

Les pesticides et les polluants organiques des sols

Transformations et dissipation

E. Barriuso ⁽¹⁾, R. Calvet ⁽¹⁾, M. Schiavon ⁽²⁾ et G. Soulas ⁽³⁾

(1) INRA - Unité de Science du Sol - 78850 Thiverval-Grignon

(2) ENSAIA - INRA - Laboratoire Sols et Environnement - B.P. 172 - 54505 Vandoeuvre Cedex

(3) INRA - Laboratoire de Microbiologie des Sols - B.V. 1540 - 21034 Dijon Cedex

RÉSUMÉ

La pollution par des pesticides et des polluants organiques est principalement perçue au travers de leur présence dans les eaux et dans les denrées alimentaires. Cependant, beaucoup de polluants transitent par les sols où leur comportement va conditionner la manifestation de leur caractère polluant. La réduction de leur impact environnemental nécessite de comprendre les processus auxquels ils sont soumis dans les sols, principalement, les processus de rétention et stabilisation, ceux de transformation, ainsi que les phénomènes de transfert. Les mécanismes de détoxification des sols, base de leur pouvoir épurateur, reposent sur l'aptitude des micro-organismes des sols à dégrader les polluants. Cependant, d'autres phénomènes sont à l'origine de la stabilisation des polluants sous forme de résidus non extractibles appelés couramment "résidus liés". C'est ainsi que dans certains cas, l'épuration est due au stockage des polluants ce qui à court terme est efficace pour sauvegarder, par exemple, les ressources en eau ; mais des interrogations restent posées sur l'éventuelle libération des polluants ainsi stockés et les conséquences de leur accumulation à long terme. En ce qui concerne les pesticides, on cherche à maintenir un optimum d'efficacité tout en réduisant leur impact sur l'environnement en modifiant les pratiques culturales (en vue par exemple de réduire les intrants, de favoriser la rétention des pesticides ou de limiter le déclenchement du ruissellement), en proposant des aménagements mettant en valeur des zones tampon servant de filtres curatifs des pollutions, et en optimisant des techniques d'application (applications ponctuelles, traitement de semences, utilisation de nouveaux pesticides efficaces à faibles doses)

Mots clés

Pollution des sols - dégradation - épuration - stabilisation - prévision des risques

SUMMARY

SOIL ORGANIC POLLUTANTS AND PESTICIDES : Transformations and dissipation

Pollution by chemicals and pesticides is mainly perceived through water and food contamination. However, most of chemicals transfer through the soil and their behavior in soil conditions the potential pollution. To reduce the environmental impact of organic pollutants and pesticides, it is necessary to understand their transfer through the soil and the mechanisms affecting their fate in soils, among which the most important are their retention and their transformation. The detoxification mechanisms mainly depend on the aptitude of soil microorganisms to degrade the different pollutants. Nevertheless, others phenomena are responsible for the stabilisation of the pollu-

tants through the formation of non extractable residues, called bound residues. The detoxification due to bound residues formation is effective to protect the water supply at short-term delay. However, questions remain about the eventual liberation of the stored pollutants and the long-term consequences of their accumulation in soils. Concerning pesticides, some strategies allow both to reduce their impact and to maintain the pesticide efficiency : for example, the modifications of the cultural practices to reduce inputs, to favor pesticide retention, to limit the runoff ; the landscape management to introduce buffer zones as pollutant filters ; the optimisation of pesticide application by punctual application, seed treatment or new pesticide efficient at low doses.

Key-words

Soil pollution - degradation - stabilisation - risk assessment

RESUMEN

LOS PESTICIDAS ET LOS CONTAMINANTES ORGÁNICOS DE SUELOS : Transformaciones y disipación

La contaminación debida a los pesticidas y a otros contaminantes orgánicos es apreciada principalmente a través de su presencia en las aguas y en los alimentos. Sin embargo, la mayor parte de los contaminantes transitan por los suelos y su comportamiento en el suelo va condicionar la manifestación de su carácter contaminante. Para reducir el impacto medio ambiental de los contaminantes es necesario comprender su transporte en el suelo y los mecanismos afectando su comportamiento en el suelo, principalmente, la retención y la degradación. Los mecanismos edafológicos de depuración dependen principalmente de la aptitud de los microorganismos del suelo para degradar los contaminantes. No obstante, otros procesos son responsables de la estabilización de los contaminantes a causa de la formación de residuos inextractibles, llamados « residuos ligados ». La depuración debida a la formación de estos residuos puede por ejemplo proteger eficazmente un punto de agua a corto plazo. Si embargo, existen interrogaciones sobre la liberación eventual de los contaminantes así almacenados y sobre las consecuencias de su acumulación en los suelos. Con respecto a los pesticidas, ciertas intervenciones permiten reducir su impacto medio ambiental manteniendo su eficacia en la protección de cultivos. Por ejemplo, cambios de prácticas agrícolas reduciendo las entradas de pesticidas, favoreciendo su retención o limitando los fenómenos de escorrentía ; gestión global del paisaje permitiendo la introducción de zonas tampón o filtro de contaminantes ; la optimización de técnicas de aplicación de pesticidas, aplicaciones puntuales, tratamientos de semillas o nuevos pesticidas aplicados a bajas dosis.

Palabras claves

Contaminación del suelo - degradación - estabilización - previsión de riesgos.

La pollution par les polluants organiques est principalement perçue au travers de leur présence dans les eaux et dans les denrées alimentaires. Ceci se traduit par l'établissement de normes concernant les teneurs maximales de résidus dans les aliments destinés à l'alimentation ou de normes de potabilité des eaux (CEE, 1976 ; CEE, 1980). Pour les sols, il existe uniquement des valeurs guides pour la gestion des sites contaminés (Gourdon et al., 1994). Cette contrainte normative en bout de chaîne oblige à prendre en compte le problème de la pollution dans l'intégralité du parcours du polluant incriminé, des sources aux cibles, en passant par les voies de transfert. La plupart des polluants arrivent au sol où leur comportement va définir leur dispersion vers d'autres compartiments de l'environnement. L'origine et la nature de la source de pollution conditionnent la nature et la concentration du polluant, et la quantité du polluant arrivant à une cible donnée dépendra des phénomènes de transport impliqués dans la dispersion du polluant. Le sol occupe donc une position centrale dans la régulation des pollutions avec un double rôle d'épuration et de stockage des polluants. Il va pouvoir participer à leur élimination, ou diminuer ou retarder leurs impacts sur les différentes cibles.

