. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **42**, 1795-1802.

Nicholls, P.H. and Evans, A.A., 1991. Sorption of ionisable organic compounds by field soils. Part 2 : Cations, bases and zwitterions. *Pesticide Science* **33**, 331-345.

Nomura, N.S. and Hilton, H.W., 1977. The adsorption and degradation of glyphosate in five Hawaïan sugarcane soils. *Weed Research* **17**, 113-121.

O'Connor, G.A., Wierenga, P.J., Cheng, H.H. and Doxtader, K.G.,1980. Movement of 2,4,5-T through large soil columns. *Soil Science* **130**, 157-162.

Oliver, L.R. and Frans, R.E., 1968. Inhibition of cotton and soybean roots from incorporated trifluralin and persistence in soil. *Weed Science* **16**, 199-203.

Olson, B.M. and Lindwall, C.W., 1991. Soil microbial activity under chemical fallow conditions : effects of 2,4-D and glyphosate. *Soil Biology and Biochemistry* **23**, 1071-1075.

Owen, M.D.K., 2000. Current use of transgenic herbicide-resistant soybean and corn in the USA. *Crop protection* **19**, 765-771.

Parekh, N.R., Walker, A., Roberts, S.J. and Welch, S.J., 1994. Rapid degradation of the triazone herbicide metamitron by a Rhodococcus sp. isolated from treated soil. *Journal of Applied Bacteriology* **77**, 467-475.

Parka, S.J. and Tepe, J.B., 1969. The disappearance of trifluralin from field soils. *Weed Science* **17**, 119-122.

Parker, L.W. and Doxtader, K.G., 1983. Kinetics of the microbial degradation of 2,4-D in soil: Effects of temperature and moisture. *Journal of Environmental Quality* **12**, 553-558.

Parrish, R.S., Smith, C.N. and Fong, F.K., 1992. Tests of the Pesticide Root Zone Model and the Aggregate Model for transport and transformation of aldicarb, metolachlor and bromide. *Journal of Environmental Quality* **21**, 685-697.

Payne, S.A. and Oliver, L.R., 2000. Weed control programs in drilled glyphosate-resistant soybean. *Weed Technology* **14**, 413-422.

Pennell, K.D., Hornsby, A.G., Jesup, R.E. and Rao, P.S.C., 1990. Evaluation of five simulation models for predicting aldicarb and bromide behavior under field conditions. *Water Resources Research* **26**, 2679-2693.

Perez, A. and Kogan, M., 2003. Glyphosate-resistant *Lolium multiflorum* in Chilean orchards. *Weed Research* **43**, 12-19.

Peter, C.J. and Weber, J.B., 1985. Adsorption and efficacy of trifluralin and butalin as influenced by soil properties. *Weed Science* **33**, 861-867.

Piccolo, A., Celano, G., Arienzo, M. and Mirabella, A., 1994. Adsorption and desorption of glyphosate in some european soils. *Journal of Environmental Science and Health* **B29**, 1105-1115.

Piccolo, A., Celano, G., and Conte, P., 1996. Adsorption of glyphosate by humic substances. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **44**, 2242-2246.

Pipke, R. and Amrhein, N., 1988. Degradation of the phosphonate herbicide glyphosate by *Arthrobacter atrocyaneus* ATCC 13752. *Applied and Environmental Microbiology* **54**, 1293-1296.

Pons, N., 1997. Comportement des pesticides dans les sols et conséquences sur leur biodisponibilité et persistance. Application aux sulfonylurées utilisées à très faibles doses : cas du metsulfuron-méthyl. Thèse de Doctorat, Institut National Agronomique Paris-Grignon, 185 pages.

Probst, G.W., Golab, T., Herberg, R.J., Holzer, F.J., Parka, S.J., Van der Schans, C. and Tepe, J.B., 1967. Fate of trifluralin in soils and plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **15**, 592-599.

Real, B., 2004. Démarche proposée par le CORPEN pour l'estimation des risques de contamination des eaux. *In* Estimation des risques environnementaux des pesticides, Barriuso, E. Coord. INRA, Paris, pages 87-103.

Reddy, K.N. and Locke, M.A., 1994. Prediction of soil sorption (Koc) of herbicides using semiempirical molecular properties. *Weed Science* **42**, 453-461.

Reddy, K.N., 2000. Factors affecting toxicity, absorption, and translocation of glyphosate in redvine (*Brunnichia ovata*). *Weed Technology* **14**, 457-462.

Reus, J., Leenderste, P., Bockstaller, C., Fomsgaard, I., Gutsche, V., Lewis, K., Nilsson, C., Pussemier, L., Trevisan, M., Van der Werf, H.M.G., Alfarroba, F., Blümel, S., Isart, J., McGrath, D. and Seppälä, T., 2002. Comparison and evaluation of eight pesticide environmental risk indicators developped in Europe and recommendations for future use. *Agriculture, Ecosystems and Environement* **90**, 177-187.

Roberts, T., Editor in chief, 1998. Metabolic pathways of agrochemicals. Part 1 : Herbicides and plant growth regulators. *Published by The Royal Society of Chemistry.*

Robertson, B.K., and Alexander, M., 1994. Growth-linked and cometabolic biodegradation : possible reason for occurrence or absence of accelerated pesticide biodegradation. *Pesticide Science* **41,** 311-318.

Rodrigues, J.J.V., Worsham, A.D. and Corbin, F.T., 1982. Exudation of glyphosate from wheat (*Triticum aestivum*) plants and its effects on interplanted corn (*Zea mays*) and soybeans (*Glycine max*). *Weed Science* **30**, 316-320.

Roslycky, E., 1982. Glyphosate and the response of the soil microbiota. *Soil Biology and Biochemistry* **14**, 87-92.

Rouchaud, J., Metsue, M., Van Himme, M., Bulcke, R., Gillet, J. and Vanparys, L., 1989. Soil metabolism of the herbicide metazachlor in barley and vegetable crop. *Med. Fac. Landbouww. Rijksuniv. Gent 54/2a*, 257-261.

Rouchaud, J., Metsue, M., Van Himme, M., Bulcke, R., Gillet, J. and Vanparys, L., 1992. Soil degradation of metazachlor in agronomic and vegetable crop fields. *Weed Science* **40**, 149-154.

Rouchaud, J., Thirion, D., Callens, D. and Bulcke, R., 1996. Soil dissipation of the post-emergence herbicide sulcotrione in maize crops treated with organic fertilizers. *Bulletin of Environmental Contaminant Toxicology* **57**, 398-405.

Rouchaud, J., Neus, O., Callens, D. and Bulcke, R., 1998a. Sulcotrione soil persistence and mobility in summer maize and winter wheat crops. *Weed Research* **38**, 361-371.

Rouchaud, J., Neus, O., Bulcke, R, Cools, K. and Eelen, H., 1998b. Sulcotrione soil metabolism in summer corn crops. *Bulletin of Environmental Contaminant Toxicology* **61**, 669-676.

Roy, N.D., Konar, S.K., Banerjee, S., Charles, D.A., Thompson, D.G. and Prasad, R., 1989. Persistence, movement and degradation ofglyphosate in selected Canadian boreal forest soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **37**, 437-440.

Rueppel, M., Brightwell, B.B., Schaefer, J., and Marvel, J.T., 1977. Metabolism and degradation of glyphosate in soil and water. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **25**, 517-528.

Russo, D., Zaidel, J., Laufer, A. and Gertsl, Z., 2001. Numerical analysis of transport of trifluralin from a subsurface dripper. *Soil Science Society of America Journal* **65**, 1648-1658.

Sabljić, A., Güsten, H., Verhaar, H. and Hermens, J., 1995. QSAR modelling of soil sorption. Improvements and systematics of log Koc vs. log Kow correlations. *Chemosphere* **31**, 4489-4514.

Saffih-Hdadi, K., Brückler, L. and Barriuso, E., 2003. Modeling sorption and biodegradation of parathion and its metabolite paraoxon in soil. *Journal of Environmental Quality* **32**, 2207-2215.

Sanchez-Martin,M.J., Lorenzo, L.R., Crisanto, T., Arienzo, M. and Sanchez-Camazano, M., 1995. Influence of soil properties on the adsorption and mobility of metamitron. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* **26**, 3243-3259.

Sandberg, C.L., Meggitt, W.F. and Penner, D., 1980. Absorption, translocation and metabolism of 14C-glyphosate in several weed species. *Weed Research* **20**, 195-200.

Satchivi, N.M., Wax, L.M., Stoller, E.W. and Briskin, D.P., 2000. Absorption and translocation of glyphosate isopropylamine and trimethylsulfonium salts in *Abutilon theophrasti* and *Setaria faberi*. *Weed Science* **48**, 675-679.

Sauer, T.J., Fermanich, K.J. and Daniel, T.C., 1990. Comparison of the Pesticide Root Zone Model simulated and measured pesticide mobility under two tillage sytems. *Journal of Environmental Quality* **19**, 727-734.

Savage, K.E. and Barrentine, W.L., 1969. Trifluralin persistence as affected by depth of soil incorporation. *Weed Science* **17**, 349-352.

Savage, K.E., 1973. Nitralin and trifluralin persistence in soil. *Weed Science* **21**, 285-288.

Scalla, R. and Gauvrit, C., 1991. Mécanismes d'action phytotoxique des autres famille d'herbicides. In Les herbicides, mode d'action et principes d'utilisation. Sous la direction de R. Scalla. INRA. Paris.

Scharma, S.D. and Singh, M., 2001. Environemental factors affecting absorption and bio-efficacy of glyphosate in Florida beggarwed (*Desmodium Tortuosum*). *Crop Protection* **20**, 511-516.

Schiavon, M., 1980. Contribution à l'étude du mouvement et de la dégradation de l'atrazine dans deux sols agricoles drainés. Thèse de Docteur es Sciences Naturelles, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 191 pages.

Sharer, M., Park, J.H., Voice, T.C. and Boyd, S.A., 2003. Aging effects on the sorption-desorption characteristics of anthropogenic organic compounds in soil. *Journal of Environmental Quality* **32**, 1385-1392.

Shaw, D.R., Arnold, J.C., Snipes, C.E., Laughlin, D.H. and Mills, J.A., 2001. Comparison of glyphosate-resistant and nontransgenic soybean (*Glycine max*) herbicide systems. *Weed Technology* **15**, 676-685.

Shelton, D.R. and Doherty, M.A., 1997. A model describing pesticide bioavailability and biodegradation in soil. *Soil Science Society of America Journal* **61**, 1078-1084.

Smith, A.E. and Aubin, A.J., 1993. Degradation of 14C-glyphosate in Saskatchewan soils. *Bulletin of Environmental Contaminant Toxicology* **50**, 499-505.

Soulas, G. et Fournier, J.C., 1978. La dégradation microbienne des pesticides. *Cultivar*, 7-9.

Soulas, G. and Lagacherie, B., 2001. Modelling of microbial degradation of pesticides in soils. *Biology and Fertility of Soils* **33**, 551-557.

Southwick, L.M., Willis, G.H., Mercado, O.A. and Bengston, R.L., 1997. Effect of subsurface drains on runoff losses of metolachlor and trifluralin from Mississipi River alluvial soil. *Archives of environmental contamination and toxicology* **32**, 106-109.

Sprankle, P., Meggit, W.F., and Penner, D., 1975a. Rapid inactivation of glyphosate in the soil. *Weed Science* **23**, 224-228.

Sprankle, P., Meggit, W.F., and Penner, D., 1975b. Adsorption, mobility and microbial degradation of glyphosate in the soil. *Weed Science* **23**, 229-234.

Sprankle, P., Meggit, W.F., and Penner, D., 1975c. Absorption, action and translocation of glyphosate. *Weed Science* **23**, 235-240.

SPV (Service régional de la Protection des Végétaux), Avertissements agricoles, 2001a. Maïs : désherber sans atrazine. SRPV Ile de France, Mars 2001.

SPV (Service régional de la Protection des Végétaux), Avertissements agricoles, 2001b. Grandes Cultures : Maïs. SRPV Aquitaine. *Bulletin Technique* **6**, Avril 2001.

SPV (Service régional de la Protection des Végétaux), Avertissements agricoles, 2002. Grandes Cultures : Maïs. SRPV Ile de France. *Bulletin Technique* No3 du 12-02-2002.

Strange-Hansen, R., Holm, P.E., Jacobsen, O.S. and Jacobsen, C.S., 2004. Sorption, mineralization and mobility of N-(phosphonomethyl)glycine (glyphosate) in five different types of gravel. *Pest Management Science* **60**, 570-578.

Streck, T., Poletika, N.N., Jury, W.A., Farmer, W.J., 1995. Description of simazine transport with rate-limited, two-stage, liear and non-linear sorption. *Water Resources Research* **31**, 811-822.

Subramaniam, V. and Hoggard, P.E., 1988. Metal complexes of glyphosate. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **36**, 1326-1329.

Swann, C.W. and Behrens, R., 1972. Phytotoxicity of trifluralin vapors from soil. *Weed Science* **20**, 143-146.

Tao, S. and Lu X., 1999. Estimation of organic carbon normalized sorption coefficient (Koc) for soils by topological indices and polarity factors. *Chemosphere* **39**, 2019-2034.

Tavares, M.C.H., and Rezende de O, M.O., 1998. Effect of humic acid on the sorption of trifluralin by soils. *Journal of Environmental Science and Health* **B36**, 749-767.

Tessier, D., Bigorre, F. and Bruand, A., 1999. La capacité d'échange : outil de prevision des propriétés physiques des sols. *Compte-rendus de l'Académie d'Agriculture de France* **85**, 37-46.

Thirunarayanan, K., Zimdahl, R.L. and Smika, D.E., 1985. Chlorsulfuron adsorption and degradation in soil. *Weed Science* **33**, 558-563.

Tomlin, C., Editor, 1995. The pesticide manual. Incorporating the agrochemicals handbook. tenth edition. *Crop protection publication*.

Torstensson, N.T.L. and Aamisepp, A., 1977. Detoxification of glyphosate in soil. *Weed Research* **17**, 209-212.

Torstensson, L., 1985. Behaviour of glyphosate in soils and its degradation. In *The Herbicide Glyphosate*, Grossbard, E., and Atkinson, D., Eds., Butterworth : London, 137-150.

Trevisan, M., Errera, G., Goerlitz, G., remy, B. and Sweeney, P., 2000. Modelling ethoprophos and bentazone fate in a sandy humic soil with primary pesticide fate model PRZM-2. *Agricultural Water Management* **44**, 317-335.

USEPA, U.S. Environmental Protection Agency and Science Applications International Corporation. *LCAccess – LCA 101*, 2001. Retrieved from http://www.epa.gov/ORD/NRMLR/lcaccess/lca101.htm

Van der Pas, L.J.T., Matser, A.M., Boesten, J.J.T.I. and Leistra, M., 1999. Behaviour of metamitron and hydroxy-chlorothalonil in low-humic sandy soils. *Pesticide Science* **55**, 923-934.

Van der Werf, H.M.G., 1996. Assessing the impact of pesticides on the environment. *Agriculture, Ecosystems and Environment* **60**, 81-96.

Van der Werf, H.M.G. and Zimmer, C., 1998. An indicator of pesticide environmental impact based on a fuzzy expert system. *Chemosphere* **36**, 2225-2249.

Veiga, F., Zapata, J.M., Fernandez Marcos,M.L. and Alvarez, E., 2001. Dynamics of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in a forest soil in Galicia, north-west Spain. *The Science of the Total Environment* **271**, 135-144.

Villeneuve, J.P., Lafrance, P., Banton, O., Frechette, P. and Robert, C., 1988. A sensitivity analysis of adsorption and degradation parameters in the modeling of pesticide transport in soils. *Journal of Contaminant Hydrology* **3**, 77-96.

Vink, J.P.M. and Van der Zee, S.E.A.T.M., 1996. Some physicochemical and environmental factors affecting transformation rates and sorption of the herbicide metamitron in soil. *Pesticide Science* **46**, 113-119.

Vischetti, C., Marucchini, C., Leita, L., Ceccon, P. and Giovanardi, R., 1997. Soil behaviour of metamitron in laboratory and lysimeter studies. *Agronomie* **17**, 367-373.

Vischetti, C., C. Marucchini, C. Casucci, L. Leita and G. Porzi, 1999. Transformation of metamitron in a sandy clay loam soil. *Agronomie* **19**, 477-481.

Von Wiren-Lehr, S., Komoßa, D., Gläßgen, W.E., Sandermann, H.Jr, and Scheunert, I., 1997. Mineralization of [^{14}C]Glyphosate and its plant-associated residues in arable soils originating from different farming systems. *Pesticide Science* **51**, 436-442.

Walker, A. and Brown, P.A., 1985. The relative persistence in soil of five acetanilide herbicides. *Bulletin of Environmental Contaminant Toxicol*ogy **34**, 143-149.

Walker, A. and Welch, S.J., 1991. Enhanced degradation of some soil-applied herbicides. *Weed Research* **31**, 49-57.

Walker, A. and Welch, S.J., 1992. Further studies of the enhanced biodegradation of some soil-applied herbicides. *Weed Research* **32**, 19-27.

Walker, A., Welch, S.J., Melacini, A. and Moon, Y.H., 1996. Evaluation of three pesticides leaching models with experimental data for alachlor, atrazine and metribuzin. *Weed Research* **36**, 37-47.

Wardle, D.A., and Parkinson, D., 1991. Relative importance of the effect of 2,4-D, glyphosate, and environmental variables on the soil microbial biomass. *Plant and soil* **134**, 209-219.

Wardle, D.A., and Parkinson, D., 1992. Influence of the herbicides 2,4-D and glyphosate on soil microbial biomass and activity : a field experiment. *Soil Biology and Biochemistry* **24** (2), 185-186.

Wauchope, D., 1976. Acid dissociation constants of arsenic acid, methylarsonic acid (MAA), dimethylarsinic acid (cacodylic acid), and *N*-(phosphonomethyl)glycine (glyphosate). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **24**, 717-721.

Wauchope, R.D., Estes, T.L., Allen, R., Baker, J.L., Gustafson, D.I., Hornsby, A.G., Jones, R.L. and Richards, R.P., 2001. Predicted impact of transgenic, herbicide-tolerant corn on drinking water in vulnerable watersheds of the Midwestern United States. *Presented at IUPAC conference, Brisbane, Australia, July 4, 2001.*

Weber Jr, W.J., Huang, W. and Yu, H., 1998. Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic contaminants by soils and sediments. 2. Effects of soil organic matter heterogeneity. *Journal of Contaminant Hydrology* **31**, 149-165.

White, R.E., 1997. Principles and practice of soil science. The soil as a natural resource. Blackwell Science, Victoria, Australia. 348 pages.

Wilson, J.S. and Foy, C.L., 1992. Influence of various soil properties on the adsorption and desorption of ICIA-0051 in five soils. *Weed Technology* **6**, 583-586.

Worrall, F., D.A. Wooff, A.H. Seheult and F.P.A. Coolen, 2000. New approaches to assessing the risk of groundwater contamination by pesticides. *Journal of the Geological Society, London* **157**, 877-884.

Wright,W.L. and Warren, G.F., 1965. Photochemical decomposition of trifluralin. *Weeds* **13**, 329-331.

Wyrill, J.B. and Burnside, O.C., 1976. Absorption, translocation and metabolism of 2,4-D and glyphosate in common milkweed and hemp dogbane. Weed Science 24, 557-566.

Yaron, B., Calvet, R. and Prost., R., 1996. Soil pollution. Processes and dynamics. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 313 pages.

Ying, G.G. and Williams, B., 2000. Dissipation of herbicides in soil and frapes in a South Australian vineyard. *Agriculture, Ecosystems and Environment* **78**, 283-289.

Zimdahl, R.L. and Gwynn, S.M., 1977. Soil degradation of three dinitroanilines. *Weed Science* **25**, 247-251.

Annexes

Annexe I

Synthèse des stratégies de substitution de l'atrazine

Introduction

Au début de ce travail de thèse, les menaces de limitation d'utilisation de l'atrazine ainsi que son interdiction effective en 2004 étaient déjà connues. Les cultures de maïs des plates-formes inter-instituts étaient désherbées depuis 1995 avec des préparations contenant de l'atrazine. Il était donc apparu plus judicieux de devancer cette interdiction et de ne pas utiliser l'atrazine comme herbicide de référence pour les cultures de maïs. Pour raisonner le choix d'un autre herbicide alternatif, une enquête auprès de la profession (conseillers agricoles, Ex-AGPM – Arvalis) sur les prévisions d'évolution des stratégies de désherbage du maïs a été réalisée. Cette annexe présente la synthèse de cette enquête qui a été à la base du choix de la sulcotrione comme herbicide de référence pour la culture de maïs.
De nombreuses matières actives plus ou moins récentes sont homologuées pour le désherbage du maïs. L'objectif de cette étude est de faire le point sur les matières actives utilisables et sur les stratégies mises au point, puis de comparer le potentiel de pollution de ces substances, à l'aide notamment d'un modèle numérique.

I. Synthèse des principales matières actives pour le désherbage du maïs

Les matières actives les plus utilisées pour le désherbage du maïs sont rassemblées dans le tableau AI.1, avec indication des principales préparations contenant ces matières actives.

Tableau AI.1 : Matières actives de base des herbicides du maïs

Herbicide	Formule brute	Solubilité ($mg\ L^{-1}$)	Pression de vapeur (mPa)	Préparations
Acétochlore	$C_{14}H_{20}ClNO_2$	233	$4.5\ 10^{-6}$	Harness MT, Trophée
Aclonifen	$C_{12}H_9ClN_2O_3$	1.4	$1.6\ 10^{-2}$	Challenge 600
Alachlore	$C_{14}H_{20}ClNO_2$	242	2.9	Lasso
Amétryne	$C_9H_{17}N_5S$	200	0.365	Callitryne 500
Atrazine	$C_8H_{14}ClN_5$	33	0.039	Atratex
Bénoxacor	$C_{11}H_{11}Cl_2NO_2$	20	0.59	Safeneur, Visor
Bentazone	$C_{10}H_{12}N_2O_3S$	570	0.46	Basagran, Basamaïs, Cambio
Bromoxynil	$C_7H_3Br_2NO$	130	1	Amiral, Emblem, Geodis, Goeland, Saxo
Clopyralid	$C_6H_3Cl_2NO_2$	130	1.33	Lontrel 100
Cycloxydime	$C_{17}H_{27}NO_3S$	143000 (pH 7)	0.01	Devin, Stratos
2,4-D	$C_8H_6Cl_2O_3$	311	11	Wembley
Dicamba	$C_8H_6O_3Cl_2$	6500	4.5	Banvel
Diméthènamide	$C_{12}H_{18}ClNO_2S$	1200	36.7	Frontière, Syntaxe
EPTC	$C_9H_{19}NOS$	375	0.01	Capselane, Eradicane G
Flufénacet	$C_{14}H_{13}F_4N_3O_2S$	56	$90\ 10^{-3}$	
Fluroxypyr	$C_7H_5Cl_2FN_2O_3$	91	$3.784\ 10^{-6}$	Garator
Isoxaflutole	$C_{15}H_{12}F_3NO_4S$	6.2	$10\ 10^{-3}$	Acajou, Atoll, Merlin
Linuron	$C_9H_{10}O_2Cl_2N_2$	81	0.051	
Mésotrione	$C_{14}H_{13}NO_7S$	15000 (pH 6)	$5.7\ 10^{-3}$	Calisto
Métolachlore	$C_{15}H_{22}ClNO_2$	488	4.2	Duelor
Métosulam	$C_{14}H_{13}Cl_2N_5O_4S$	700 (pH 7)	$4\ 10^{-10}$	Presto
Nicosulfuron	$C_{15}H_{18}N_6O_6S$	12200 (pH 7)	$7.5\ 10^{-2}$	Milagro, Pampa
Pendiméthaline	$C_{13}H_{19}O_4N_3$	0.3	4.03	Indiana, Prowl
Prosulfuron	$C_{15}H_{16}F_3N_5O_4S$	4000 (pH 6.8)	$3.5\ 10^{-3}$	
Pyridate	$C_{19}H_{23}ClN_2O_2S$	1.5	$130\ 10^{-6}$	Duogran, Lentagran
Rimsulfuron	$C_{14}H_{17}N_5O_7S_2$	7300 (pH 7)	$1.5\ 10^{-3}$	Basis, Cursus, Titus
Sulcotrione	$C14H_{13}ClO_5S$	165	$5.39\ 10^{-3}$	Mikado, Sulko
Terbutryne	$C_{10}H_{19}N_5S$	22	0.225	Igrater, Terbutrex, Zephir
Pendiméthaline + Diméthènamide				Beloga S
Isoxaflutole + Flufénacet				Boreal
Bromoxynil + Pyridate				Bropyr
Métosulam + Flufénacet				Diplôme
Prosulfuron + Bromoxynil				Eclat
Métolachlore + Bénoxacor + Métosulam				Gao
Isoxaflutole + Aclonifen				Lagon

II. Synthèse des itinéraires techniques de désherbage sans atrazine

Plusieurs stratégies de désherbage du maïs sont envisageables. Elles peuvent consister en des traitements en pré-levée seuls, en pré-levée associés à des traitements complémentaires en post-levée, en post-levée précoce ou en post-levée. Elles dépendent aussi de la flore impliquée. Le tableau AI.2 résume les différentes stratégies possibles.

- En pré-levée seule, la plupart des traitements conduisent à des résultats insuffisants soit parce que le produit est mal adapté à la flore, soit à cause des levées tardives de mauvaises herbes. Le traitement le plus efficace allie l'acétochlore à l'isoxaflutole et des combinaisons diméthènamide, isoxaflutole, aclonifen ou pendiméthaline, diméthènamide donnent des résultats satisfaisants (SPV, 2001a).

- En post-levée précoce, les seules données montrent qu'un programme sulcotrione associée au nicosulfuron donne de bons résultats d'autant que les doses sont importantes (Laubier, 2002). L'intérêt de désherber à cette période est que le maïs est plus sensible à la concurrence des mauvaises herbes au stade 4 à 12-13 feuilles (Cultivar, 2001).

- En post-levée seule, les traitements sont beaucoup plus efficaces qu'en pré-levée seule : entre 60 et 90 % de réussite en général (SPV, 2001a). Les programmes les plus efficaces sont ceux qui combinent de différentes façons le bromoxynil, le nicosulfuron, la mésotrione, la sulcotrione et le pyridate (Escoffier & Figarol, 2001 ; SPV, 2001a ; Laubier, 2002).

- Les traitements de pré-levée associés à des traitements de post-levée sont les plus efficaces avec des pourcentages de réussite généralement compris entre 70 et 100 %. Ce sont les stratégies dites classiques (SPV, 2001b). Les matières actives mises en jeu sont pour l'essentiel le diméthènamide, le bromoxynil, la sulcotrione, le prosulfuron, le pyridate, l'isoxaflutole et l'aclonifen (SPV, 2001a).

- Enfin, sur les mauvaises herbes vivaces, les herbicides recommandés sont le dicamba et le fluroxypir à associer éventuellement à d'autres herbicides (SPV, 2001b).

Tableau AI.2 : Synthèse des stratégies de désherbage du maïs sans atrazine

Période	Matière active (Référence)	Dicotylédone	Graminée	Un passage
Pré-levée	Acétochlore + Isoxaflutole (2)	***	***	***
	Diméthènamide + Isoxaflutole + Aclonifen (2,4)	**	**	**
	Pendimethaline + Diméthènamide (2,4)	**	**	**
	Pendiméthaline seule ou associée (2,4)	**		
	Isoxaflutole + Aclonifen + Acétochlore (4)	**	*	**
	Diméthènamide (4,5)	*	**	
	Isoxaflutole + Flufénacet (1,2,5)	*	*	*
	Métosulam + Flufénacet (1,2)	*	*	*
	Isoxaflutole + Aclonifen (2)	*		*
	Alachlore (2,4)	*	o	
	Métolachlore (2,4)	*	o	
	Isoxaflutole (2)	*		
	Acétochlore (1,2)	o	o	o
	S-métolachlore (5)	o	o	o
	Métolachlore + Bénoxacor + Métosulam (2)	o		
	Métolachlore + Diméthènamide + acétochlore combinée à Isoxaflutole + Aclonifen ou Isoxaflutole + Pendiméthaline (6)	o		
Post-levée précoce	Sulcotrione + Nicosulfuron (1)	***/**		
	Sulcotrione (1)	o		
	Mésotrione (1)	o		
	Prosulfuron + Bromoxynil (1)	o		
	Mésotrione + Nicosulfuron (1)	o		
	Sulcotrione + Nicosulfuron + Dicamba (1)	o		
	Acétochlore + Sulcotrione (2)	o	o	
	Métosulam + Sulcotrione ou Bromoxynil (2)	o	o	
	Métosulam + Flufénacet + Mésotrione			o
	Acétochlore + Mésotrione			o
Post-levée	Bromoxynil + Pyridate + Nicosulfuron (2)	***	***	***
	Mésotrione + Nicosulfuron (1,2)	***	***	***
	Nicosulfuron + Bromoxynil (2)	***	***	***
	Sulcotrione + Nicosulfuron (1,2,4,6)	***/**	***/**	***/**
	Bromoxynil (2,3,4)	***		
	Mésotrione (1,3)	***		o
	Sulcotrione (1,2,3,4,6)	***		
	Bentazone + Nicosulfuron (2)	**	**	**
	Prosulfuron + Bromoxynil + Nicosulfuron (1,2,4)	**	**	**
	Nicosulfuron (2,3,4,6)		**	
	Bromoxynil + Rimsulfuron (2)	*	*	*
	Pyridate (2,4)	*		
	Prosulfuron + Bromoxynil (1,2,6)	o		o
	Bentazone (2,4)	o		
	Nicosulfuron + Mésotrione + Dicamba (1)	o		
	Nicosulfuron + Sulcotrione + Dicamba (1)	o		
	Prosulfuron (4)	o		
	Rimsufuron (2,4)		o	
Pré-levée + post-levée	Diméthènamide + Prosulfuron + Bromoxynil (2,4)	***		
	Diméthènamide + Pyridate (2)	***		
	Diméthènamide + Sulcotrione (2,4)	***		
	Isoxaflutole + Aclonifen + Bromoxynil + Nicosulfuron (2)	***		
	Isoxaflutole + Aclonifen + Prosulfuron + Bromoxynil (2)	***		
	Isoxaflutole + Aclonifen + Sulcotrione (+ Nicosulfuron) (2)	***		
	Métosulam + Flufénacet + Sulcotrione + Nicosulfuron (2)	***		
	Pendimethaline + Diméthènamide + Sulcotrione + Nicosulfuron (2)	***		
	Isoxaflutole + Flufénacet + Bromoxynil + Nicosulfuron (2)	**		
	Diméthènamide + Bentazone (2)	**		
	Diméthènamide + Bromoxynil (4)	**		
	Acétochlore + Bromoxynil ou Sulcotrione (4)	**		
Sur vivaces	Dicamba	**		
	Fluroxypir	**		

*** Efficacité du traitement ≥ 70% ** 50% < Efficacité du traitement < 70% * Efficacité du traitement < 50%
o Pas de données

(1) Laubier, F., 2002. Communication personnelle.
(2) SPV (Service régional de la Protection des Végétaux), 2001a.
(3) SPV (Service régional de la Protection des Végétaux), 2002.
(4) SPV (Service régional de la Protection des Végétaux), 2001b.
(5) Michel, P., 2001.
(6) Escoffier, I. et Figarol, M., 2001.

Le tableau AI.2 illustre la fréquence à laquelle un herbicide est utilisé dans les itinéraires techniques décrits et devrait permettre de faire apparaître les molécules susceptibles d'être les plus utilisées. On obtient les résultats suivants :
Nicosulfuron : 15 (nombre de fois où la molécule est prise en comte dans un itinéraire de désherbage), Bromoxynil : 14, Sulcotrione : 13, Isoxaflutole : 12, Diméthènamide : 10, Acétochlore : 7, Aclonifen : 7, Mésotrione : 7, Flufénacet : 5, Métosulam : 5, Prosulfuron :5, Dicamba : 4, Pendiméthaline : 4, Métolachlore : 4, Bentazone : 3, Pyridate : 3, Rimsulfuron : 2, Alachlore : 1, Fluroxypir : 1, Benoxacor : 1. Les autres molécules ne sont pas prises en compte dans les itinéraires techniques les plus envisageables décrits ici.

En résumé, les matières actives les plus efficaces sur les mauvaises herbes du maïs et les plus fréquemment utilisées sont :

- Acétochlore
- Aclonifen
- Bromoxynil
- Dicamba
- Diméthènamide
- Isoxaflutole
- Mésotrione
- Nicosulfuron
- Pendiméthaline
- Prosulfuron
- Pyridate
- Sulcotrione

Tableau AI.3 : Indices GUS minimaux et maximaux, DT50 et Koc correspondants

Herbicides	GUS maximaux			GUS minimaux		
	DT 50 (j)	Koc	GUS	DT 50 (j)	Koc	GUS
	GUS > 2.8 : Risque important de contamination des nappes					
Clopyralid	200	4	**7.81**	14	12.9	**3.31**
Sulcotrione	74	1.08	**7.41**	15	8.98	**3.58**
Prosulfuron	198	18	**6.30**	25	41	**3.33**
Nicosulfuron	44.1	4.6	**5.48**	14	29.9	**2.89**
Acétochlore	110	28	**5.21**	4.5	377	**0.92**
Métolachlore	100	41	**4.77**	100	114	**3.88**
Métosulam	121	51.5	**4.76**	1	264.7	**0**
Atrazine	*77*	*38*	***4.56***	*70*	*170*	***3.26***
Diméthènamide	168	89	**4.56**	2	417	**0.41**
Fluroxypyr	55	34	**4.29**	7	34	**2.08**
Amétryne	250	171	**4.23**	14	389	**1.61**
Benoxacor	48.7	42	**4.01**	21.6	177	**2.33**
Bentazone	21	13	**3.81**	3	176	**0.83**
Mésotrione	27	29	**3.63**	5	390	**0.98**
Dicamba	11	3.45	**3.60**	1.4	17.5	**0.40**
Flufénacet	63.6	113	**3.51**	10.1	588	**1.23**
Linuron	178	362	**3.24**	22.3	877	**1.42**
Terbutryne	84	335	**2.83**	15.2	1070	**1.14**
	1.8 < GUS < 2.8 : Risque moyen de contamination des nappes					
EPTC	30	170	**2.61**	6	280	**1.20**
2,4-D	8.5	18	**2.55**	1.5	109	**0.34**
Pyridate	5	5	**2.30**	3	250	**0.76**
Alachlore	7.3	33	**2.14**	4	190	**1.03**
Rimsulfuron	5.5	19	**2.01**	5.5	63	**1.62**
	GUS < 1.8 : Risque faible de contamination des nappes					
Pendiméthylamine	480	4000	**1.06**	480	29000	**-1.23**
Bromoxynil	7	639.1	**1.00**	2	639.1	**0.35**
Cycloxydime	1.74	10	**0.72**	0.5	10	**-0.90**
Isoxaflutole	2.2	93	**0.69**	1.3	169	**0.20**
Aclonifen	84	5318	**0.52**	84	12164	**-0.16**

Les stratégies les plus utilisées semblent être celles pour lesquelles on trouve le plus de références. Il serait logique que ce soit aussi celles qui soient les plus efficaces. Néanmoins, il faudrait éviter de remplacer l'atrazine par le bentazone, le métolachlore ou l'alachlore qui présentent des risques de transfert vers les eaux (SPV, 2001a). Il reste que sans atrazine, le désherbage est plus technique, plus coûteux (en moyenne, le surcoût est de 22.86 Euros ha^{-1}), et certaines adventices sont moins bien contrôlées (Escoffier & Figarol, 2001 ; SPV, 2001a ; SPV, 2002).