La contamination des sols par les polluants organiques est souvent raisonnée par rapport à une cible, mais il est important de ne pas oublier que les sols sont en soi une ressource difficilement renouvelable, et où la présence de polluants organiques peut affecter leur utilisation dans une perspective de développement durable. Un point de controverse est la considération des pesticides comme des polluants organiques des sols : l'introduction volontaire de ces biocides doit-elle être considérée comme une atteinte aux écosystèmes ? La vocation initiale des pesticides utilisés en agriculture est de protéger les cultures et de contrôler l'infestation et la propagation des ennemis des cultures, leur utilisation étant nécessaire pour maintenir un niveau de production et de qualité compatibles avec la demande et les besoins, ce qui par ailleurs s'inscrit dans les principes d'une agriculture durable. D'un point de vue environnemental, l'utilisation agricole des pesticides peut poser des problèmes liés à la faible sélectivité des cibles et à la dispersion dans d'autres compartiments de l'environnement : quand et dans quelles conditions les pesticides doivent-ils être considérés comme polluants organiques ?

NATURE ET ORIGINE DES POLLUANTS ORGANIQUES DES SOLS

Les polluants organiques des sols proviennent principalement de trois ensembles d'activités : industrielles (production d'énergie, métallurgie, industries chimiques,...), urbaines (transports, gestion et traitement des déchets), et agricoles (uti-

lisation de produits phytosanitaires). Mis à part les hydrocarbures aliphatiques et les pesticides, d'autres polluants organiques sont largement rencontrés dans les sols. Ils peuvent être regroupés dans les 4 familles suivantes :

- Les polychlorobiphényles (PCB), dont la production industrielle débuta dans les années 30 pour leur utilisation dans des encres d'imprimerie et dans les peintures. Ils ont été très utilisés comme isolants dans des transformateurs électriques fluides en raison de leur stabilité thermique élevée. On les trouve dans la plupart des boues de station d'épuration à des concentrations moyennes comprises entre 0,4 et 10 mg •PCB kg⁻¹ (Alcock et Jones, 1993 ; Jauzein et al., 1995 ; Beck et al., 1995). L'arrêt de leur production industrielle est pratiquement effective depuis 1977. En France, un décret du 2 Février 1987 interdit le rejet de PCB dans les sols et les eaux. Cependant, l'élimination des anciens résidus demeure un problème non entièrement résolu.

- Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont formés par la fusion de plusieurs noyaux benzéniques. Ces composés peuvent être d'origine naturelle et sont présents dans des combustibles fossiles à des concentrations importantes. Ils se forment à des températures entre 500 et 700 °C, par exemple, lors de la cokéfaction du charbon et la pyrolyse ou la mauvaise combustion des combustibles fossiles ou du bois. Les incendies de forêt constituent une source importante en milieu non urbain. Les principales sources en milieu urbain sont l'émission lors de la combustion des carburants de véhicules ou du chauffage. Ils peuvent être trouvés à des concentrations élevées dans des cendres d'incinérateurs et de certaines centrales électriques. Les HAP constituent une pollution de fond de la plupart des boues de station d'épuration, dont la concentration moyenne se situe entre 15 et 50 mg •HAP kg⁻¹ (Wild et Jones, 1992 ; Jauzein et al., 1995 ; Beck et al., 1995). Le benzo- [a]-pyrène (BaP) est particulièrement toxique avec une action carcinogène à des doses très faibles.

- Les polychlorodibenzo-dioxines (PCDD) et polychlorodibenzo-furanes (PCDF) produits par des phénomènes thermiques principalement à partir de produits organiques chlorés, par exemple, lors de l'incinération de déchets ou de résidus organiques et de la combustion d'essences plombées utilisant des dégrasants chlorés. Des PCDD et PCDF sont aussi formés au cours du blanchissement du papier par chloration ou de la synthèse de composés organiques avec des impuretés à base de chlorophénols. D'autres sources d'émission sont les fonderies et les installations sidérurgiques.

- Les composés organiques volatils (COV) qui sont des composés contenant du carbone et présentant une pression de vapeur supérieure à 0,13 kPa. Ils sont présents dans des combustibles et dans des fumées, mais les principales sources de pollution sont liées à des activités industrielles (dégraissage de pièces métalliques dans la métallurgie, fabri-

cation d'adhésifs, nettoyage de vêtements). Les hydrocarbures aliphatiques halogénés de faible poids moléculaire utilisés comme solvants, en particulier, le 1,1,1-trichloroéthane, le tétrachloroéthylène et le trichloroéthylène, sont des polluants particulièrement répandus. Les composés aromatiques volatils, tels que le benzène, le toluène, les éthylbenzènes et les xylènes (BTEX), sont des constituants caractéristiques des pollutions par des combustibles dérivés du pétrole.

En fonction du mode d'arrivée des polluants au sol et de l'étendue des pollutions, ces produits organiques peuvent être impliqués dans deux types de pollution : des pollutions ponctuelles ou accidentelles, se caractérisant par des déversements très localisés, dans l'espace et dans le temps, d'un nombre limité de produits à des concentrations élevées ; et des pollutions diffuses, impliquant des polluants à faibles concentrations sur des grandes surfaces. La pollution des sols par des PCB et des HAP par dépôts atmosphériques en est un exemple, de même que les pollutions dues aux pesticides lors de leur usage agricole.

Les pollutions diffuses, en particulier par les pesticides, sont les plus étudiées. Une information importante est celle des ordres de grandeur des flux de polluants impliqués dans des pollutions diffuses et des stocks ou quantités de polluants dans les sols. Sauf pour les pesticides, il n'y a pas d'évaluations des quantités. On peut néanmoins à partir des données de la littérature (Jones et al., 1989 ; Kjeller et al., 1991 ; Wild et Jones, 1993 ; Alcock et al., 1993 ; Harrad et al., 1994 ; OCDE, 1995) réaliser des estimations grossières de tonnages de polluants hors pollutions ponctuelles et friches industrielles (figure 1).

Un premier constat est celui de l'importance des flux de pesticides par rapport aux autres polluants : en France, 70 000 tonnes de pesticides organiques sont utilisées. En comparaison, les flux des HAP ne représenteraient que 5 000 à 20 000 tonnes par an pour toute la France. Les flux de PCB et de PCDD/F représenteraient probablement moins de 40 tonnes et moins de 0,1 tonne respectivement. Malgré les flux importants de pesticides, on peut supposer que leurs stocks dans les sols sont relativement faibles par rapport aux autres polluants, en particulier les HAP. Une caractéristique fondamentale des stocks de pesticides est leur fluctuation intra-annuelle très importante. Ces fluctuations des stocks sont dues à la persistance propre de chaque polluant. Elle est de quelques jours à quelques mois pour les pesticides, mais de quelques années pour des polluants comme les HAP, PCB ou PCDD/F.

Ces estimations moyennes au niveau du territoire français cachent une grande hétérogénéité de la répartition géographique des pollutions des sols qui dépend de la localisation des sources de pollution et de l'occupation et de l'utilisation du sol (figure 1). C'est ainsi que les concentrations les plus élevées en pesticides vont se trouver dans les sols agricoles, dont les concentrations moyennes des autres polluants sont faibles. Il faut remarquer la teneur élevée en HAP des sols

sous forêt, ce qui représente une contribution très importante au bilan global dû à l'importance des surfaces boisées en France.

ÉTAT ACTUEL DE LA CONTAMINATION PAR DES POLLUANTS ORGANIQUES

Des suivis systématiques des teneurs en pesticides des cours d'eau et des captages sont réalisés depuis une dizaine d'années. Ainsi, le Ministère de la Santé (1994) a publié des résultats d'analyse de teneurs en atrazine de 6773 eaux d'origine diverse échantillonnées en 1991. Les résultats montrent que 37 % des eaux brutes et 25 % des eaux distribuées contenaient plus de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ d'atrazine, et que 1,2 % de la population suivie avait reçu de l'eau contenant plus de $2 \mu\text{g L}^{-1}$. L'atrazine n'est pas le seul pesticide rencontré dans les eaux. Il existe une pollution chronique et généralisée des ressources d'eau par un nombre limité de pesticides et dont les concentrations sont très fluctuantes au cours de l'année et d'une année à l'autre en fonction des dates d'application et de démarrage des phénomènes de ruissellement et de lixiviation (GREPPES, 1995 ; Schiavon et al., 1995).

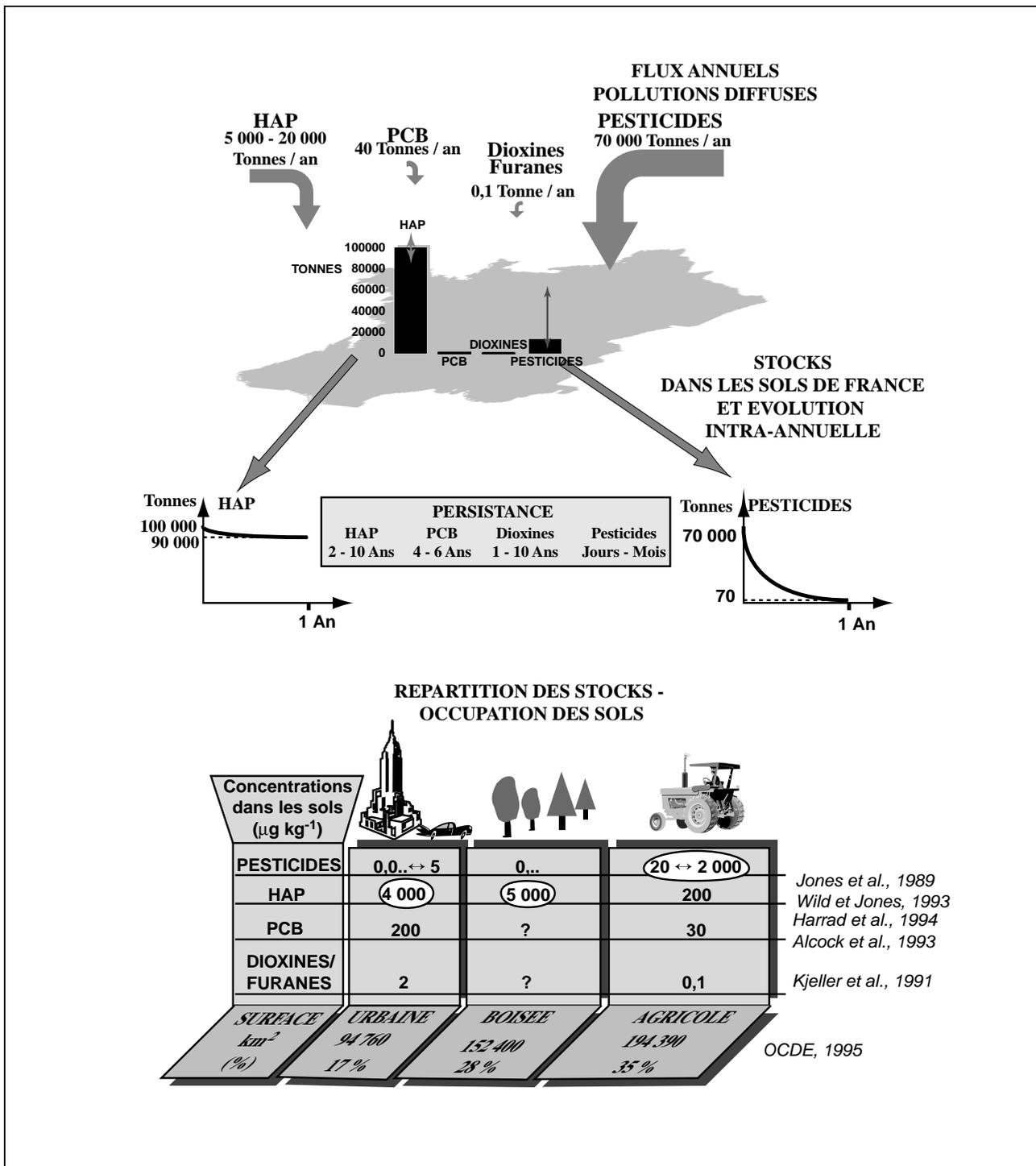
Concernant les sols, on est confronté tout d'abord à la définition précise de pollution d'un sol. Celle-ci peut se faire en fonction de la présence dans le sol d'une molécule organique xénobiotique ou en fonction de ses effets sur une fonction ou une activité du sol donnée. D'une façon générale, dans le cas de pollutions diffuses les effets sont réversibles, plus ou moins rapidement. Pour les pesticides, il est difficile de parler de pollution, au moins lors de leur usage agricole. On peut néanmoins avoir des effets indésirables, par exemple, des effets phytotoxiques sur des cultures lors de rotations ou remplacements de cultures préalablement traitées avec des herbicides persistants.