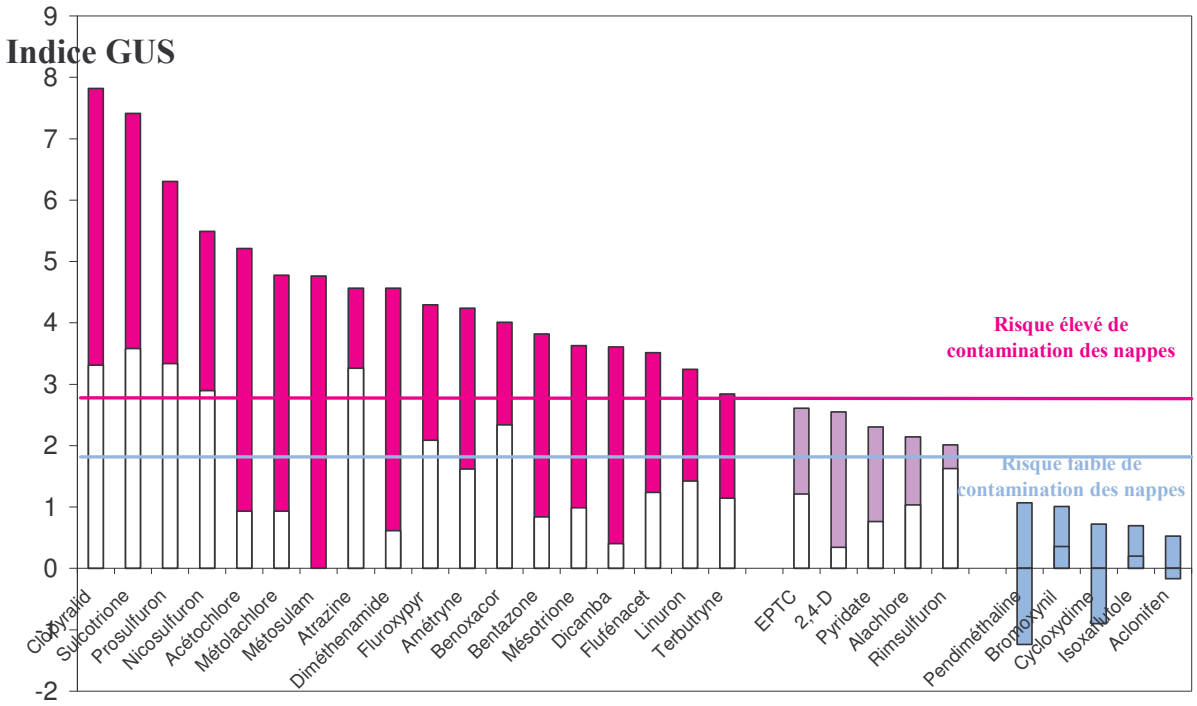


Figure AI.1 : Intervalles de variation des indices GUS des herbicides du maïs

III. Calcul des indices GUS des matières actives

L'indice GUS proposé par Gustafson (1989) permet de faire une évaluation comparative des risques de contamination des nappes par lixiviation. Il intègre la mobilité du pesticide estimée par son coefficient d'adsorption et la persistance estimée par sa DT50.

$$GUS = log\ (DT50) \times (4 - log\ (Koc))$$

Le tableau AI.3 résume les minima et maxima des GUS calculés pour chaque matière active avec les DT50 et Koc correspondants. Pour chaque molécule, ce sont les DT50 et Koc maximum et minimum que l'on trouve dans la littérature (Tomlin, 1995 ; Agritox, 2004). La figure AI.1 illustre les intervalles des valeurs des GUS.

Les indices GUS montre que la plupart des molécules présentent des risques importants de lixiviation, même dans les cas les plus favorables de leurs indices GUS minimaux, et sept d'entre elles présentent des risques plus élevés que l'atrazine. Cette approche fait cependant l'impasse sur les conditions pédo-climatiques qui peuvent être prises en compte avec l'utilisation d'un modèle numérique de simulation. Pour ce faire, nous avons utilisé le modèle PRZM 3.

IV. Simulations du devenir des matières actives de désherbage du maïs avec PRZM 3

Le modèle a été utilisé avec les scenarii FOCUS élaborés et utilisés au niveau européen dans le cadre de l'évaluation des risques des pesticides lors des procédures d'homologation. Afin de se rapprocher le plus possible des conditions pédo-climatiques des sites de Toulouse et de Dijon, les simulations ont été faites en assimilant le site de Toulouse au scénario de Piacenza (sol limoneux à pH neutre) et le site de Dijon au scénario de Châteaudun (sol argilo-limoneux à pH alcalin). Pour chaque simulation, les valeurs des variables d'entrée DT50 et Koc sont résumées dans le tableau AI.3. Nous nous sommes placés dans une stratégie de « pire-cas », rétention minimale et persistance maximale de la molécule dans les sols : les DT50 utilisées sont les plus élevées trouvées dans la littérature correspondant au type de sol du scénario, et les Kd et Koc sont à l'inverse les plus faibles que l'on trouve dans la littérature correspondant aussi aux sols des scénarios.

Les sorties du modèle étant nombreuses, les variables d'évaluation choisies ont été la concentration maximale à 1 mètre de profondeur qui peut être un indicateur de mobilité et la quantité d'herbicide restant dans les sols à 1 mètre de profondeur après vingt ans d'applications qui peut être un indicateur de persistance (Tableaux AI.4 & AI.5).
A partir des résultats, les herbicides peuvent être classés en fonction de leur susceptibilité à être lixiviés, ou en fonction de leurs risques de persistance ou bien une « moyenne » des deux (Tableaux AI.4 & AI.5). Les résultats montrent que les douze molécules les plus efficaces dans les cultures de maïs couvrent l'ensemble des comportements environnementaux possibles, du plus polluant au moins polluant.

Ainsi, en considérant le classement moyen, le potentiel polluant de ces douze molécules décroît dans l'ordre suivant pour le scénario de Châteaudun :
Diméthènamide > Prosulfuron > Atrazine > Mésotrione > Sulcotrione > Pendiméthaline > Acétochlore > Aclonifen > Nicosulfuron > Pyridate > Dicamba > Isoxaflutole > Bromoxynil.

Pour Piacenza, l'ordre est le suivant :
Diméthènamide > Prosulfuron > Atrazine > Mésotrione > Pendiméthaline > Sulcotrione > Aclonifen > Dicamba > Pyridate > Nicosulfuron > Acétochlore > Bromoxynil > Isoxaflutole.

Dans le cas du scénario de Châteaudun, parmi les douze molécules principales, la diméthènamide, le prosulfuron, la sulcotrione, la mésotrione et l'acétochlore auraient des concentrations supérieures à 0.1µg L^{-1} et la pendiméthaline, le diméthènamide, l'aclonifen et le prosulfuron seraient fortement persistants dans les sols. Pour le scénario de Piacenza, la plupart des douze molécules sont susceptibles de se retrouver à des concentrations supérieures à 0.1µg L^{-1} et les plus persistantes sont la pendiméthaline, l'aclonifen, le diméthènamide et le prosulfuron.

Tableau AI.4 : Classement des herbicides du maïs selon leur potentiel de pollution (du plus polluant au moins polluant) d'après les simulations avec PRZM 3, scénario de Châteaudun

Concentration en herbicide lixivié	Quantité restante	Moyenne classement PRZM
C ≥ 0.1 µg L^{-1}		
Amétryne	Pendiméthaline	Amétryne
Métolachlore	Amétryne	Diméthènamide
Diméthènamide	Linuron	Métolachlore
Prosulfuron	Diméthènamide	Linuron
Atrazine	Aclonifen	Prosulfuron
Clopyralid	Métolachlore	**Atrazine**
Linuron	Prosulfuron	Clopyralid
Bentazone	**Atrazine**	Bentazone
Sulcotrione	Benoxacor	Métosulam
Mésotrione	EPTC	Mésotrione
Métosulam	Métosulam	EPTC
Acétochlore	Clopyralid	Sulcotrione
0.01 < C < 0.1 µg L^{-1}		
Nicosulfuron	Mésotrione	Benoxacor
2,4-D	Bentazone	Pendiméthaline
EPTC	Flufénacet	Acétochlore
< 0.01 µg L^{-1}		
Benoxacor	Sulcotrione	Aclonifen
Pyridate	Acétochlore	Nicosulfuron
Fluroxypyr	Terbutryne	Flufénacet
Flufénacet	Nicosulfuron	2,4-D
Alachlore	2,4-D	Fluroxypyr
Rimsulfuron	Fluroxypyr	Pyridate
Dicamba	Alachlore	Alachlore
Cycloxydyme	Pyridate	Terbutryne
Terbutryne	Rimsulfuron	Rimsulfuron
Pendiméthaline	Cycloxydyme	Dicamba
Isoxaflutole	Dicamba	Cycloxydyme
Bromoxynil	Bromoxynil	Isoxaflutole
Aclonifen	Isoxaflutole	Bromoxynil

Tableau AI.5 : Classement des herbicides du maïs selon leur potentiel de pollution (du plus polluant au moins polluant) d'après les simulations avec PRZM 3, scénario de Piacenza

Concentration en herbicide lixivié	Quantité restante	Moyenne classement PRZM
C ≥ 0.1µg L^{-1}		
Amétryne	Pendiméthaline	Amétryne
Métolachlore	Amétryne	Diméthènamide
Diméthènamide	Linuron	Métolachlore
Prosulfuron	Aclonifen	Linuron
Atrazine	Diméthènamide	Prosulfuron
Linuron	Métolachlore	**Atrazine**
Bentazone	Prosulfuron	Fluroxypyr
Fluroxypyr	**Atrazine**	Bentazone
Mésotrione	Benoxacor	Clopyralid
Clopyralid	Métosulam	Mésotrione
Sulcotrione	Fluroxypyr	Pendiméthaline
Pyridate	EPTC	Métosulam
2,4-D	Clopyralid	Sulcotrione
Dicamba	Mésotrione	EPTC
Métosulam	Bentazone	Benoxacor
EPTC	Sulcotrione	Aclonifen
Nicosulfuron	Flufénacet	Dicamba
Acétochlore	Terbutryne	2,4-D
Flufénacet	Dicamba	Pyridate
Benoxacor	Nicosulfuron	Flufénacet
0.01 µg L^{-1} < C < 0.1 µg L^{-1}		
Rimsulfuron	2,4-D	Nicosulfuron
Pendiméthaline	Acétochlore	Acétochlore
C < 0.01 µg L^{-1}		
Alachlore	Pyridate	Terbutryne
Cycloxydyme	Rimsulfuron	Rimsulfuron
Terbutryne	Alachlore	Alachlore
Bromoxynil	Cycloxydyme	Cycloxydyme
Isoxaflutole	Bromoxynil	Bromoxynil
Aclonifen	Isoxaflutole	Isoxaflutole

Conclusion

Le désherbage du maïs sans atrazine est plus technique et plus coûteux. Mais, l'interdiction de cette matière active oblige à mettre en place de nouvelles stratégies qui combinent plusieurs molécules. Au terme de cette étude, douze matières actives apparaissent prépondérantes en termes d'efficacité et de probabilité d'utilisation. Les simulations (calcul des indices GUS, PRZM) montrent que ces douze molécules ont des comportements très variables dans les sols, certaines semblant présenter encore plus de risques pour l'environnement que l'atrazine (diméthènamide, prosulfuron, sulcotrione, acétochlore, nicosulfuron). Or, il y a relativement peu de données publiées sur le comportement dans l'environnement de ces herbicides.

Annexe II

Composition des sols prélevés en juillet 2002

Châlons-en-Champagne :

Caractéristiques du sol		**Profondeur**		
		0-10 cm	**10-20 cm**	**20-30 cm**
Granulométrie sans décarbonatation :				
Argile < 2 µm	(g kg^{-1})	323	306	316
Limon fin 2-20 µm	(g kg^{-1})	335	288	319
Limon grossier 20-50 µm	(g kg^{-1})	88	74	72
Sable fin 50-200 µm	(g kg^{-1})	51	42	31
Sable grossier 200-2000 µm	(g kg^{-1})	203	290	262
Granulométrie après décarbonatation :				
Argile < 2 µm	(g kg^{-1})	93	95	91
Limon fin 2-20 µm	(g kg^{-1})	38	36	26
Limon grossier 20-50 µm	(g kg^{-1})	34	25	18
Sable fin 50-200 µm	(g kg^{-1})	4	4	5
Sable grossier 200-2000 µm	(g kg^{-1})	3	5	2
$CaCO_3$	(g kg^{-1})	819	826	851
Humidité équivalente à 1000g (pF3)	(g $100g^{-1}$)	27.1	25.1	22.4
pH H_2O		8.2	8.3	8.5
pH KCl		8.0	8.0	8.2
CEC Metson	(cmol kg^{-1})	7.1	6.2	4.6
Ca échangeable acétate d'ammonium	(g kg^{-1})	7.11	7.09	7.03
Na échangeable acétate d'ammonium	(g kg^{-1})	0.006	0.005	0.004
Mg échangeable acétate d'ammonium	(g kg^{-1})	0.048	0.049	0.038
K échangeable acétate d'ammonium	(g kg^{-1})	0.245	0.198	0.141
Carbone organique	(g kg^{-1})	20.05	17.80	13.25
Matières organiques	(g kg^{-1})	34.5	30.6	22.8
Azote organique	(g kg^{-1})	1.78	1.53	0.89
Carbone organique / Azote total	(g kg^{-1})	11.26	11.63	14.89
Cu total HF	(mg kg^{-1})	5.7	5.8	4.1
Fe total HF	(g $100g^{-1}$)	0.55	0.55	0.45
Mn total HF	(mg kg^{-1})	502.6	499.6	432.1
Zn total HF	(mg kg^{-1})	36.7	33.5	27.6
P_2O_5 total HF	(g $100g^{-1}$)	0.272	0.269	0.193
Al total HF	(g $100g^{-1}$)	1.04	1.03	0.89

Châlons-en-Champagne (Suite) :

Caractéristiques du sol		Profondeur		
		0-10 cm	10-20 cm	20-30 cm
Cu extractible EDTA	(mg kg^{-1})	0.8	0.9	0.6
Mn extractible EDTA	(mg kg^{-1})	19.0	13.7	7.7
Zn extractible EDTA	(mg kg^{-1})	4.4	3.3	2.0
Fe extractible EDTA	(mg kg^{-1})	4.3	4.2	4.1
CEC cobaltihexamine	(cmol kg^{-1})	11.1	10.0	7.6
Ca échangeable cobaltihexamine	(cmol kg^{-1})	12.52	11.75	9.27
Mg échangeable cobaltihexamine	(cmol kg^{-1})	0.29	0.27	0.21
K échangeable cobaltihexamine	(cmol kg^{-1})	0.60	0.46	0.35
Na échangeable cobaltihexamine	(cmol kg^{-1})	0.02	0.01	0.01
Al échangeable cobaltihexamine	(cmol kg^{-1})	< 0.02	<0.02	<0.02
Mn échangeable cobaltihexamine	(cmol kg^{-1})	< 0.005	<0.005	<0.005
H^+ échangeable cobaltihexamine	(cmol kg^{-1})	< 0.05	<0.05	<0.05
Méthode Tamm en obscurité :				
Si	(g $100g^{-1}$)	0.011	0.010	0.009
Al	(g $100g^{-1}$)	0.086	0.085	0.062
Fe	(g $100g^{-1}$)	0.069	0.070	0.049
Méthode Mehra-Jackson				
Si	(g $100g^{-1}$)	0.034	0.052	0.038
Al	(g $100g^{-1}$)	0.038	0.037	0.031
Fe	(g $100g^{-1}$)	0.259	0.257	0.206

Dijon :

Caractéristiques du sol		Profondeur				
		0-10 cm	10-20 cm	20-30 cm	30-60 cm	60-90 cm
Granulométrie sans décarbonatation :						
Argile < 2 µm	(g kg^{-1})	400	405	436	483	346
Limon fin 2-20 µm	(g kg^{-1})	226	223	212	201	317
Limon grossier 20-50 µm	(g kg^{-1})	160	168	160	150	145
Sable fin 50-200 µm	(g kg^{-1})	150	148	151	138	129
Sable grossier 200-2000 µm	(g kg^{-1})	64	56	41	28	63
Granulométrie après décarbonatation :						
Argile < 2 µm	(g kg^{-1})	377	327	363	396	307
Limon fin 2-20 µm	(g kg^{-1})	154	221	225	231	104
Limon grossier 20-50 µm	(g kg^{-1})	142	142	143	124	77
Sable fin 50-200 µm	(g kg^{-1})	127	138	131	137	72
Sable grossier 200-2000 µm	(g kg^{-1})	25	21	19	18	6
$CaCO_3$	(g kg^{-1})	167	144	113	88	416
Humidité équivalente à 1000g (pF3)	(g $100g^{-1}$)	26.1	27.0	28.6	31.7	21.8
pH H_2O		8.2	8.2	8.3	8.4	8.6
pH KCl		7.6	7.4	7.4	7.4	7.8
CEC Metson	(cmol kg^{-1})	20.6	20.8	20.9	22.3	13.2
Ca échangeable acétate d'ammonium	(g kg^{-1})	9.24	9.30	9.46	9.78	8.40

Dijon (Suite) :