Les teneurs des sols en HAP sont très dépendantes de la distance aux sources de production dans le cas d'émissions par incinération ou des épandages de matières organiques polluées, par exemple, des boues de station d'épuration. König et al. (1991) ont étudié la répartition des teneurs des sols en benzo- [a]-pyrène (BaP) en fonction de leur localisation rurale ou périurbaine. En milieu rural, 85 % des sols analysés ont des teneurs en BaP inférieures à $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$, tandis que tous les sols échantillonnés en milieu péri-urbain ont des concentrations supérieures à celle-ci, 15 % des échantillons ayant des concentrations supérieures à $1,5 \text{ mg kg}^{-1}$. Concernant les PCB et les PCDD/F, on assiste à une pollution chronique des sols. L'ubiquité de ces polluants est principalement due aux modalités de leur déposition atmosphérique.

L'évolution des concentrations de fond des sols en PCB est

Figure 1 - Principales familles de polluants organiques impliqués dans les pollutions diffuses des sols. Exemples de teneurs en polluants des sols en fonction de leur localisation géographique et du type de polluant et estimations des flux annuels et des stocks des sols rapportés à la surface totale de la France. Ces estimations ont été faites par extrapolation des données étrangères citées dans le texte.

Figure 1 - Main organic pollutant families implied on non-point soil pollution. Examples of pollutant content in soils in relation on their localisation and estimations of the yearly flux and pollutant stocks in the total soils of France.



étroitement liée à leur production industrielle. Alcock et al. (1993) ont procédé à l'analyse d'échantillons de sols archivés, provenant d'essais agronomiques de longue durée. Ils ont pu montrer que, dans différentes localisations d'Angleterre, la concentration en PCB a augmenté à partir de 1940, pour atteindre des valeurs maxima dans les années 60. Depuis, avec les limitations de production et d'utilisation de ces produits dans les années 70, les concentrations dans le sol diminuent pour atteindre actuellement des niveaux comparables à ceux des années 40. Actuellement, 85 % des sols anglais analysés ont des concentrations en PCB entre 14 et 53 $\mu\text{g kg}^{-1}$, avec une moyenne de 28 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Néanmoins, ces auteurs trouvent des concentrations supérieures à 200 $\mu\text{g kg}^{-1}$ dans des échantillons prélevés près de centres industriels. Une démarche similaire a été utilisée par Kjeller et al. (1991) et par Jones et al. (1989) qui ont analysé respectivement les concentrations en PCDD/F et en HAP dans des échantillons de sols stockés depuis 1846, provenant du dispositif agronomique expérimental de Rothamsted (Royaume-Uni). Des PCDD/F et des HAP sont rencontrés dans tous les échantillons, et leurs concentrations augmentent continuellement depuis le début du siècle. Les teneurs en PCDD/F des sols passent de 31 à 92 ng kg^{-1} entre 1893 et 1986. Ces auteurs calculent une vitesse d'accumulation dans les sols de 1,9 $\text{mg de PCDD/F ha}^{-1} \text{an}^{-1}$ et de 42 $\text{g de HAP ha}^{-1} \text{an}^{-1}$.

La prise de conscience de la généralisation des problèmes de contamination par des polluants organiques s'est traduite par l'établissement de "listes prioritaires" des substances dangereuses à surveiller. C'est par exemple la "liste noire" de la directive cadre de l'Union Européenne n° 76/464/CEE de 1976 qui regroupe 132 polluants organiques en fonction de leur toxicité, de leur persistance et leur bioaccumulation et qui vise à limiter les rejets et les émissions des polluants. Cette liste a été traduite en droit français dans la circulaire n°90-55 du 18 mai 1990. Parmi les 132 composés organiques, on trouve 18 pesticides organochlorés et 22 autres pesticides. D'autres listes actualisées ont été proposées en fonction par exemple des quantités de pesticides utilisées ou des susceptibilités d'entraînement en profondeur (Barcelo, 1993). Au niveau français, des listes prioritaires de pesticides ont été proposées par un groupe de travail émanant des membres du "Comité de Liaison Interministériel Eau - produits antiparasitaires"⁽¹⁾. L'élaboration de ces listes repose sur l'estimation des risques en vue de la

protection de la santé humaine et pour la préservation des milieux aquatiques. Les classements effectués ne sont destinés qu'à orienter la surveillance des eaux à l'échelle nationale et nécessitent une adaptation pour la surveillance à une échelle locale (Jouany et Dabène, 1994).