Caractéristiques du sol		Profondeur				
		0-10 cm	10-20 cm	20-30 cm	30-60 cm	60-90 cm
Na échangeable acétate d'ammonium	(g kg^{-1})	0.012	0.014	0.015	0.011	0.007
Mg échangeable acétate d'ammonium	(g kg^{-1})	0.072	0.064	0.052	0.046	0.026
K échangeable acétate d'ammonium	(g kg^{-1})	0.455	0.355	0.227	0.192	0.109
Carbone organique	(g kg^{-1})	16.28	14.81	9.55	7.71	6.88
Matières organiques	(g kg^{-1})	28.0	25.5	16.4	13.3	11.8
Azote organique	(g kg^{-1})	1.63	1.51	0.99	0.80	0.47
Carbone organique / Azote total	(g kg^{-1})	9.99	9.81	9.65	9.64	14.64
Cu total HF	(mg kg^{-1})	16.0	16.3	15.7	13.6	7.8
Fe total HF	(g $100g^{-1}$)	3.57	3.58	3.70	3.80	2.51
Mn total HF	(mg kg^{-1})	1819.0	1482.0	1590.0	1209.0	857.6
Zn total HF	(mg kg^{-1})	87.7	84.5	84.7	82.2	53.5
P_2O_5 total HF	(g $100g^{-1}$)	0.276	0.246	0.170	0.104	0.077
Al total HF	(g $100g^{-1}$)	5.14	5.26	5.80	6.43	4.31
Cu extractible EDTA	(mg kg^{-1})	1.5	1.5	1.2	0.6	0.2
Mn extractible EDTA	(mg kg^{-1})	10.7	9.1	8.0	8.0	6.8
Zn extractible EDTA	(mg kg^{-1})	4.6	0.8	0.4	0.3	0.6
Fe extractible EDTA	(mg kg^{-1})	8.5	9.4	10.1	7.5	5.4
CEC cobaltihexamine	(cmol kg^{-1})	26.0	26.2	26.7	28.5	18.1
Ca échangeable cobaltihexamine	(cmol kg^{-1})	25.63	25.90	26.51	28.48	18.86
Mg échangeable cobaltihexamine	(cmol kg^{-1})	0.44	0.38	0.30	0.26	0.12
K échangeable cobaltihexamine	(cmol kg^{-1})	0.78	0.56	0.30	0.26	0.16
Na échangeable cobaltihexamine	(cmol kg^{-1})	0.05	0.05	0.06	0.04	0.02
Al échangeable cobaltihexamine	(cmol kg^{-1})	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
Mn échangeable cobaltihexamine	(cmol kg^{-1})	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
H^+ échangeable cobaltihexamine	(cmol kg^{-1})	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Méthode Tamm en obscurité :						
Si	(g $100g^{-1}$)	0.062	0.063	0.067	0.067	0.036
Al	(g $100g^{-1}$)	0.129	0.133	0.138	0.154	0.078
Fe	(g $100g^{-1}$)	0.201	0.206	0.255	0.244	0.109
Méthode Mehra-Jackson						
Si	(g $100g^{-1}$)	0.124	0.117	0.124	0.092	0.053
Al	(g $100g^{-1}$)	0.145	0.149	0.151	0.168	0.103
Fe	(g $100g^{-1}$)	1.497	1.508	1.499	1.572	1.091

Toulouse :

Caractéristiques du sol		Profondeur				
		0-10 cm	10-20 cm	20-30 cm	30-40 cm	40-50 cm
Granulométrie sans décarbonatation :						
Argile < 2 µm	(g kg^{-1})	260	241	240	240	272
Limon fin 2-20 µm	(g kg^{-1})	177	166	166	176	181
Limon grossier 20-50 µm	(g kg^{-1})	147	147	144	141	142
Sable fin 50-200 µm	(g kg^{-1})	233	243	227	208	195
Sable grossier 200-2000 µm	(g kg^{-1})	183	203	223	235	210

Toulouse (Suite) :

Caractéristiques du sol		Profondeur				
		0-10 cm	10-20 cm	20-30 cm	30-40 cm	40-50 cm
Granulométrie après décarbonatation :						
Argile < 2 µm	(g kg^{-1})	235	222	221	236	245
Limon fin 2-20 µm	(g kg^{-1})	177	166	173	175	175
Limon grossier 20-50 µm	(g kg^{-1})	146	143	146	144	144
Sable fin 50-200 µm	(g kg^{-1})	206	206	211	209	196
Sable grossier 200-2000 µm	(g kg^{-1})	233	261	247	234	229
$CaCO_3$	(g kg^{-1})	3	2	2	2	11
Humidité équivalente à 1000g (pF3)	(g $100g^{-1}$)	19.0	17.6	19.2	19.3	21.6
pH H_2O		7.6	7.7	7.7	7.9	8.2
pH KCl		6.8	6.8	6.8	7.0	7.3
CEC Metson	(cmol kg^{-1})	15.9	15.3	15.3	14.9	15.0
Ca échangeable acétate d'ammonium	(g kg^{-1})	3.92	3.84	3.96	4.26	6.25
Na échangeable acétate d'ammonium	(g kg^{-1})	0.018	0.012	0.013	0.013	0.015
Mg échangeable acétate d'ammonium	(g kg^{-1})	0.114	0.102	0.106	0.109	0.111
K échangeable acétate d'ammonium	(g kg^{-1})	0.118	0.095	0.117	0.105	0.097
Carbone organique	(g kg^{-1})	9.57	10.07	9.43	8.60	6.85
Matières organiques	(g kg^{-1})	16.5	17.3	16.2	14.8	11.8
Azote organique	(g kg^{-1})	1.10	1.12	1.10	1.02	0.86
Carbone organique / Azote total	(g kg^{-1})	8.70	8.99	8.57	8.43	7.97
Cu total HF	(mg kg^{-1})	15.1	16.2	14.9	15.2	15.3
Fe total HF	(g $100g^{-1}$)	2.35	2.21	2.22	2.42	2.43
Mn total HF	(mg kg^{-1})	642.9	594.8	623.3	718.7	657.2
Zn total HF	(mg kg^{-1})	68.5	58.3	59.2	63.6	71.7
P_2O_5 total HF	(g $100g^{-1}$)	0.131	0.136	0.133	0.124	0.108
Al total HF	(g $100g^{-1}$)	6.18	5.88	5.90	6.21	6.27
Cu extractible EDTA	(mg kg^{-1})	1.6	1.5	1.5	1.4	1.0
Mn extractible EDTA	(mg kg^{-1})	15.8	10.1	16.4	11.9	9.2
Zn extractible EDTA	(mg kg^{-1})	1.2	0.5	0.5	0.4	0.3
Fe extractible EDTA	(mg kg^{-1})	32.4	24.4	30.8	23.0	10.9
CEC cobaltihexamine	(cmol kg^{-1})	18.7	17.8	18.0	18.2	19.1
Ca échangeable cobaltihexamine	(cmol kg^{-1})	17.61	16.85	17.07	17.24	18.59
Mg échangeable cobaltihexamine	(cmol kg^{-1})	0.90	0.79	0.83	0.81	0.76
K échangeable cobaltihexamine	(cmol kg^{-1})	0.23	0.17	0.23	0.20	0.17
Na échangeable cobaltihexamine	(cmol kg^{-1})	0.07	0.05	0.05	0.06	0.06
Al échangeable cobaltihexamine	(cmol kg^{-1})	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
Mn échangeable cobaltihexamine	(cmol kg^{-1})	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
H^+ échangeable cobaltihexamine	(cmol kg^{-1})	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Méthode Tamm en obscurité :						
Si	(g $100g^{-1}$)	0.036	0.035	0.034	0.036	0.036
Al	(g $100g^{-1}$)	0.082	0.075	0.076	0.083	0.084
Fe	(g $100g^{-1}$)	0.212	0.201	0.201	0.217	0.206
Méthode Mehra-Jackson						
Si	(g $100g^{-1}$)	0.080	0.084	0.089	0.094	0.085
Al	(g $100g^{-1}$)	0.089	0.085	0.092	0.097	0.100
Fe	(g $100g^{-1}$)	0.704	0.661	0.701	0.744	0.737

Annexe III

Matériels et méthodes utilisés pour l'étude de la rétention des herbicides dans les sols en conditions contrôlées de laboratoire

I. Herbicide

Les expériences de rétention ont été réalisées avec des solutions d'herbicides marqués au ^{14}C (Tableau AIII.1). Ces solutions ont été préparées en additionnant à une solution non marquée d'herbicide, une aliquote de solution marquée. Pour chaque herbicide, la provenance des sources de ^{14}C-herbicides, la position des atomes de ^{14}C sur la molécule, leurs activités spécifiques ainsi que leurs puretés sont rassemblées dans le tableau AIII.1.

Tableau AIII.1 : Caractéristiques des standards d'herbicides marqués au ^{14}C et non marqués

Herbicide	Fournisseur	Pureté (%)	Position de l'atome C marqué	Activité spécifique (MBq mmol^{-1})
^{14}C-herbicide				
Glyphosate	Sigma Chemicals (St Louis, USA)	97.7	Atome C du groupe phosphorométhyl	122
Trifluraline	Amersham (Buckinghamshire, UK)	98.6	Uniformément marquée sur le cycle benzénique	2960
Métazachlore	BASF (Limburgerhof, Germany)	95.5	Uniformément marqué sur le cycle phényl	1761
Métamitrone	International Isotope (Munich, Germany)	98.0	Uniformément marqué sur le cycle phényl	477
Sulcotrione	Izotop (Budapest, Hongrie)	91	Uniformément marquée sur le cycle benzénique	720
Herbicide non marqué				
Glyphosate			-	-
Trifluraline		99.8	-	-
Métazachlore	Chemservice C.I.L-Laboratoire Dr Ehrenstorfer GmbH	99.9	-	-
Métamitrone	C.I.L-Laboratoire Dr Ehrenstorfer GmbH	99.5	-	-

II. Cinétiques d'adsorption des herbicides

Les cinétiques d'adsorption des herbicides dans les sols ont été déterminées avec des solutions de ^{14}C-glyphosate, ^{14}C-métazachlore, ^{14}C-métamitrone et ^{14}C-sulcotrione, de concentration égale à 5 mg L^{-1}, préparées dans du $CaCl_2$ à 0.01 M, ainsi que dans H_2O MilliQ (Millipore) pour le glyphosate. La solution de ^{14}C-trifluraline a été préparée dans du $CaCl_2$ 0.01 M à une concentration égale à 0.15 mg L^{-1} à cause de sa très faible solubilité dans l'eau. L'activité de chaque solution est égale à 0.166 MBq L^{-1}.

Deux grammes de sol tamisé à 2 mm et séché à l'air libre sont placés dans un tube à centrifuger en verre, sur lesquels sont apportés 10 mL de solution d'herbicide marqué au ^{14}C.

Le tube est agité par retournement à l'obscurité et à 20 ± 1 °C pendant 2, 4, 8, 16, 24, 48, 72 et 96 heures. Deux répétitions sont effectuées pour chaque herbicide, chaque sol et chaque pas de temps.

Après agitation, les tubes sont centrifugés 15 min à 1800 g, puis, la concentration en herbicide du surnageant est déterminée en mesurant la radioactivité résiduelle par scintillation en milieu liquide (Compteur à scintillation Tri-Carb 2100 TR, Packard Instruments ; Liquide scintillant : Ultima Gold XR, Chemicals and Supplies).

La radioactivité du surnageant permet d'en déduire, connaissant le marquage apporté, la quantité d'herbicide adsorbée *Qads* :

$$Qads = (Co\text{-}Ce) \times Vo / M$$

Où *Qads* est la quantité d'herbicide adsorbé (mg kg^{-1}), *Co* la concentration initiale en herbicide (mg L^{-1}), *Ce* la concentration en herbicide à l'équilibre (mg L^{-1}), *Vo* le volume initial de solution de ^{14}C-herbicide (mL) et *M* la masse de sol sec (kg).

Le calcul des quantités d'herbicide adsorbé pour chaque pas de temps permet d'en déduire les cinétiques d'adsorption. Le temps nécessaire pour que l'adsorption de l'herbicide atteigne l'équilibre correspond au plateau de ces cinétiques.

Au bout de 96 heures, les surnageants sont analysés en chromatographie liquide à haute performance (CLHP) pour déterminer une éventuelle dégradation des herbicides.

Pour chaque herbicide et chaque sol, les deux répétitions sont mélangées, puis concentrées afin d'obtenir une activité suffisante pour les analyses. Les échantillons de glyphosate ont été concentrés par évaporation sous vide (Büchi Rotavapor). Les échantillons de trifluraline, métazachlore, métamitrone et sulcotrione ont été concentrés par extraction solide-liquide sur cartouche C18 (Alltech, 100 mg). Dans le cas de la sulcotrione, les échantillons ont été préalablement acidifiés à pH 2 avec de l'acide chlorydrique à 35 %. Sauf

dans le cas de la trifluraline, les échantillons concentrés ont ensuite été filtrés au moyen d'une seringue et de filtres en cellulose régénérée (0.45 µm, Alltech). Le tableau AIII.2 rassemble les différents protocoles de filtration, concentration et analyse CLHP pour chaque herbicide.

III. Isothermes d'adsorption et de désorption

1. Isothermes d'adsorption

Les solutions de ^{14}C-herbicides ont été préparées à des concentrations égales à 10, 5, 2, 1, 0.5, 0.2 mg L^{-1} pour le glyphosate, la métamitrone, la sulcotrione et le métazachlore et 0.142, 0.106, 0.071, 0.035, 0.017, 0.009 mg L^{-1} pour la trifluraline. Chaque solution a une activité égale à 0.166 MBq L^{-1}.

Le procédé est le même que pour l'étude des cinétiques d'adsorption : 10 mL de solution d'herbicide sont apportés sur 2 g de sol, tamisé à 2 mm et séché à l'air, placés dans un tube à centrifuger. Pour chaque herbicide, chaque sol et chaque concentration, deux répétitions sont effectuées. Les tubes sont ensuite agités par retournement, à l'obscurité et à 20 ± 1 °C pendant 24 heures, puis centrifugés 15 min à 1800 g. De même que pour l'étude des cinétiques d'adsorption, la radioactivité du surnageant permet d'en déduire la quantité d'herbicide adsorbée *Qads*. A chaque valeur de concentration initiale en herbicide correspondra une quantité d'herbicide adsorbé et une concentration à l'équilibre qui permettront d'en déduire l'isotherme d'adsorption.

Le plus souvent, les isothermes d'adsorption sont décrites avec le formalisme empirique de Freundlich :

$$Qads = Kf \times Ce^{nf}$$

Où *Kf* est le coefficient de Freundlich et *nf* l'exposant de Freundlich (Qads et Ce ont été définis ci-dessus).

La linéarisation des isothermes permet de calculer un coefficient de partage moyen entre phases solide et liquide Kd (L kg^{-1}) :

$$Qads = Kd \times Ce$$

2. Isothermes de désorption

Le surnageant obtenu après l'adsorption est retiré et remplacé par le même volume de solvant aqueux sans herbicide ($CaCl_2$ et H_2O MilliQ dans le cas du glyphosate). Les tubes sont à nouveau agités par retournement 24 heures à l'obscurité et à 20 ± 1°C, puis centrifugés 15 min à 1800 g. Pour chaque échantillon cinq désorptions successives de 24 heures seront

Tableau AIII.2 : Analyse des métabolites des herbicides : Concentration des échantillons et méthodes CLHP

Herbicide	Mode opératoire de concentration	Acidification	Filtration	Eluants	Colonne	Méthode*
Glyphosate	Extraits aqueux et NH_4OH : Evaporation T = 85 °C	pH 2 → H_3PO_4	Alltech 0.45 µm Cellulose régénérée 13 mm	A : KH_2PO_4 0.34 g L^{-1} pH = 2.1 B : 10 % CH_3OH / 90 % H_2O	Sax Adsorbosphère 4.5 × 250 mm Alltech	Isocratique : 100 % A 1 mL min^{-1} 40 minutes
Trifluraline	Extraits aqueux : Concentration sur cartouche Alltech C18 100 mg Reprise 3 mL CH_3OH Extraits CH_3OH : Evaporation T = 40 °C	-	-	A : 10 % CH_3OH / 90 % H_2O B : 100 % CH_3OH	C18 Nova-Pak 4 µm 4.5 × 250 mm Waters	Gradient : 100 % A, à 10 min 100 % B, à 30 min 100 % A 1 mL min^{-1} 45 minutes
Métazachlore	Extraits aqueux : Concentration sur cartouche Alltech C18 200 mg Reprise 3 mL CH_3OH Extraits CH_3OH : Evaporation T = 80 °C	-	Alltech 0.45 µm Cellulose régénérée 13 mm	A : 50 % H2O / 50 % CH_3OH B : 100 % CH_3OH	C18 Nova-Pak 4 µm 4.5 × 250 mm Waters	Gradient : 100 % A, à 15 min 100 % B, à 30 min 100 % A 1 mL min^{-1} 40 minutes
Métamitrone	Extraits aqueux : Concentration sur cartouche Alltech C18 200 mg Reprise 1 mL CH_3OH Extraits CH_3OH : Evaporation T = 60 °C	-	Alltech 0.45 µm Cellulose régénérée 13 mm	A : 10 % CH_3OH / 90 % H_2O B : 100 % CH_3OH	C18 Nova-Pak 4 µm 4.5 × 250 mm Waters	Gradient : 100 % A, à 20 min 100 % B, à 30 min 100 % A 1 mL min^{-1} 35 min + 20 min délai d'injection
Sulcotrione	Extraits aqueux : Concentration sur cartouche Alltech C18 200 mg, après acidification des extraits à pH 2 Reprise 5 mL CH_3OH Extraits HCl / Acétonitrile : Evaporation : T = 80 °C.	pH 2 → HCl	Alltech 0.45 µm Cellulose régénérée 13 mm	A : 0.01 M Tétrabutyl-ammoniumchlorure 30 % CH_3OH / 70 % H_2O B : 0.01 M Tétrabutyl-ammoniumchlorure 100 % CH_3OH C : 100 % CH_3OH	C18 Nova-Pak 4 µm 4.5 × 250 mm Waters	Gradient : 100 % A, à 10 min 55% A & 45 % B, à 20 min 100 % A 1 mL min^{-1} 35 minutes

* Mode isocratique ou gradient, flux d'éluant, durée d'analyse

réalisées. Les quantités d'herbicide désorbées $Qdes_i$ (i = 1 à 5) se calculent de la façon suivante :

$$Qdes_i = (Ce_i \times Vtot_i - Ce_{i-1} \times Vrestant_{i-1}) / M$$

Où $Qdes_i$ est la quantité d'herbicide désorbée (mg kg^{-1}), Ce_i la concentration en herbicide dans le surnageant après la i-ème désorption (mg L^{-1}), $V\ tot_i$ est le volume total pour la i-ème désorption (= $V\ restant_{i-1}$ + $V\ CaCl_2$ ajouté pour la i-ème désorption (mL)), Ce_{i-1} la concentration en herbicide du surnageant après la (i-1)ème désorption (mg L^{-1}), $V\ restant_{i-1}$ le volume restant dans le tube après le retrait du surnageant de la (i-1)ème désorption (mL) et M la masse de sol sec (kg).