DEVENIR DES POLLUANTS ORGANIQUES DANS LES SOLS

La manifestation du caractère polluant de composés organiques est étroitement liée à leur devenir dans les sols. Outre la toxicité propre du polluant, qui dépend de sa concentration et de la nature de la cible considérée, sa rétention par le sol et sa persistance sont les deux facteurs fondamentaux conditionnant le caractère polluant et/ou sa manifestation. La rétention d'une molécule organique par le sol est le résultat global d'un ensemble de phénomènes, impliquant des interactions avec les constituants organiques et minéraux des sols (Calvet, 1989). De même, la persistance est la résultante d'un ensemble de processus de dissipation, physico-chimiques et biologiques, qui font diminuer la concentration du polluant en fonction de cinétiques caractéristiques du polluant et du milieu (Fournier et al., 1996 ; Soulas, 1996-a).

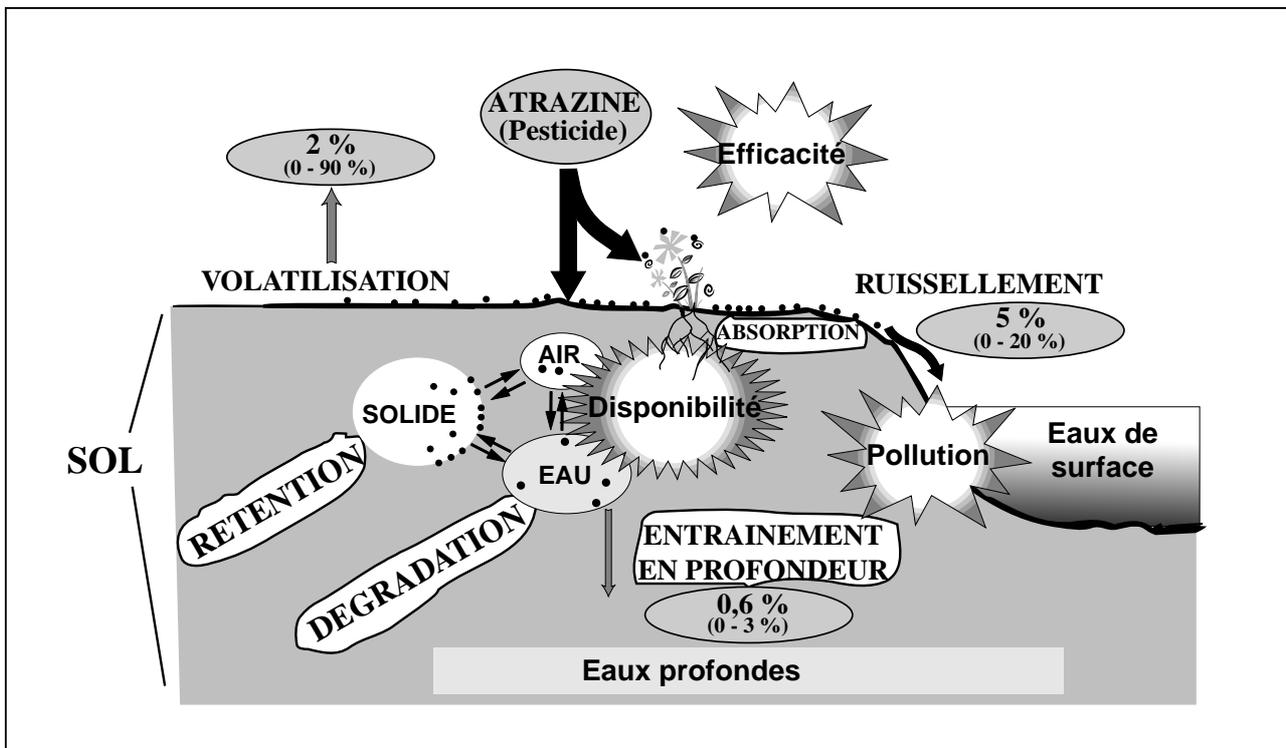
Dès leur arrivée au sol, les polluants organiques se distribuent dans les trois phases : solide, liquide et vapeur, selon des constantes d'équilibre d'adsorption, de désorption et de volatilisation (figure. 2). Ces constantes sont caractéristiques de chaque produit, mais elles sont modifiées en fonction des conditions pédoclimatiques. Ainsi, la concentration du polluant dans chacune des phases n'est pas figée dans le temps, elle évolue en fonction des conditions physico-chimiques (température, humidité, pH,...) et en fonction des transformations du polluant, et de l'évolution des interactions avec les constituants des sols. La dégradation des polluants s'accompagne de l'apparition de métabolites, avec un changement de la structure chimique, ce qui provoque des modifications de leur toxicité et de leur comportement dans les sols par rapport à celui de la molécule mère (Schiavon, 1988 ; Benoit, 1994).

Les processus déterminant le comportement des molécules organiques dans les sols peuvent être biologiques ou abiotiques et concernent leur transformation (métabolisme, photolyse, catalyse), leur rétention (absorption par les végétaux ou par la microflore du sol, adsorption - désorption, précipitation - solubilisation, précipitation - sublimation, réactions de coordination) et leur transport (par les végétaux ou la faune, par lixiviation, lessivage, ruissellement). Pour la plupart des produits, les phénomènes responsables de la présence du polluant dans la phase solide (adsorption, précipitation) régulent les autres phénomènes (Calvet et Barriuso, 1994). La part de polluant la plus mobile est celle localisée dans les phases liquide et vapeur, et constitue la part du polluant disponible

(1) Le "Comité de Liaison Interministériel Eau - produits antiparasitaires" est composé du Directeur Général de l'Alimentation, du Directeur de l'Espace Rural et de la Forêt, du Directeur de l'Eau, du Directeur de la Prévention des Pollutions et des Risques, du Directeur Général de la Santé, du Président du CORPEN, du Président de la section eau du Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France, du Président de la Commission d'Etude de la Toxicité des Produits Antiparasitaires à Usage Agricole et assimilés, et du Président du Comité d'Homologation des produits

Figure 2 - Processus impliqués dans le devenir des pesticides dans les sols conditionnant leur disponibilité et par conséquent leur efficacité phytosanitaire ou la manifestation de leur caractère polluant.

Figure 2 - Processes implied on the pesticide fate in soils conditioning their availability and their efficiency again pests, but also the pollution problems.