IV. Etude de l'adsorption des herbicides dans les profils des sols

La caractérisation des isothermes complètes d'adsorption permet de justifier leur approximation selon une isotherme linéaire décrite avec un coefficient de distribution Kd. Pour chaque horizon, seul un coefficient de partage entre phases liquide et solide est déterminé. Chacun des trois sols a été caractérisé par trois ou cinq horizons ne correspondant pas nécessairement aux horizons pédologiques. Pour le sol de Châlons, ces horizons correspondent à 0-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm ; pour le sol de Dijon, 0-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm, 30-60 cm, 60-90 cm ; et pour le sol de Toulouse, 0-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm, 30-40 cm, 40-50 cm. De même que précédemment, 10 mL de solution de ^{14}C-herbicide à 5 mg L^{-1} préparées dans $CaCl_2$ 0.01 M ainsi que dans H_2O pour le glyphosate, le métazachlore, la métamitrone et la sulcotrione ont été ajoutés à 2 g de sol sec tamisé à 2 mm. La solution de trifluraline a été préparée à une concentration égale à 0.087 mg L^{-1} avec une activité de 0.16 MBq mL^{-1}. Les concentrations en herbicides ont été choisies de manière à se placer au milieu de l'isotherme d'adsorption réalisée précédemment. Les échantillons sont agités par retournement pendant 24 heures à l'obscurité et à 20 ± 1 °C, puis centrifugés 15 min à 1800 g et analysés par scintillation en milieu liquide. Pour chaque herbicide, chaque sol et chaque horizon, deux répétitions sont effectuées. Les *Kd* sont déterminés comme indiqué en III.1.

Annexe IV

Matériels et méthodes utilisés pour l'étude de la dégradation des herbicides dans les sols en conditions contrôlées de laboratoire

I. Herbicides

Les expériences de dégradation ont été réalisées en appliquant sur les sols des solutions d'herbicides marqués au ^{14}C. Pour chaque herbicide, la provenance des sources de ^{14}C-herbicides, la position des atomes de ^{14}C sur la molécule, leurs activités spécifiques ainsi que leurs puretés sont rassemblées dans l'annexe III (Tableau AIII.1). Ces solutions ont été préparées en additionnant à une solution non marquée d'herbicide, une aliquote de solution marquée.

II. Dispositif expérimental d'incubation

Dans un pilulier en verre de 100 mL, on place 10 g de sol sec (Figure AIV.1) sur lequel sont apportés des volumes d'herbicide marqué au ^{14}C et d'eau tels que l'humidité des sols soit égale à 110 % de leur capacité de rétention. La dose d'herbicide apportée correspond aux doses agronomiques (1 kg ha^{-1}), soit 1 mg de matière active par gramme de sol. Les solutions d'herbicide sont préparées dans du $CaCl_2$ 0.01 M sauf dans le cas de la trifluraline qui est préparée dans du méthanol à cause de sa faible solubilité dans l'eau. Pour que la radioactivité restante en fin d'expérience soit mesurable, une activité comprise entre 0.05 et 0.08 MBq est apportée sur les sols. Le pilulier de verre contenant le sol traité avec la solution d'herbicide est placé dans un bocal en verre de 500 mL (Le Parfait) fermé hermétiquement. Chaque bocal renferme en plus un pilulier contenant 10 mL d'eau MilliQ (Millipore) pour maintenir une humidité relative constante, ainsi qu'un pilulier contenant 2 mL de NaOH 2N qui permet de piéger le $^{14}CO_2$ dégagé par la minéralisation de l'herbicide étudié. Dans le cas de la trifluraline qui est une molécule à pression de vapeur importante, les piluliers contenant

le sol sont surmontés d'un bouchon en coton de verre imbibé de 1.5 mL d'huile de paraffine. Ce dispositif permet de piéger la trifluraline et les composés organiques volatilisés sans piéger le CO_2. Les flacons d'incubation sont ensuite placés dans des enceintes thermostatées dont les températures sont ajustées à 28°C, 18 °C ou 4°C pour l'étude de l'effet de la température sur la dégradation.

Pour chaque herbicide, chaque sol et chaque pas de temps, trois répétitions ont été effectuées.

Ce dispositif expérimental permet d'étudier :

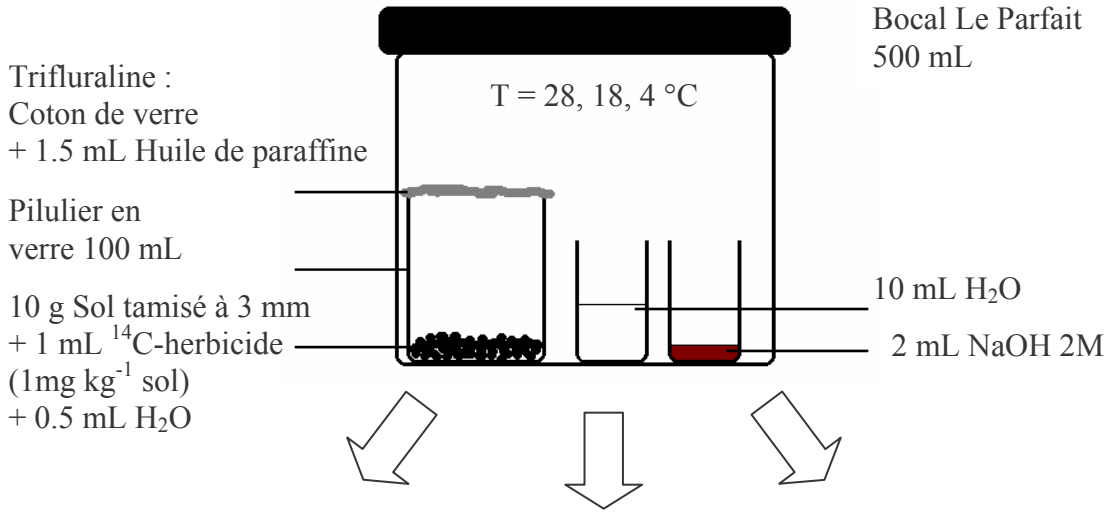
- **La minéralisation des herbicides en fonction du temps :** pour ce faire, les piluliers de soude sont changés à 1 – 3 – 7 – 14 – 21 – 28 – 35 – 42 – 49 – 63 – 77 – 105 – 140 (ou 147 ou 154) jours.

- **L'évolution de l'extractibilité des herbicides au cours du temps :** à 0 – 3 – 7 – 14 – 28 – 63 – 140 (ou 147 ou 154) jours, les bocaux correspondants sont sacrifiés. Ils subissent une première désorption avec 50 mL de $CaCl_2$ 0.01M durant 24 heures suivie de 3 extractions (2 × 24 heures et 1 × 4 heures) avec 50 mL du solvant correspondant à chaque molécule : NH_4OH 0.54 M pour le glyphosate (Aubin & Smith, 1992) ; CH_3OH pour la trifluraline, la métamitrone et le métazachlore ; 10 % HCl 0.1M / 90 % Acétonitrile (Volume/Volume) pour la sulcotrione. Des expériences préalables ont été réalisées pour optimiser l'extraction et calculer les rendements de récupération. Les sols, transférés dans des tubes à centrifuger et additionnés du solvant correspondant, sont agités par retournement à l'obscurité et à 20 °C. La radioactivité extraite est mesurée directement dans les extraits par scintillation en milieu liquide. Les fractions d'herbicides non extractibles dans les sols (résidus non extractibles ou résidus liés) sont quantifiées par combustion du sol (3 répétitions par échantillon) (Oxidizer 307, Packard Ins.).

- **Analyse chromatographique des extraits :** Tous les extraits sont conservés pour être analysés par Chromatographie Liquide à Haute Performance (CLHP). Pour obtenir une quantité de radioactivité supérieure aux limites de détection, les trois répétitions des désorptions au $CaCl_2$ sont mélangées pour chaque sol, chaque herbicide et chaque pas de temps. Les trois extractions successives aux autres solvants sont aussi mélangées.

- **Volatilisation de la trifluraline en fonction du temps :** les bouchons en coton de verre sont remplacés à 0 – 1 – 3 – 7 – 14 – 21 – 28 – 35 – 42 – 49 – 63 – 77 – 105 – 140 (ou 147 ou 154) jours.

La radioactivité est quantifiée par scintillation en milieu liquide (Tri-Carb 2100 TR, Packard) : pour les extraits (aqueux et organiques), 0.5 mL de l'extrait sont mélangés avec 4 mL de liquide scintillant (Ultima Gold, Packard), pour la minéralisation on ajout 10 mL de liquide scintillant aux 2 mL de NaOH, et pour la volatilisation, on place les bouchons en laine de verre dans 10 mL de liquide scintillant.
La préparation des extraits et leur analyse chromatographique sont décrits dans l'annexe III.



Volatilisation de la trifluraline
T = 28 - 18 - 4 °C

Remplacement du coton de verre
1 – 3 – 7 – 14 – 21 – 28 – 35 – 42 – 49 – 63 – 115 – 140 Jours

Dosage ^{14}C par SML

Dégradation des herbicides
T = 28 °C
0 – 3 – 7 – 14 – 28 – 63 – 140 Jours

T = 18 °C
147 jours

T = 4 °C
154 jours

Extractions du sol
1 × $CaCl_2$ 0.01 M

Agitation 24h
Dosage ^{14}C par SML

+

3 × NH_4OH 0.54 M : Glyphosate
3 × CH_3OH : Trifluraline, Métazachlore, Métamitrone
3 × HCl 0.1M / Acétonitrile 10/90 (V/V) : Sulcotrione
Agitation 24h - 24h - 4h
Dosage ^{14}C par SML

Résidus non extractibles
Combustion du sol
Dosage ^{14}C par SML

Minéralisation des herbicides
T = 28 - 18 - 4 °C

Remplacement NaOH
1 – 3 – 7 – 14 – 21 – 28 – 35 – 42 – 49 – 63 – 115 – 140 Jours

Dosage $^{14}CO_2$ par SML

Analyse des extraits par CLHP

Figure AIV.1 : Protocole des incubations pour le suivi de la minéralisation et de la dégradation des herbicides (SML = Scintillation en Milieu Liquide, CLHP = Chromatographie Liquide à Haute Performance).

Annexe V

Informations complémentaires concernant l'absorption des herbicides foliaires (glyphosate et sulcotrione) par les parties aériennes du colza et du maïs*

Lors d'un traitement phytosanitaire avec des herbicides de post-levée à action foliaire une proportion variable de l'herbicide atteint le sol et une fraction de la dose apportée est interceptée par le feuillage des mauvaises herbes ou des cultures. Cette quantité d'herbicide interceptée voit son entrée dans le sol différée jusqu'au moment de la chute ou de l'enfouissement des végétaux. Avant d'évaluer le devenir des herbicides dans les sols lorsqu'ils sont inclus dans le matériel végétal, il faut mesurer les quantités des résidus présents dans ce matériel végétal ainsi que leur nature. Cette expérimentation a pour objectif de préciser ces points, en même temps que d'autres aspects plus méthodologiques, en particulier, l'effet sur l'absorption de la présence d'adjuvants dans la solution de traitement, le comportement d'une feuille coupée par rapport à un plant entier et la localisation de l'herbicide absorbé après des phénomènes de translocation.

I. Matériels et méthodes

Des plants de colza et de maïs ont été prélevés et 50 µL de solutions de glyphosate et de sulcotrione marqués au ^{14}C, préparées dans de l'eau ou en présence de préparations commerciales (Roundup et Mikado respectivement), ont été apportés sur l'avant-dernière feuille des plants. Sur des plants différents, cette même feuille a été sectionnée afin de pouvoir réaliser un apport identique d'herbicide. Après 1 et 7 jours, chaque feuille traitée est

* *Travail réalisé par Jérémy Doublet dans le cadre de son mémoire de DAA (2004)* « Dégradation dans les sols d'herbicides interceptés par les végétaux : cas du glyphosate et de la sulcotrione »*, sous le co-encadrement de L. Mamy & E. Barriuso.*

rincée avec 10 mL d'eau puis 10 mL d'un mélange acétone/eau (1:1). La mesure de la radioactivité contenue dans les solutions de rinçage permet de déduire l'absorption par différence avec les quantités apportées.

L'autoradiographie des plants (Instant Imager, Packard Ins.) permet de visualiser la translocation du ^{14}C dans les plants et est complétée par le dosage de la radioactivité dans les différentes parties des plants par combustion (Oxidizer 307, Packard Ins.). Le ^{14}C-herbicide contenu dans le matériel végétal est extrait par agitation dans de l'eau durant 24 heures, suivie de trois extractions avec NH_4OH à 0,54 M pendant 6, 15 et 6 heures respectivement. Les extraits sont analysés par CLHP avec les méthodes décrites dans l'annexe III.

Tableau AV.1 : Synthèse des données d'absorption et de translocation du glyphosate dans le colza et le maïs en fonction du temps de contact de la solution de glyphosate et de la nature de cette solution (eau pure et solution aqueuse en présence d'adjuvants – Roundup) (Doublet, 2004)

	COLZA				**MAÏS**			
	1 jour		**7 jours**		**1 jour**		**7 jours**	
	Solution Eau	Solution Roundup	Solution Eau	Solution Roundup	Solution Eau	Solution Roundup	Solution Eau	Solution Roundup
	(% glyphosate appliqué)							
Feuille coupée	35 ± 21	11 ± 14	49 ± 18	10 ± 5	31 ± 8	26 ± 17	49 ± 18	51 ± 9
Plant	19 ± 16	55 ± 14	56 ± 19	69 ± 5	23 ± 16	25 ± 25	15 ± 8	54 ± 11
	(% ^{14}C-glyphosate absorbé)							
Feuille traitée	65 ± 20	97 ± 2	63 ± 8	87 ± 9	39 ± 3	49 ± 6	40 ± 8	30 ± 3
Apex	1.0 ± 1.2	0.1 ± 0.1	2.1 ± 0.6	0.4 ± 0.3				
Tige	0.3 ± 0.3	0.1 ± 0.03	1.3 ± 0.5	0.8 ± 1	1.2 ± 0.4	6.8 ± 1.9	0.9 ± 1.0	3.8 ± 0.4
Feuille jeune	1.2 ± 1.1	1.1 ± 0.4	11.7 ± 3.5	1.8 ± 1.4	0.9 ± 0.2	4.0 ± 1.3	0.5 ± 0.2	1.9 ± 1.5
Feuille âgée	0.2 ± 0.1	0.4 ± 0.4	1.1 ± 0.8	1.4 ± 1.1	0.8 ± 1.2	0.7 ± 0.3	0.9 ± 0.9	3.6 ± 1.4
Racines	0.4 ± 0.3	0.02 ± 0.02	1.0 ± 0.4	0.2 ± 0.2	2.2 ± 2.3	7.1 ± 2.4	0.9 ± 0.6	15.2 ± 2.2

II. Résultats et discussion

1. Glyphosate

1.1. Absorption et translocation dans le colza

Lorsque le glyphosate est appliqué en solution dans l'eau, il n'y a pas de différence d'absorption entre les feuilles coupées et les plants. Les quantités absorbées augmentent avec le temps. Après 1 jour, l'absorption moyenne des plants est de 20 %, comparable aux valeurs

obtenues par Leaper & Holloway (2000). Au bout de 7 jours, l'absorption est respectivement de 18 à 49 % et de 19 à 56 % du ^{14}C-glyphosate apporté sur les feuilles coupées et sur les plants de colza (Tableau AV.1). La translocation du ^{14}C-glyphosate absorbé débute dès le premier jour. Après une semaine, 60 % de l'herbicide est toujours dans la feuille traitée (Tableau AV.1). La translocation se fait surtout vers des parties jeunes (apex, jeunes feuilles). Cela est en lien avec le transport des photo-assimilats vers les zones méristématiques (Wyrill & Burnside, 1976 ; Gougler & Geiger, 1981).

La présence d'adjuvants de formulation provoque des différences d'absorption du glyphosate entre les feuilles coupées et les plants. La plupart de l'absorption se fait pendant le premier jour (Tableau AV.1) (Sprankle *et al.*, 1975c ; Caseley & Coupland, 1985 ; Hetherington *et al.*, 1999 ; Leaper & Holloway, 2000), puis la quantité absorbée augmente avec le temps mais seulement pour les plants entiers. Ainsi, la plupart du glyphosate reste dans la feuille traitée (9.6 à 87 % du total absorbé). Le total transporté vers les feuilles jeunes est inférieur à 3.5 % sur l'ensemble des plants après 7 jours. Ceci est surprenant car l'ajout d'adjuvant permet une augmentation de la translocation du glyphosate (Leaper & Holloway, 2000 ; Kirkwood *et al.*, 2000). Le stade plus avancé des plants utilisés pour l'application du glyphosate en présence du Roundup serait une explication. La translocation vers les parties jeunes diminue avec l'augmentation de la taille des plants (Ahmadi *et al.* 1980).