(Barriuso et al., 1994-c). Ce concept de disponibilité est très important car les produits disponibles vont être disponibles pour être dégradés par les micro-organismes du sol, base du pouvoir épurateur du sol, mais ces produits seront disponibles aussi pour être entraînés en profondeur et être à l'origine de la contamination des eaux de drainage et des nappes. D'une manière générale, l'augmentation de la rétention des polluants sur la phase solide du sol diminue les risques de dispersion du polluant, mais peut rendre difficile sa complète élimination (Barriuso et al., 1996-a). Dans le cas des produits phytosanitaires appliqués au sol, cette disponibilité va conditionner leur absorption par des organismes vivants, étape qui conditionne leur efficacité phytosanitaire.

Les principales voies de dispersion des polluants à partir du sol, responsables de la contamination d'autres compartiments de l'environnement sont la lixiviation, le ruissellement et la volatilisation. Des ordres de grandeur de pourcentages de pesticides impliqués sont donnés dans la figure 2.

Il s'agit, pour l'atrazine des valeurs maximales et pour les autres pesticides de fourchettes de variation (Wauchope,

1978 ; Schiavon, 1980 ; Taylor et Spencer, 1990 ; Schneider et al., 1992). Ce qu'il faut retenir, c'est que pour les pesticides, les quantités responsables de contaminations représentent une très faible proportion des quantités appliquées, en général moins de 1 %.

COMPRENDRE LES PHÉNOMÈNES POUR PRÉVOIR LES RISQUES

La compréhension de l'ensemble des phénomènes impliqués dans le devenir et la circulation des polluants organiques dans les sols est la base de la prévision des risques de contamination. Cette prévision passe par une étape de modélisation qui nécessite la formalisation et la hiérarchisation de l'ensemble des phénomènes (Soulas et Lagacherie, 1990 ; Calvet, 1995 ; Baer, 1996 ; Soulas, 1996-b). Pour ce faire, il faut gérer des données concernant les entrées des polluants dans les sols, il faut comprendre les phénomènes de rétention et de dégradation, et il faut décrire les modalités de transport en relation avec la circulation d'eau et des particules. L'acquisition de

ces informations nécessite différents niveaux d'observation allant des échelles moléculaires aux niveaux d'intégration très élevés comme le bassin versant, qui globalise les résultats et fait perdre des informations au niveau phénoménologique, mais qui est fondamental pour valider la pondération des phénomènes pris en compte lors de l'élaboration des modèles (Voltz et al., 1996 ; Lecomte et al., 1996).

La prévision des risques est basée sur l'obtention de deux types d'informations : les cinétiques de dissipation, c'est-à-dire la variation des stocks en fonction du temps, directement liée à la persistance des produits ; et l'étendue des phénomènes de transfert, en particulier, l'entraînement en profondeur, directement lié à la mobilité des produits en relation avec les phénomènes de rétention. La persistance et la rétention des polluants sont respectivement paramétrées par une durée de demi-vie et un coefficient d'adsorption. D'une manière générale, plus un produit est retenu dans le sol, moins il est mobile et moins il va présenter des risques de contamination des nappes. Plus un produit est persistant, plus longtemps il va rester dans le sol et donc plus il aura d'occasions d'être soumis à des phénomènes de transfert pour aller contaminer la nappe. Ces deux paramètres permettent de classer les pesticides par rapport à leur caractère polluant

potentiel (Jury et al., 1987 ; Gustafson, 1989). On peut définir deux scénarios de risque de pollution, faible ou élevé, en fonction d'une modélisation numérique simplifiée basée sur des propriétés des sols (figure 3 - Jury et al., 1987) : densité, porosité, vitesse de drainage, teneur en matière organique, humidité, profondeur du sol et distribution verticale de la biomasse microbienne du sol ; ou en fonction d'observations expérimentales (figure 4 - Gustafson, 1989). Cet auteur définit un indice empirique GUS ("Groundwater Ubiquity Score") : $GUS = \log(DT50) - (4 \cdot \log(Koc))$; où, DT50 est la durée de demi-vie du polluant dans le sol, et Koc son coefficient d'adsorption (ces paramètres seront définis plus loin). Expérimentalement, il a été trouvé que les cas les plus courants de pollution des nappes par les pesticides correspondent à des pesticides présentant un indice GUS supérieur à 2,8, tandis que ceux qui ont un indice GUS inférieur à 1,8 sont rarement retrouvés dans l'eau. Ceci permet donc de définir sur un diagramme Koc vs DT50 deux zones de risque potentiel de contamination des nappes par lixiviation. Il faut souligner que cette démarche est uniquement basée sur des propriétés moléculaires et qu'elle ne tient pas compte des caractéristiques physiques et climatiques des milieux. Des polluants comme les HAP, les PCDD/F ou les PCB sont des produits très persistants et

Figure 3 - Estimation des risques potentiels de contamination des nappes par lixiviation des pesticides à l'aide d'un modèle numérique simple pour une situation pédoclimatique donnée. Le niveau de risque élevé correspond à des résultats simulant un transfert d'au moins 0,01 % de la quantité appliquée à plus de 3 m de profondeur (adapté de Jury et al., 1987).

Figure 3 - Risk assessment of ground water pollution by pesticide leaching by application of a simple model for the soil and climate conditions given. High risk correspond to the amounts leached upper to 0.01 % of applied amount at more than 3 m depth (after Jury et al., 1987).