Les analyses chromatographiques des extraits des différents échantillons montrent que 99 à 100 % de la radioactivité détectée dans les échantillons analysés est du glyphosate. Il n'y a pas de différences significatives entre les différents organes, et/ou la présence ou absence d'adjuvants. Ces résultats confirment la faible dégradation du glyphosate dans les végétaux (Sandberg *et al.*, 1980).

1.2. Absorption et translocation dans le maïs

Il n'y a pas de différence significative dans l'absorption du ^{14}C-glyphosate dans le maïs un jour après l'application en présence ou en absence des adjuvants (Roundup) (Tableau AV.1). L'absorption augmente avec le temps, sauf pour les plants traités par la solution aqueuse. Après 7 jours, environ 50 % du glyphosate appliqué est absorbé. Ce résultat confirme que les adjuvants contenus dans le Roundup permettent une augmentation de la pénétration dans les végétaux (Kirkwood *et al.*, 2000 ; Leaper & Holloway, 2000). Les valeurs d'absorption du glyphosate en présence du Roundup sont du même ordre de grandeur que celles trouvées par Hetherington *et al.* (1999).

La translocation du glyphosate dans les plants de maïs débute dès le premier jour et est plus importante pour les plants traités avec du Roundup (Tableau AV.1). Ainsi, 5.4 à 18.5 % du ^{14}C absorbé est exporté hors de la feuille traitée après 1 jour, valeurs similaires à celles obtenues par Hetherington *et al.* (2000). Pour la solution « glyphosate-eau » ceci ne concerne que 1.9 à 5.0 % du total absorbé. Le glyphosate exporté est principalement localisé dans la tige, les jeunes feuilles et les racines. On constate que les racines concentrent une très forte partie des exportations de ^{14}C-glyphosate.

Les analyses chromatographiques montrent qu'en moyenne 12 à 89 % de la radioactivité extraite est du glyphosate, le reste étant de l'AMPA. La dégradation dans les plants de maïs est significativement plus importante que dans le colza. En particulier, la métabolisation du glyphosate dans les limbes de maïs ayant reçu la solution « glyphosate-Roundup » est très supérieure aux autres, 30 % de la radioactivité extraite étant de l'AMPA.

Tableau AV.2 : Synthèse des données d'absorption et de translocation de la sulcotrione dans le maïs en fonction du temps de contact de la solution de sulcotrione et de la nature de cette solution (eau pure et solution aqueuse en présence d'adjuvants – Mikado) (Doublet, 2004).

	MAÏS			
	1 jour		**7 jours**	
	Solution Eau	Solution Mikado	Solution Eau	Solution Mikado
	(%^{14}C sulcotrione appliquée)			
Feuille coupée	27 ± 0.4	12 ± 2	12 ± 5	19 ± 7
Plant	7 ± 8	12 ± 4	19 ± 8	24 ± 4
	(% ^{14}C-sulcotrione absorbée)			
Feuille traitée	-	-	44	57 ± 6
Tige	-	-	0.3	3.5 ± 0.4
Feuille jeune	-	-	1.3	5.6 ± 2.5
Feuille âgée	-	-	0.7	2.0 ± 0.9
Racines	-	-	0.03	2.3 ± 1.1

2. Sulcotrione

L'absorption par le maïs des solutions aqueuses de sulcotrione contenant ou non des adjuvants (Mikado) ne présente pas de différence significative après 1 jour. L'absorption du ^{14}C-sulcotrione dans les feuilles coupées est significativement supérieure à celle des plants (Tableau AV.2). Après 7 jours, l'absorption de la sulcotrione est plus élevée sur les plants que sur les feuilles coupées, et l'absorption par les plants est supérieure avec la solution « sulcotrione-Mikado ». L'absorption de la sulcotrione par le maïs n'excède jamais 24 % et est bien inférieure à celle du glyphosate.

Sept jours après l'application, la translocation du ^{14}C est faible et est favorisée par la présence d'adjuvants (Tableau AV.2). L'essentiel de la radioactivité absorbée est localisée dans la feuille traitée. Les exportations représentent 1.5 à 15 % de la radioactivité totale absorbée.

Une partie de la sulcotrione est dégradée en CMBA dans les organes du maïs. L'état du matériel végétal (plant ou feuille coupée) n'a pas d'influence sur le taux de dégradation. En revanche, la dégradation de la sulcotrione en CMBA est supérieure lorsqu'elle est appliquée en présence de Mikado. La proportion de CMBA représente entre 30 et 75 % de la radioactivité extraite des différentes parties végétales, contre 1 à 15 % lorsque la sulcotrione est appliquée en absence d'adjuvants. Ceci peut s'expliquer par l'augmentation de la pénétration dans le maïs favorisant la métabolisation de la sulcotrione. La sélectivité de cet herbicide par rapport au maïs serait en partie due à cette métabolisation.

Conclusion

L'utilisation des formulations commerciales permet d'augmenter l'absorption des herbicides par les plants, mais ne modifie pas celle des feuilles coupées. Sur le colza, la quantité maximale d'herbicide absorbée par les feuilles coupées en présence de la formulation commerciale est atteinte dès 24 h, alors que pour le maïs elle augmente jusqu'à 7 jours.

L'extraction des résidus contenus dans les tissus végétaux permet de faire une estimation de la disponibilité de ces résidus. Pour le glyphosate, l'extraction aqueuse permet de récupérer une majorité de la radioactivité contenue dans les parties végétales. La disponibilité de l'herbicide est donc importante. Ceci semble confirmer la faible rétention du glyphosate dans les cellules végétales mise en évidence par Komoßa *et al.* (1992). En

revanche, les rendements d'extraction de la sulcotrione sont plus bas, car la molécule semble être liée plus fortement au matériel végétal.

La dégradation du glyphosate dans les organes végétaux reste très limitée, avec une proportion d'AMPA ne dépassant pas 1 % de la radioactivité extraite. En revanche, pour la sulcotrione, la part de CMBA contenue dans les organes végétaux est plus importante, pouvant atteindre 75 % de la radioactivité extraite des feuilles traitées.

Annexe VI

Informations complémentaires sur le comportement dans les sols des herbicides (glyphosate et sulcotrione) absorbés par les végétaux (colza et maïs)*

Lors d'un traitement phytosanitaire avec des herbicides de post-levée à action foliaire une proportion variable de l'herbicide atteint le sol et une fraction de la dose apportée est interceptée par le feuillage des mauvaises herbes ou des cultures. Cette quantité interceptée voit son entrée dans le sol différée jusqu'au moment de la chute ou de l'enfouissement des végétaux. Des informations sur les quantités d'herbicide absorbée et sur les conditions d'absorption et de translocation dans les plants de colza et de maïs ont été données dans l'annexe V. Il s'agit ici d'évaluer le devenir des herbicides dans les sols lorsqu'ils sont inclus dans le matériel végétal en appliquant des techniques d'incubation en présence de sol similaires à celle utilisées dans le chapitre 3, avec du matériel végétal contenant du ^{14}C-herbicide.

I. Matériels et méthodes

Une semaine après l'application des herbicides (Annexe V), différentes parties des plants et les feuilles coupées ont été découpées et incorporées dans le sol de Dijon (tamisé à 3 mm) puis mises à incuber à 28°C dans le noir pendant 35 jours. Pour le colza, le limbe et le pétiole de la feuille traitée, l'apex ainsi que les feuilles coupées représentent les quatre modalités d'incubation. Pour le maïs, il s'agit de la feuille traitée, de la partie basse de la tige et des feuilles coupées.

* *Travail réalisé par Jérémy Doublet dans le cadre de son mémoire de DAA (2004)* « Dégradation dans les sols d'herbicides interceptés par les végétaux : cas du glyphosate et de la sulcotrione »*, sous le co-encadrement de L. Mamy & E. Barriuso.*

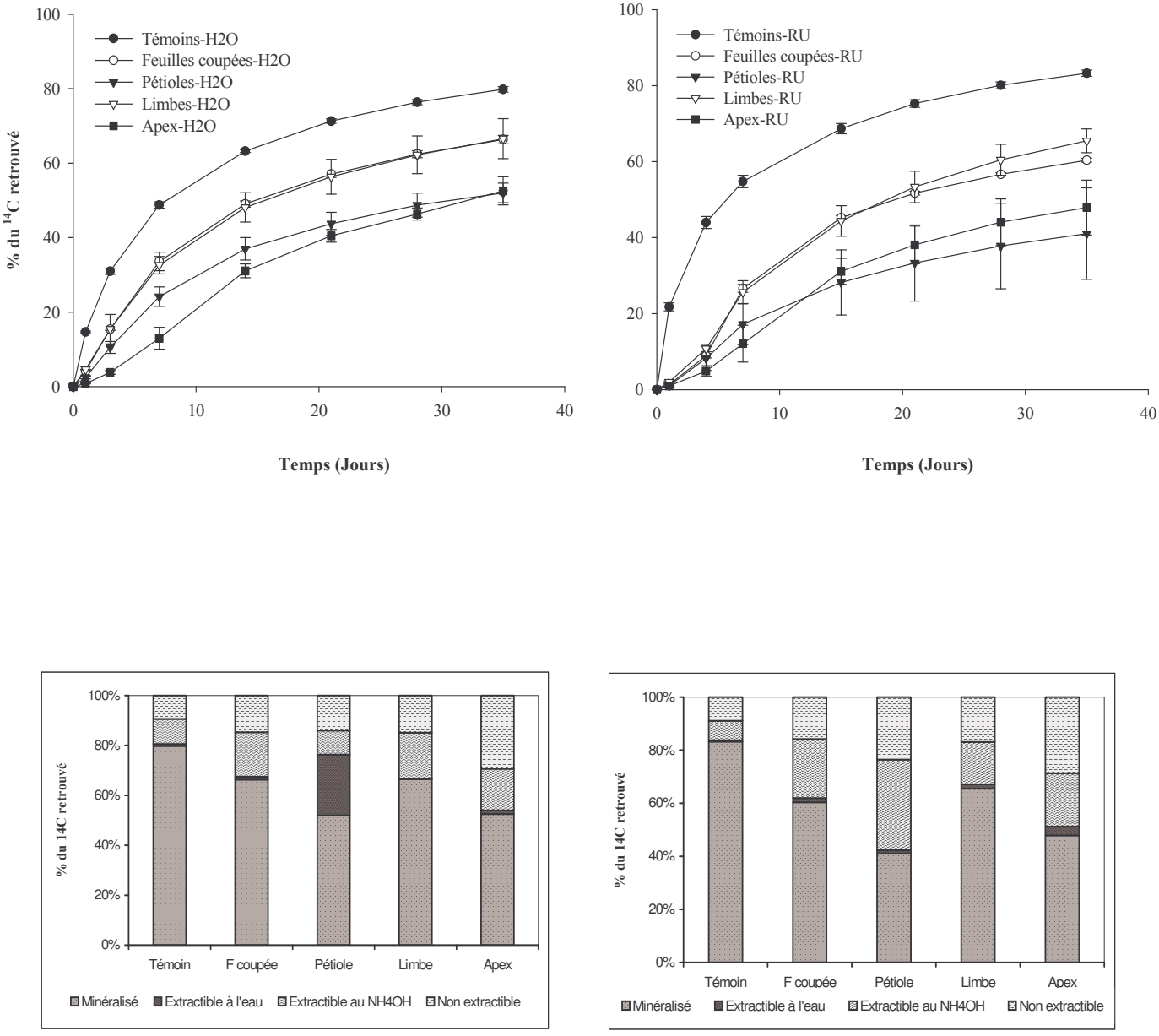


Figure AVI.1 : Cinétiques de minéralisation et bilan de la répartition du ^{14}C-glyphosate en fin d'incubation dans le sol de Dijon des différentes parties des plants de colza traités avec du ^{14}C-glyphosate en solution aqueuse, en absence ou en présence d'adjuvants (Roundup – noté RU). *Résultats exprimés en % de ^{14}C-glyphosate retrouvé à la fin des incubations.*

Parallèlement, 50 µL des solutions d'herbicides marqués au ^{14}C appliquées sur les plantes sont apportés directement sur le sol et constituent des témoins pour chaque série d'incubation.

La masse de sol dans laquelle sont incorporés les organes végétaux est de 10 g (équivalent sol sec) pour les feuilles coupées des deux espèces et l'apex du colza. Pour le pétiole et le limbe des feuilles traitées du colza ainsi que les feuilles traitées de maïs, on utilise 50 g de sol (équivalent sol sec). Par la suite, la teneur en eau est amenée à une humidité équivalente à 110 % de la capacité au champ. Les mélanges sol + matériel végétal sont placés dans des bocaux en verre fermés hermétiquement, avec un pilulier contenant 10 mL d'eau pour maintenir une humidité relative constante et un pilulier contenant 2 mL de NaOH 2 M afin de piéger le $^{14}CO_2$ dégagé lors de la minéralisation des herbicides. Les piluliers de soude sont changés périodiquement, les sols sont extraits après 35 jours d'incubation et les extraits analysés par CLHP selon les méthodes décrites dans l'annexe III.

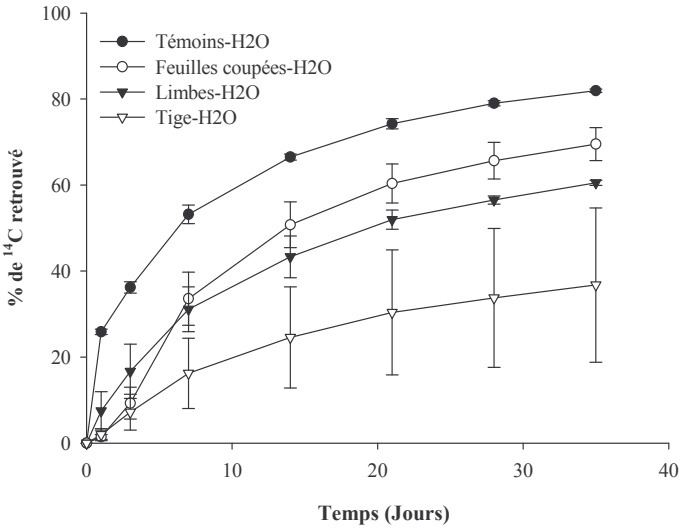
II. Résultats et discussion

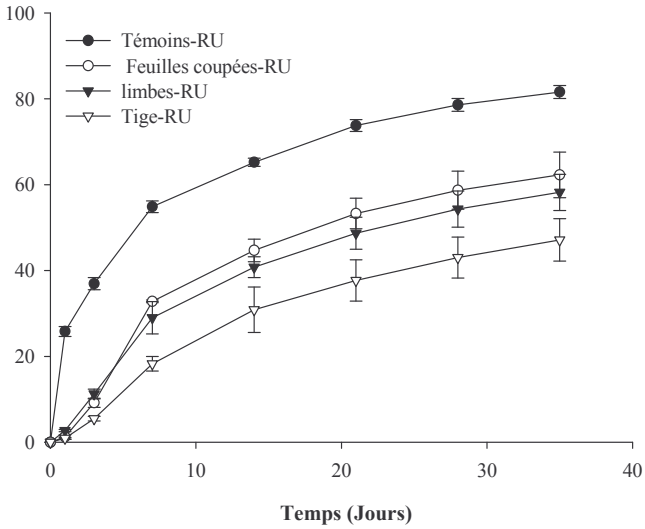
1. Glyphosate

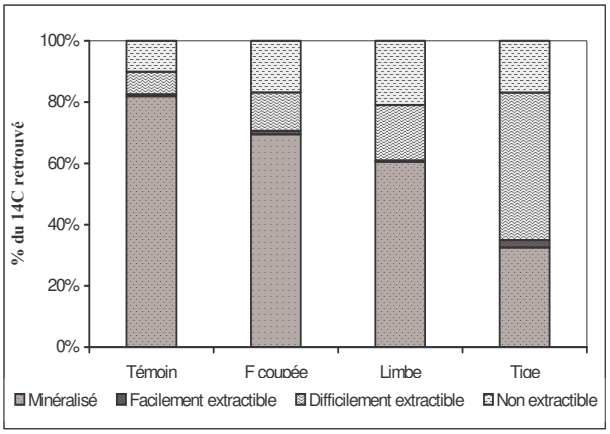
1.1. Minéralisation du glyphosate

L'association de l'herbicide aux organes végétaux réduit pour tous les traitements sa minéralisation ce qui sous-entend qu'elle diminue la biodisponibilité du glyphosate vis-à-vis des micro-organismes capables de le dégrader (Figures AVI.1 & AVI.2). Comme lors de l'application directe du glyphosate sur le sol, la minéralisation du glyphosate inclus dans les organes du maïs et du colza traités avec la solution « glyphosate-eau » débute rapidement. En revanche, celle du ^{14}C-glyphosate inclus dans le matériel végétal et appliqué avec les adjuvants du Roundup est ralentie pendant les quatre premiers jours. L'augmentation de la pénétration et de la translocation de cette solution dans les plants peut être la cause de ce ralentissement de minéralisation.

Pour le colza, la minéralisation du ^{14}C-glyphosate contenu dans le pétiole et l'apex est similaire (52 % lorsque l'herbicide est apporté dans l'eau et entre 41 et 48 % avec le Roundup) (Figure AVI.1). Il en est de même pour les limbes et les feuilles coupées (66 % dans l'eau et entre 60 et 65 % avec le Roundup).







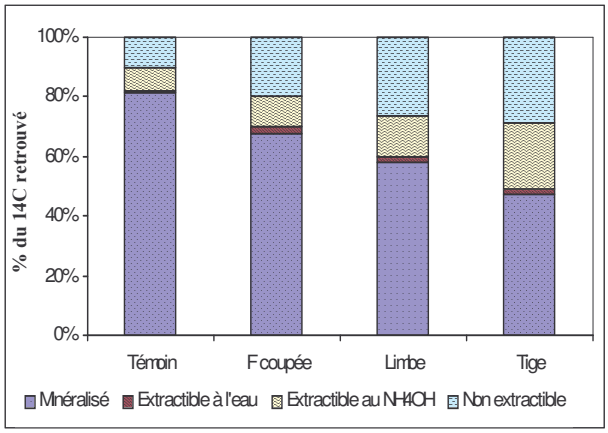


Figure AVI.2 : Cinétiques de minéralisation et bilan de la répartition du ^{14}C-glyphosate en fin d'incubation dans le sol de Dijon des différentes parties des plants de maïs traités avec du ^{14}C-glyphosate en solution aqueuse, en absence ou en présence d'adjuvants (Roundup – noté RU). *Résultats exprimés en % de ^{14}C-glyphosate retrouvé à la fin des incubations.*

Pour le maïs, la minéralisation du ^{14}C-glyphosate inclus dans les tiges est la plus faible (Figure AVI.2). La minéralisation du ^{14}C-glyphosate inclus dans les feuilles coupées et dans les limbes est similaire quelque soit la nature de la solution utilisée pour l'application du glyphosate. L'utilisation de feuilles coupées pour ce type d'étude est donc justifiée pour le colza et le maïs.

En conclusion, la dégradation du ^{14}C-glyphosate inclus dans les parties végétales est toujours inférieure à celle du ^{14}C-glyphosate des témoins. La biodisponibilité de l'herbicide semble réduite dès lors qu'il est inséré dans des organes végétaux, particulièrement lorsque la solution est appliquée avec les adjuvants du Roundup. La nature de l'organe contenant le glyphosate influe sur sa dégradation.

1.2. Bilan global du devenir du glyphosate dans les sols

Pour le colza (Figure AVI.1), la nature de l'organe modifie significativement la répartition de la radioactivité après incubation. Les résidus extractibles avec de l'eau sont compris entre 0.1 et 3.2 % de la radioactivité apportée. La proportion de résidus extractibles avec NH_4OH est toujours supérieure lorsque le ^{14}C-glyphosate est associé aux résidus végétaux par rapport à un apport direct du glyphosate sur le sol, et ils sont supérieurs lorsque l'apport sur les végétaux est réalisé en présence d'adjuvats (Roundup) : entre 10 et 18 % de la radioactivité initiale est extraite avec NH_4OH pour une application « glyphosate-eau » et entre 15 et 34 % pour la solution « glyphosate-Roundup ». La formation de résidus non extractibles augmente aussi lorsque le ^{14}C-glyphosate est associé au matériel végétal. La part de résidus liés retrouvée augmente dans le sens : témoin < feuille coupée, limbe, pétiole < apex. Pour le maïs (Figure AVI.2), la proportion de résidus extractibles à l'eau est < 4,9 % du ^{14}C-glyphosate inclus dans les organes et n'est influencée ni par la nature de la solution d'application (eau ou Roundup) ni par la nature de l'organe (feuille coupée, limbe ou tige). En revanche, la proportion des résidus extractibles avec NH_4OH et des résidus liés dépend de la nature de la solution d'application et du type d'organe (Figure AVI.2).

En résumé, en présence ou non des adjuvants du Roundup, la dissipation du ^{14}C-glyphosate est modifiée lorsqu'il est associé aux organes de colza et de maïs. La proportion des résidus extractibles à l'eau et au NH_4OH augmente de façon significative par rapport à un apport direct du glyphosate sur le sol. C'est l'incubation du ^{14}C-glyphosate contenu dans les apex de colza qui conduit à la formation de résidus non extractibles la plus importante. Or dans cet organe, la minéralisation de l'herbicide est la plus faible.

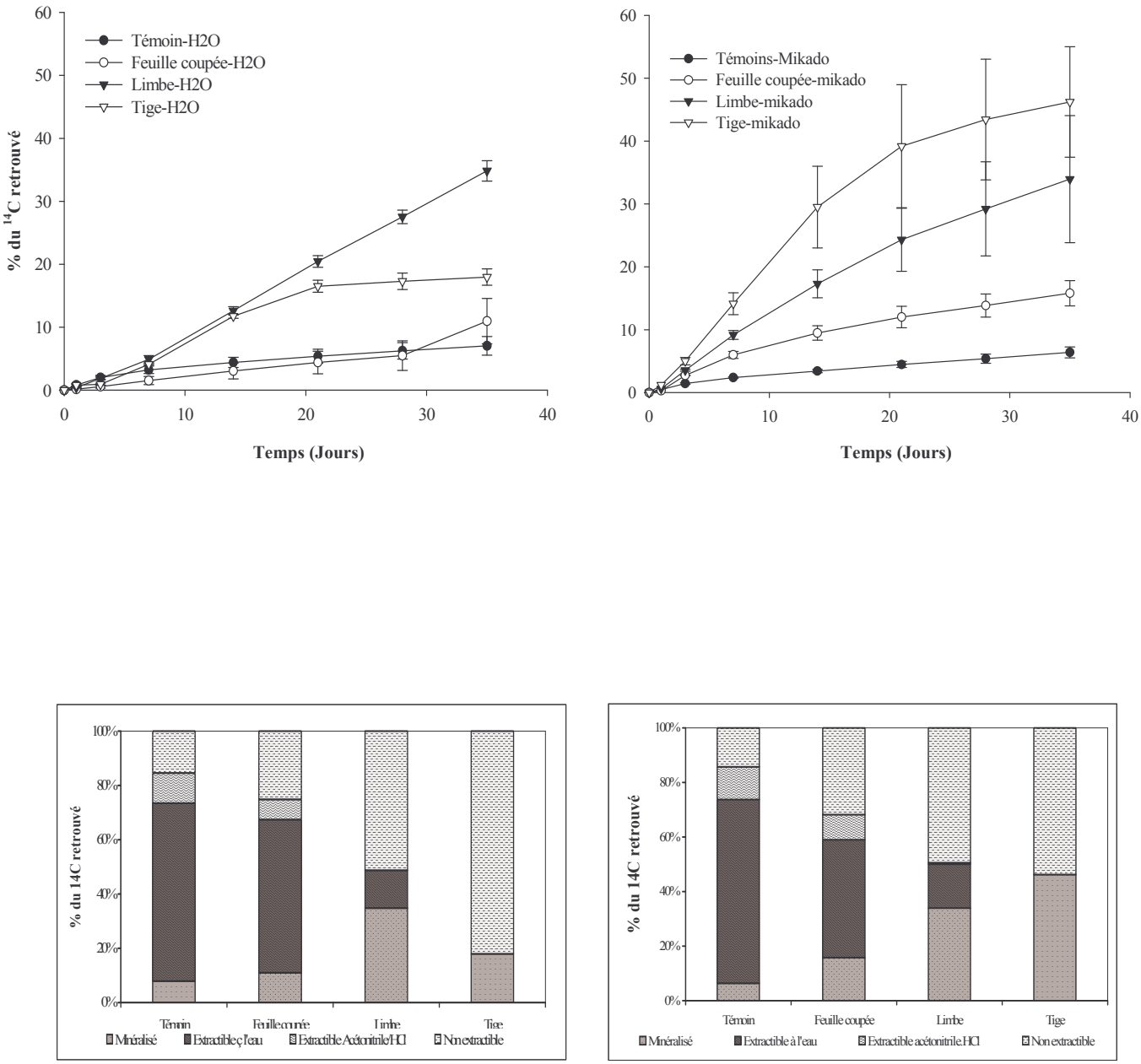


Figure AVI.3 : Cinétiques de minéralisation et bilan de la répartition de la ^{14}C-sulcotrione en fin d'incubation dans le sol de Dijon des différentes parties des plants de maïs traités avec la ^{14}C-sulcotrione en solution aqueuse, en absence ou en présence d'adjuvants (Mikado). *Résultats exprimés en % de ^{14}C-sulcotrione retrouvée à la fin des incubations.*

Que ce soit pour le maïs ou le colza, la quasi totalité de la radioactivité retrouvée à la fin des incubations dans les extraits NH_4OH est sous forme d'AMPA.

2. Sulcotrione

2.1. Minéralisation de la sulcotrione

La minéralisation de la ^{14}C-sulcotrione libre ou associée aux organes du maïs débute rapidement et sans phase de latence contrairement aux observations de Cherrier *et al*. (2004). Elle ne semble pas être modifiée par les adjuvants du Mikado lors des applications directes sur le sol (Figure AVI.3). Par opposition au comportement du glyphosate, la minéralisation augmente lorsque l'herbicide est associé aux organes végétaux du maïs. Ceci peut s'expliquer par la présence de CMBA en quantités importantes dans les organes issus du traitement des plants avec la solution « sulcotrione-Mikado ». Pour les limbes traités avec la solution « sulcotrione-eau », la proportion de CMBA est de 0.4 % alors qu'elle est de 29 % pour les limbes traités avec la solution « sulcotrione-Mikado » (Figure AVI.3). La minéralisation, plus rapide pour la sulcotrione associée aux limbes ayant été traités avec les adjuvants du Mikado, pourrait alors être liée à la forte proportion de CMBA initialement présente lors de l'incorporation des résidus végétaux de maïs. La minéralisation de la sulcotrione est toujours supérieure lorsque l'herbicide a été appliqué avec des adjuvants (Mikado). La minéralisation de l'herbicide associé aux feuilles coupées est différente de celle des limbes. La minéralisation de l'herbicide associé aux végétaux croît de la façon suivante : témoin, feuille coupée < limbe, tige.

2.2. Bilan du devenir global de la sulcotrione dans le sol

Pour un apport direct sur le sol, l'application avec les adjuvants du Mikado n'influe pas sur la dissipation de l'herbicide. Les « résidus extractibles à l'eau » représentent entre 65 et 67 % de la radioactivité totale retrouvée, tandis que les résidus extractibles avec l'acétonitrile représentent environ 11 % (Figure AVI.3).

Pour le maïs, la présence des adjuvants du Mikado lors de l'application de l'herbicide n'influe pas sur la dissipation de la sulcotrione. Lorsqu'elle est associée aux organes du maïs, les résidus extractibles à l'eau et à l'acétonitrile diminuent fortement, en lien avec l'augmentation de la proportion d'herbicide minéralisé ou non extractible (Figure AVI.3).

Dans tous les cas, la majorité de la radioactivité extraite est composée de CMBA. La quantité de CMBA présente est supérieure après l'incubation des feuilles coupées (96 ± 2 % de la radioactivité des extraits). La formation de résidus non extractibles augmente lorsque la sulcotrione est incluse dans les organes du maïs.

Conclusion

Qu'ils soient inclus ou non dans les organes du colza et du maïs, la sulcotrione et le glyphosate ont des comportements différents dans le sol. La présence d'adjuvants n'a pas d'influence sur la dissipation des herbicides après un mois d'incubation.

L'utilisation de feuilles coupées, à la place des plants entiers, pour l'étude du devenir dans le sol des herbicides absorbés sur les feuilles est justifiée pour le glyphosate, parce qu'il n'y a pas de différence entre les feuilles coupées et les limbes des plants. En revanche, pour la sulcotrione, l'incubation de feuilles coupées donne des résultats différents de ceux observés pour les limbes des plants.

Lorsque le glyphosate est incorporé dans les végétaux, sa minéralisation dans le sol diminue significativement alors que les quantités de résidus extractibles et non extractibles augmentent, la fraction extractible étant essentiellement constituée d'AMPA.

Par opposition au glyphosate, l'incorporation de la sulcotrione dans les végétaux permet une augmentation de sa minéralisation, ainsi que de la formation de résidus non extractibles, au détriment des résidus extractibles. Cette augmentation de la proportion de résidus non extractibles avec l'incorporation de l'herbicide dans les végétaux est générale pour les deux molécules.

La minéralisation du glyphosate ainsi que celle de la sulcotrione suivent une cinétique d'ordre 1. En considérant que la fraction extractible (somme des résidus extractibles à l'eau et au NH_4OH ou acétonitrile/HCl) des deux herbicides suit une cinétique équivalente, il est possible de faire une estimation de la durée de demi-vie globale de dégradation ($T_{1/2}$) du ^{14}C-glyphosate et de la ^{14}C-sulcotrione apportés directement sur le sol ou incorporés dans les tissus végétaux. Cependant, les $T_{1/2}$ des herbicides sont surestimées, car dans les extraits, la plupart de la radioactivité correspond aux métabolites. Pour le ^{14}C-glyphosate, les $T_{1/2}$ augmentent lorsqu'il est associé aux organes du maïs et du colza (Tableau AVI.1). Pour le colza et le maïs, les $T_{1/2}$ du glyphosate sont respectivement comprises entre 9.5 (témoin) et

23.4 (pétiole) jours et entre 9.5 (témoin) et 35.6 jours (tige). Pour la sulcotrione, les $T_{1/2}$ sont comprises entre 0.8 (tige) et 104.8 jours (témoin).

Tableau AVI.1 : Durées de demi-vie de dégradation ($T_{1/2}$) des herbicides en considérant les résidus totaux extractibles et en supposant une cinétique de dégradation d'ordre 1

		Glyphosate		**Sulcotrione**	
		Eau	Roundup	Eau	Mikado
Espèce	**Partie**	Demi-vie (jours)			
Colza	Témoin	10.9	9.5	-	-
	Feuille coupée	14.6	14	-	-
	Pétiole	22.5	23.4	-	-
	Limbe	14.4	13.9	-	-
	Apex	14.2	16.7	-	-
Maïs	Témoin	9.5	9.7	91.5	104.8
	Feuille coupée	12.2	11.6	54.2	37.6
	Limbe	14.3	12.9	12.3	13.5
	Tige	35.6	16.9	0.8	0.8

Annexe VII

Analyses des résidus des herbicides et de leurs métabolites dans les sols des plates-formes expérimentales de Châlons, Dijon et Toulouse (Données fournies par le CETIOM)

	Châlons		Dijon		Toulouse	
	0-30 cm	**30-60 cm**	**0-30 cm**	**30-60 cm**	**0-30 cm**	**30-60 cm**
Colza :						
Clomazone	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	-	-
Dimétachlore	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	-	-
Tébutame	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	-	-
Trifluraline	*< LQt*	*< LQt*	*0.010-0.025*	*0.010-0.025*	-	-
Maïs :						
Atrazine	-	-	-	-	< LQ	< LQ
DIA	-	-	-	-	< LQ	< LQ
DEA	-	-	-	-	< LQ	< LQ
Alachlore	-	-	-	-	< LQ	< LQ
Betterave :						
Chloridazone	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	-	-
Desmédiphame	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	-	-
Ethofumésate	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	-	-
Lénacile	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	-	-
Métamitrone	*< LQ*	*< LQ*	*< LQ*	*< LQ*	-	-
Phenmédiphame	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	-	-
Trisulfuron	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	-	-
Glyphosate	*0.010-0.025*	*0.010-0.025*	*0.010-0.025*	*< LQt*	*< LQ*	*< LQ*
AMPA	*0.010-0.025*	*0.010-0.025*	*< LQt*	*< LQt*	*0.071*	*0.055*
Glufosinate	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
AEF 064619	-	-	-	-	< LQ	< LQ
AEF 031517	-	-	-	-	< LQ	< LQ

- = Pas de résultats < LQt = < 0.01 mg kg^{-1} < LQ = 0.05 mg kg^{-1}

Annexe VIII

Potentiels de toxicité du glyphosate, de l'AMPA*, de la trifluraline, du métazachlore, de la métamitrone et de la sulcotrione* (Huijbregts, 1999)

Herbicide	Compartiment cible	Compartiment d'émission				
		Air	Eau douce	Eau de mer	Sol agricole	Sol industriel
Glyphosate	Eau douce	$2.2\ 10^{1}$	$1.4\ 10^{3}$	$2.1\ 10^{-11}$	$9.2\ 10^{-1}$	3.7
	Eau de mer	$1.7\ 10^{1}$	4.2	$3.3\ 10^{1}$	$2.8\ 10^{-3}$	$1.1\ 10^{-2}$
	Sédiment d'eau douce	$2.1\ 10^{1}$	$1.3\ 10^{3}$	$2.0\ 10^{-11}$	$9.0\ 10^{-1}$	3.6
	Sédiment marin	$1.5\ 10^{1}$	3.7	$3.0\ 10^{1}$	$2.5\ 10^{-3}$	$9.9\ 10^{-3}$
	Terre	$4.7\ 10^{-2}$	$2.2\ 10^{-11}$	$4.4\ 10^{-14}$	$9.6\ 10^{-2}$	$9.6\ 10^{-2}$
	Homme	$3.1\ 10^{-3}$	$6.6\ 10^{-2}$	$1.5\ 10^{-5}$	$1.5\ 10^{-2}$	$6.5\ 10^{-4}$
AMPA*	Eau douce	3.3	$1.2\ 10^{2}$	-	1.0	-
	Eau de mer	3.0	3.2	-	$2.6\ 10^{-2}$	-
	Sédiment d'eau douce	4.9	$1.8\ 10^{2}$	-	1.5	-
	Sédiment marin	6.1	6.6	-	$5.4\ 10^{-2}$	-
	Terre	$1.1\ 10^{-2}$	0.0	-	$2.4\ 10^{-2}$	-
	Homme	$5.9\ 10^{1}$	$3.0\ 10^{2}$	-	$3.2\ 10^{2}$	-
Trifluraline	Eau douce	9.9	$2.7\ 10^{4}$	1.8	$4.0\ 10^{1}$	$1.6\ 10^{2}$
	Eau de mer	$1.0\ 10^{2}$	$4.2\ 10^{2}$	$8.3\ 10^{3}$	1.2	4.5
	Sédiment d'eau douce	8.1	$2.2\ 10^{4}$	1.4	$3.3\ 10^{1}$	$1.3\ 10^{2}$
	Sédiment marin	$4.4\ 10^{1}$	$1.8\ 10^{2}$	$3.6\ 10^{3}$	$4.9\ 10^{-1}$	1.9
	Terre	$1.7\ 10^{-2}$	$1.3\ 10^{-2}$	$3.0\ 10^{-3}$	$3.5\ 10^{1}$	$3.4\ 10^{1}$
	Homme	1.7	$9.7\ 10^{2}$	6.0	$1.2\ 10^{2}$	$6.8\ 10^{-1}$
Métazachlore	Eau douce	7.4	$1.5\ 10^{2}$	$3.0\ 10^{-6}$	3.9	$1.4\ 10^{1}$
	Eau de mer	2.2	1.3	4.4	$3.3\ 10^{-2}$	$1.1\ 10^{-1}$
	Sédiment d'eau douce	5.3	$1.1\ 10^{2}$	$2.2\ 10^{-6}$	2.8	9.8
	Sédiment marin	2.6	1.5	5.2	$3.9\ 10^{-2}$	$1.4\ 10^{-1}$
	Terre	$7.4\ 10^{-2}$	$1.4\ 10^{-6}$	$3.0\ 10^{-8}$	$1.7\ 10^{-1}$	$1.5\ 10^{-1}$
	Homme	6.8	1.7	$2.4\ 10^{-3}$	$4.9\ 10^{-1}$	$1.6\ 10^{-1}$