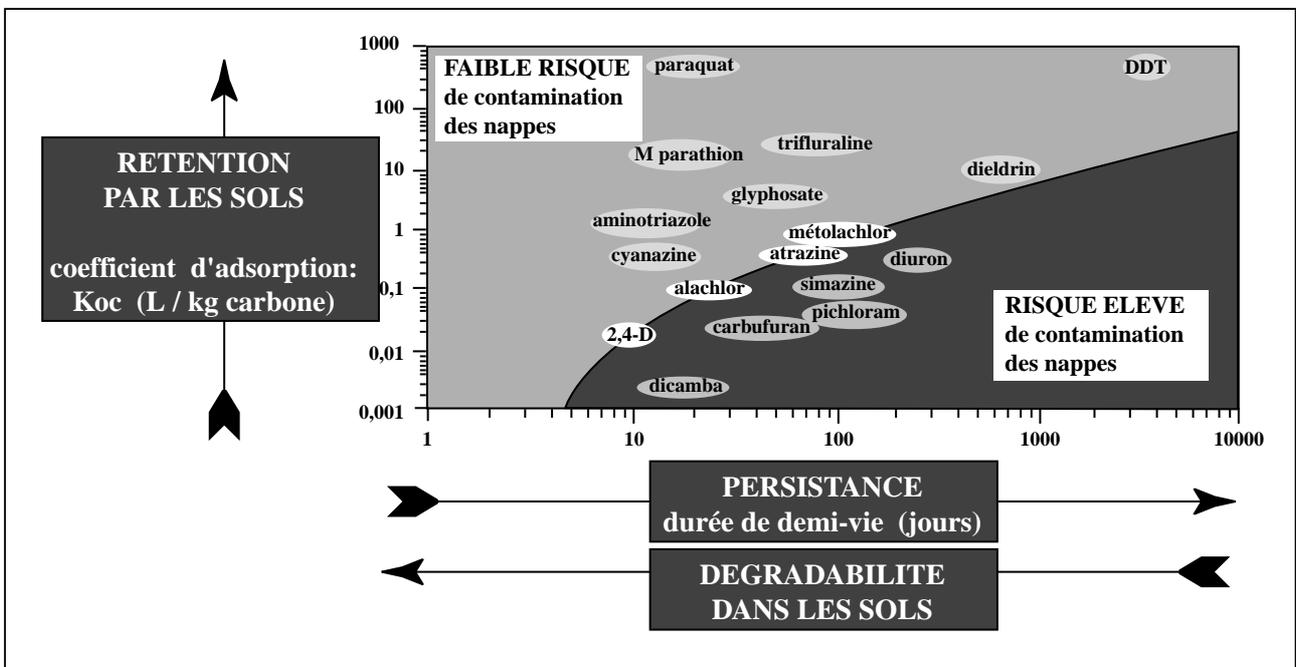
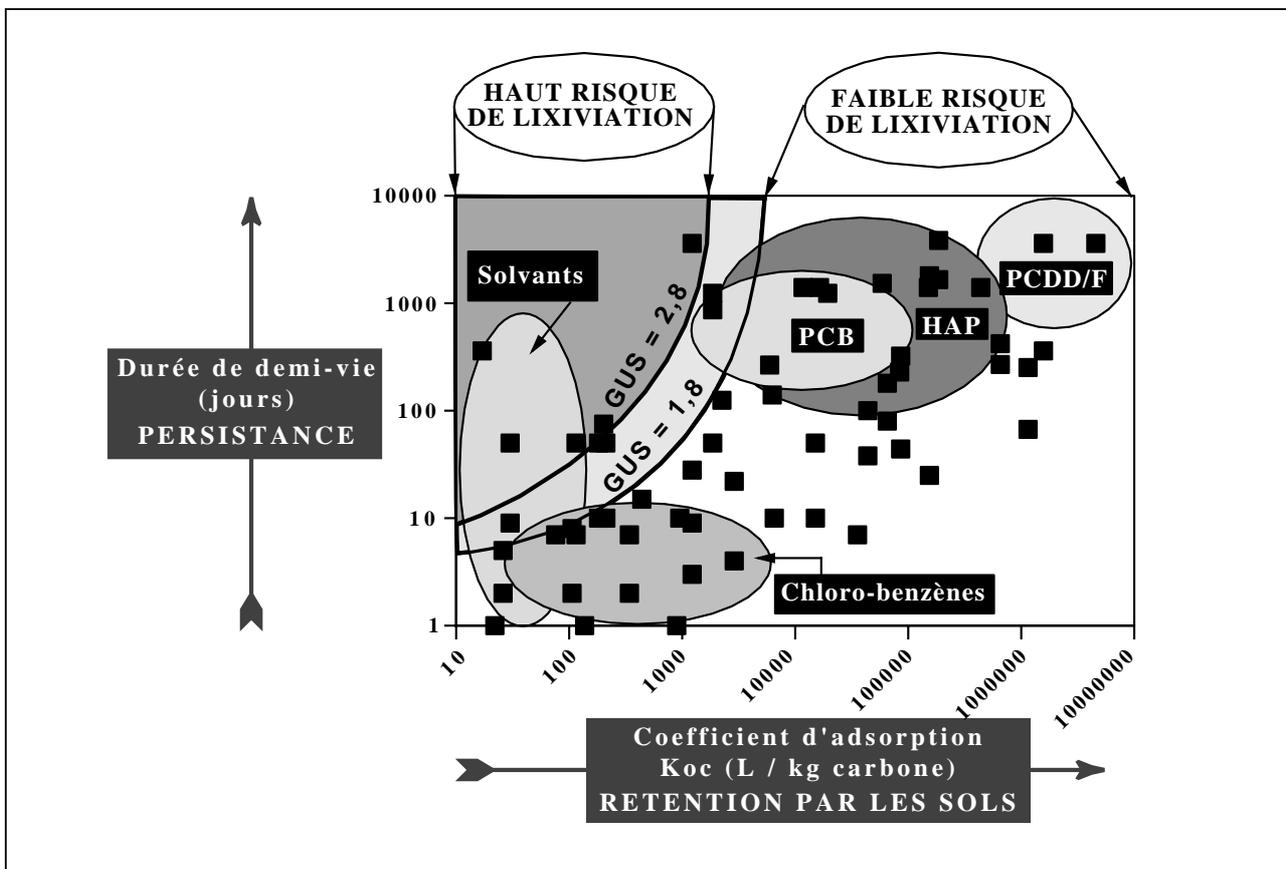


Figure 4 - Adaptation du diagramme proposé par Gustafson (1989) permettant la comparaison des différents polluants organiques des sols et la définition de leur potentiel polluant des nappes par lixiviation.