Potentiels de toxicité des herbicides et de l'AMPA (Suite) :

Herbicide	Compartiment cible	Compartiment d'émission				
		Air	Eau douce	Eau de mer	Sol agricole	Sol industriel
Métamitrone	Eau douce	$9.3\ 10^{-1}$	$2.3\ 10^{1}$	$6.8\ 10^{-10}$	$4.1\ 10^{-1}$	1.5
	Eau de mer	$2.5\ 10^{-1}$	$6.3\ 10^{-2}$	$4.9\ 10^{-1}$	$1.1\ 10^{-3}$	$4.1\ 10^{-3}$
	Sédiment d'eau douce	$4.9\ 10^{-1}$	$1.2\ 10^{1}$	$3.5\ 10^{-10}$	$2.2\ 10^{-1}$	$7.9\ 10^{-1}$
	Sédiment marin	$1.0\ 10^{-1}$	$5.0\ 10^{-2}$	$3.8\ 10^{-1}$	$8.9\ 10^{-4}$	$3.2\ 10^{-3}$
	Terre	$1.9\ 10^{-2}$	$8.5\ 10^{-10}$	$1.4\ 10^{-11}$	$4.2\ 10^{-2}$	$3.8\ 10^{-2}$
	Homme	$8.8\ 10^{-1}$	$1.6\ 10^{-1}$	$3.2\ 10^{-5}$	6.5	$1.2\ 10^{-2}$
Sulcotrione*	Eau douce	$1.2\ 10^{2}$	$3.0\ 10^{3}$	-	$5.6\ 10^{1}$	-
	Eau de mer	$3.1\ 10^{1}$	2.1	-	$3.9\ 10^{-2}$	-
	Sédiment d'eau douce	$1.0\ 10^{2}$	$2.5\ 10^{3}$	-	$4.7\ 10^{1}$	-
	Sédiment marin	$5.1\ 10^{1}$	3.5	-	$6.4\ 10^{-2}$	-
	Terre	9.6	$6.8\ 10^{-10}$	-	$2.1\ 10^{1}$	-
	Homme	$6.9\ 10^{1}$	$1.1\ 10^{1}$	-	$5.1\ 10^{2}$	-

* Les potentiels de toxicité de l'AMPA et de la sulcotrione ont été estimés à partir des Koc et DT50 estimés au laboratoire et des données issues de la base de données Agritox (2004)

- Non Calculé

Annexe IX

Valeurs attribuées aux variables d'entrée de PRZM

- Coefficients de partage phase solide – phase liquide Kd des herbicides dans les horizons des sols de Châlons-en-Champagne, Dijon et Toulouse.

Sol	Horizon (cm)	Kd ± Ecart type (L kg^{-1})				
		Glyphosate*	Trifluraline	Métazachlore	Métamitrone	Sulcotrione
Châlons	0-10	29.0 ± 2.0	53.1 ± 0.7	1.36 ± 0.07	1.50 ± 0.04	0.49 ± 0.03
	10-20	32.6 ± 1.3	50.6 ± 0.8	1.13 ± 0.10	1.12 ± 0.01	0.46 ± 0.02
	20-30	48.7 ± 1.4	36.7 ± 1.6	0.67 ± 0.02	0.68 ± 0.03	0.30 ± 0.01
Dijon	0-10	42.8 ± 1.9	46.8 ± 1.3	1.06 ± 0.04	1.26 ± 0.02	0.55 ± 0.00
	10-20	53.3 ± 3.4	47.8 ± 1.0	0.92 ± 0.02	1.28 ± 0.04	0.60 ± 0.01
	20-30	54.3 ± 7.7	34.5 ± 0.7	0.70 ± 0.02	1.42 ± 0.03	0.60 ± 0.02
	30-60	50.4 ± 2.0	32.2 ± 0.3	0.64 ± 0.00	1.32 ± 0.01	0.68 ± 0.04
	60-90	56.2 ± 0.0	20.7 ± 0.4	0.37 ± 0.00	0.62 ± 0.04	0.48 ± 0.00
Toulouse	0-10	68.5 ± 2.8	36.2 ± 0.1	0.83 ± 0.02	1.10 ± 0.02	0.61 ± 0.03
	10-20	48.8 ± 1.4	39.3 ± 1.4	0.78 ± 0.02	1.06 ± 0.01	0.58 ± 0.00
	20-30	58.9 ± 0.0	37.7 ± 0.7	0.88 ± 0.02	1.05 ± 0.02	0.55 ± 0.00
	30-40	60.0 ± 0.5	32.5 ± 0.0	0.76 ± 0.00	0.97 ± 0.00	0.52 ± 0.00
	40-50	64.9 ± 1.9	26.6 ± 0.8	0.48 ± 0.00	0.89 ± 0.01	0.41 ± 0.03

* Glyphosate dans $CaCl_2$ 0.01M

- Description du profil de sol :

Pour les trois sols, les trois horizons supérieurs (cf Annexe II) ont été divisés en segments de 0.1 cm d'épaisseur, les deux horizons suivants en segments de 5 cm d'épaisseur.

- Coefficients de partage phase solide – phase liquide Kd des métabolites du glyphosate (AMPA), du métazachlore (M4) et de la sulcotrione (CMBA) dans les horizons des sols de Châlons-en-Champagne, Dijon et Toulouse correspondant aux Kd à 3 jours d'incubation (Chapitre 3). Les valeurs des Kd des métabolites dans les différents horizons ont été estimées en considérant que leurs variations avec la profondeur étaient proportionnelles aux variations avec la profondeur des molécules mères correspondantes.

Sol	Horizon (cm)	Kd ± Ecart type (L kg^{-1})		
		AMPA	M4	CMBA
Châlons	0-10	33.2 ± 2.9	0.80 ± 0.22	0.99 ± 0.09
	10-20	37.7	0.66	0.94
	20-30	55.8	0.39	0.62
Dijon	0-10	32.0 ± 2.3	0.46 ± 0.04	1.14 ± 0.13
	10-20	39.8	0.39	1.23
	20-30	40.6	0.30	1.22
	30-60	37.6	0.27	1.39
	60-90	42.0	0.16	0.98
Toulouse	0-10	37.1 ± 0.3	0.41 ± 0.05	1.11 ± 0.07
	10-20	26.4	0.38	1.06
	20-30	31.9	0.43	1.00
	30-40	32.4	0.37	0.95
	40-50	35.1	0.23	0.76

- Modes, doses et dates d'application des herbicides

Herbicide	Mode d'application (Code dans PRZM)	Culture	Date d'application*	Dose* (kg ha^{-1})
Glyphosate	Foliaire (2)	Colza	17 Octobre	1,44
		Betterave	15 Mai	3,06
		Maïs	15 Juin	2,88
Trifluraline	Incorporation (6) à 8 cm	Colza	4 Septembre	1,2
Métazachlore	Application sur le sol (1)	Colza	15 Septembre	0,72 – 0,75
Métamitrone	Application sur le sol (1)	Betterave	25 Avril	1,4 – 1,54
Sulcotrione	Foliaire (2)	Maïs	21 Juin	0,45

* Données CETIOM et Chapitre 3

- Estimations de la capacité au champ (CAC) et du point de flétrissement permanent (pFp) des sols de Châlons, Dijon et Toulouse à partir des fonctions de pédo-transfert de Jamagne (1977), Rawls *et al*. (1982) et Tessier *et al*. (1999).

Sol	**Horizon (cm)**	**Fonctions de pédo-transfert**			
		Jamagne (1977)	**Tessier *et al*. (1999)**	**Rawls *et al*. (1982)**	
		CAC (%)	**pFp (%)**	**CAC (%)**	**pFp (%)**
Châlons	0-10	31.1	9.7	35.9	14.2
	10-20	28.2	9.0	35.0	13.8
	20-30	27.8	7.9	33.1	12.7
Dijon	0-10	29.8	19.3	42.1	25.2
	10-20	29.4	19.4	40.2	22.8
	20-30	28.4	19.5	39.7	23.3
	30-60	29.5	20.5	40.2	24.4
	60-90	26.6	14.0	37.7	20.6
Toulouse	0-10	19.9	15.9	29.5	16.5
	10-20	18.9	15.5	28.7	16.0
	20-30	18.6	15.5	28.6	15.8
	30-40	18.6	15.2	29.1	16.4
	40-50	19.5	15.3	29.1	16.5

Résumé

L'objectif de ce travail est d'évaluer et de comparer le comportement environnemental du glyphosate, utilisé dans un contexte d'introduction de plantes génétiquement modifiées (GM), par rapport aux comportements d'autres herbicides classiquement utilisés pour le désherbage des mêmes cultures non résistantes au glyphosate : trifluraline et métazachlore pour le colza, métamitrone pour la betterave, sulcotrione pour le maïs. En effet, les conséquences sur l'environnement de ces modifications des pratiques de désherbage ont été jusqu'à présent peu étudiées.

Trois sites représentatifs des principales situations où sont cultivées ces plantes, aux points de vue climatique et pédologique, ont été choisis pour cette étude (localisés près de Châlons-en-Champagne, Dijon et Toulouse). Dans la première partie de ce travail, les comportements des herbicides dans les trois sols ont été comparés au laboratoire dans les mêmes conditions (sol, température, humidité, dose). Leur rétention, dégradation dans les sols après application directe ou après absorption dans les tissus végétaux dans les cas particuliers du glyphosate et de la sulcotrione (herbicides foliaires) ont été déterminées. Dans la seconde partie, les résultats obtenus au laboratoire ont été utilisés pour estimer les impacts environnementaux des herbicides à partir de trois méthodes de précision croissante : indice de lixiviation GUS (risque de contamination des eaux souterraines), indicateur I-Phy (risque de contamination de l'air, de l'eau de surface et de l'eau souterraine), et modèle numérique de devenir des pesticides, PRZM. Les stocks et flux des herbicides et de leurs métabolites obtenus par modélisation ont ensuite été agrégés avec le modèle USES (analyse de cycle de vie et d'impacts) pour estimer les impacts finaux des différents systèmes de culture existants sur les trois sites (rotations avec colza et betterave GM ou non-GM, monoculture de maïs GM ou non-GM) sur plusieurs cibles de l'environnement (eau, sédiments, écosystèmes, population humaine).

Le glyphosate est généralement l'herbicide pour lequel les risques de dispersion dans l'environnement sont les plus faibles (rétention élevée, dégradation rapide), mais ils dépendent cependant du type de sol. Les vitesses et taux de minéralisation des herbicides diminuent fortement avec la température, de même que la formation de résidus non extractibles, avec une préservation des molécules sous forme extractible donc potentiellement disponible. La formation d'un métabolite majeur plus persistant a été observée dans les cas du glyphosate (acide aminométhylphosphonique, AMPA), du métazachlore (non identifié) et de la sulcotrione (acide 2-chloro-4-méthylsulfonylbenzoïque, CMBA). En conséquence, ces métabolites présentent des risques pour l'environnement plus importants que les molécules herbicides. Enfin, l'absorption du glyphosate dans les tissus végétaux diminue sa dégradation. L'accumulation de glyphosate non dégradé dans les tissus végétaux pourrait augmenter les quantités de glyphosate dans le sol après restitution des résidus de récolte ou lors de la chute des feuilles traitées. Ce résultat a été pris en compte dans la modélisation.

Le calcul de l'indice GUS a montré que les herbicides présentent peu de risque de contamination des eaux souterraines, le calcul de l'indicateur I-Phy a conduit à des résultats similaires pour les eaux souterraines, ainsi que pour les eaux de surface et l'air. Le modèle PRZM a été préalablement testé à partir d'une expérimentation en conditions de plein champ : il permet des simulations correctes du devenir des herbicides à partir des données obtenues au laboratoire, mais a néanmoins été calé dans les cas du glyphosate et de la trifluraline. Les résultats des simulations des différentes pratiques de désherbage ont montré que plus la fréquence de retour des cultures GM est élevée et plus l'impact sur l'environnement du glyphosate pourrait être important comparé aux herbicides sélectifs. En particulier, les stocks d'AMPA dans le sol après douze ans d'application annuelle de glyphosate dans une monoculture de maïs pourraient être particulièrement élevés.

Du point de vue de la contamination de l'environnement par les herbicides, les bénéfices des cultures GM dépendent donc des types de sol, des cultures et des herbicides remplacés. La persistance de l'AMPA dans les sols soulève néanmoins un problème général de durabilité de cette innovation, et impose d'étudier plus en détail le comportement de cette molécule à long terme.

Mots clés : Glyphosate, Herbicides, Rétention, Dégradation, GUS, I-Phy, PRZM, Agrégation des impacts

Abstract

The aim of this study was to evaluate and compare the environmental behaviour of glyphosate, as used on genetically-modified, glyphosate-tolerant crops (GMHT), with that of other herbicides frequently used for weed control on the same type of crops, albeit non-GMHT. The herbicides include trifluralin and metazachlor for oilseed rape, metamitron for sugarbeet, and sulcotrione for maize. The rationale for this work was that, to this date, the environmental consequences of the weed control practices associated with GMHT crops had not been studied.

Three experimental sites representative of main situations where these crops are cultivated, based on climatic and pedological characteristics, were selected. They are located in the vicinity of three French cities: Châlons-en-Champagne, Dijon and Toulouse. In the first part of this work, the behaviour of herbicides in the three soils were compared in the laboratory, under similar conditions (soil type, temperature, moisture, herbicide dose). Their sorption and degradation properties in soils were determined, following either direct application or after absorption in aerial parts of crops in the particular case of foliar herbicides (glyphosate and sulcotrione). In the second part, the results obtained in laboratory were used to estimate the environmental impacts of herbicides with three methods of increasing accuracy: the lixiviation index GUS (assessing a risk of groundwater contamination), the indicator I-Phy (assessing a risk of air, groundwater and surface water contamination), and a numerical model of pesticide fate, PRZM. In the latter method, the simulated fluxes and stocks of herbicides and their metabolites were further aggregated with the USES fate model (currently used in life cycle and impact assessment), to estimate the final impacts of different cropping systems on several environmental targets (water, sediments, ecosystems, human). The cropping systems are currently implemented on the three sites, and include rotations with oilseed rape and sugarbeet (GM or non-GM), and maize monoculture (GM or non-GM)

In most cases, glyphosate was the herbicide for which dispersal risks in the environment were lowest, because of its high sorption and quick degradation in soils. The results nevertheless depended on soil type. Mineralization rates and mineralized amounts of herbicides decreased highly with temperature, as did the formation of non extractable residues, which preserved the stock of potentially available molecules. The formation of a more persistent, major metabolite was observed for glyphosate (aminomethylphosphonic acid, AMPA), metazachlor (unidentified) and sulcotrione (2-chloro-4-methylsulfonylbenzoïc acid, CMBA). Consequently, these metabolites present higher risks for the environment than their parent herbicides. Glyphosate absorption in aerial parts of oilseed rape decreased its degradation. The accumulation of non degraded glyphosate in vegetal tissues might increase amounts of glyphosate in soil after restitution of crop residues or when leaf senescence occurs. This result was taken into account in the modelling work.

The calculation of GUS indexes showed that risks of groundwater contamination by herbicides were low, a conclusion corroborated by the I-Phy indicator, as well as for surface water and air. PRZM model was first tested against experimental data under field conditions. The fate of herbicides fate was correctly described based on the properties measured in the laboratory. However some calibration was required for glyphosate and trifluralin. The simulation of the various cropping systems and associated weed control practices showed that as the occurrence of GM crops increased in the rotations, the environmental impacts of glyphosate became higher compared to selective herbicides. In particular, there was a significant build-up of AMPA in soil after twelve years of annual glyphosate applications in a maize monoculture.

From the point of view of environmental contamination by herbicides, the benefits of GMHT crops depend on soil type, crop type, and substituted herbicides. The persistence of AMPA in soils nevertheless questions the sustainability of this innovation, and emphasizes the need for more detailed studies on the behaviour of this molecule, particularly in the long term.

Keywords: Glyphosate, Herbicides, Retention, Degradation, GUS, I-Phy, PRZM, Impacts aggregation