Figure 4 - Adaptation of Gustafson (1989)'s diagram to compare different organic pollutants in relation to their potential risk to leaching.



très fortement retenus sur les sols, ils présenteront un faible risque de contamination des nappes par entraînement en profondeur. A titre de comparaison, la figure 4 présente l'application de la méthode proposée par Gustafson (1989) pour des polluants autres que des pesticides. Il ne faut pas oublier qu'à part la lixiviation, d'autres voies de transfert peuvent exister, comme la volatilisation et le transport particulaire.

Des modalités de transport vertical, autres que l'infiltration progressive, ou des modifications physiques du sol peuvent modifier sensiblement les prévisions du transfert des polluants organiques. C'est le cas, par exemple, du transport particulaire qui peut provoquer la mobilisation des polluants retenus par des particules minérales ou par des colloïdes (Schiavon, 1980 ; Simard, 1996). Ce type de transport est étroitement dépendant du type de sol, de la compatibilité entre la taille des particules et la porosité du sol et du caractère lessivant des sols en relation, par exemple, avec la présence de Ca^{2+} . L'existence de

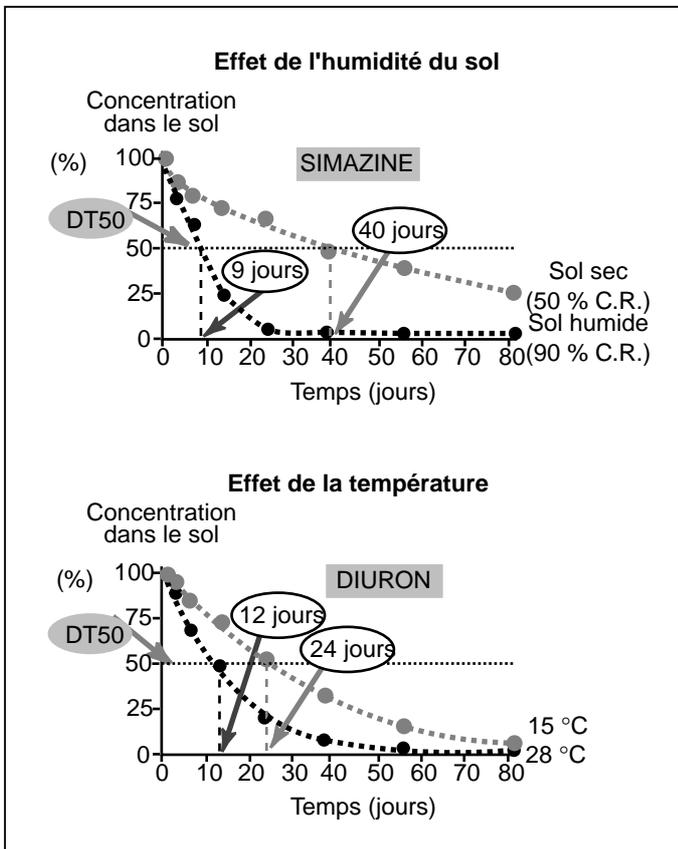
voies de circulation préférentielle, dues à une hétérogénéité de la répartition de la macro-porosité du sol ou à la présence de fissures ou de fentes de retrait sont d'autres facteurs à prendre en compte pour la description et la prévision du transfert des polluants.

POUVOIR ÉPURATEUR ET TRANSFORMATION DES POLLUANTS ORGANIQUES DANS LES SOLS

La compréhension et le paramétrage de la persistance des polluants organiques est une étape clef dans la prévision des risques. Le paramètre utilisé couramment pour décrire cette persistance est la durée de demi-vie de dissipation DT50 qui

Figure 5 - Exemples de variation des cinétiques de dissipation de la simazine et du diuron obtenues au laboratoire en fonction de la température et de l'humidité des échantillons de sol (l'humidité est exprimée en % de la capacité de rétention C.R. d'eau des sols) (d'après Baer, 1996).

Figure 5 - Laboratory dissipation kinetics of two herbicides (simazine and diuron) at different soil temperatures and water contents (after Baer, 1996).



est le temps nécessaire pour réduire de moitié une quantité initiale donnée. Cette valeur est en général principalement déterminée par la dégradation ; elle dépend de la nature chimique du produit considéré, du type de sol et des conditions climatiques. En particulier, l'humidité et la température peuvent avoir une grande influence sur les valeurs de DT50 mesurées. Un exemple de variation de la DT50 est présenté dans la figure 5 : la DT50 de la simazine peut être multipliée par 4 quand on réalise des incubations avec un sol à une humidité équivalente à 50 % de la capacité de rétention d'eau du sol par rapport à des incubations effectuées à une humidité de 90 % de la capacité de rétention. De même, la DT50 du diuron double entre des incubations à 28°C et à 15°C pour une même humidité (Baer, 1996).

En ce qui concerne les polluants organiques les plus souvent rencontrés dans les sols on trouve des fourchettes de variation de DT50

très importantes. Les polluants les plus persistants dans les sols sont les PCB avec une DT50 moyenne autour de 4 ans, les biphényles ayant jusqu'à 3 chlores se dégradant relativement vite, tandis que ceux qui en ont 5 ou plus sont extrêmement persistants (Pal et al., 1980). De même, le temps de demi-vie des PCDD/F peut s'étaler de 1 à 10 ans. Les DT50 des HAP dans les sols peuvent aller de quelques mois jusqu'à plus de 5 ans. Les polluants aliphatiques halogénés (COV et solvants organiques) présentent en général des DT50 inférieures à un mois. Pour les pesticides, les DT50 vont de quelques jours jusqu'à quelques mois pour les produits les plus persistants.

Les phénomènes impliqués dans la transformation du polluant dans le sol peuvent être abiotiques et biologiques. Il est difficile de faire la part entre les deux, car, le plus souvent, ils se superposent dans le temps et ils peuvent former des produits de transformation similaires. Normalement la dégradation biologique dans les sols est quantitativement plus importante que les transformations abiotiques, mais ces dernières peuvent être les plus importantes pour certains polluants particulièrement récalcitrants à la biodégradation (PCDD/F et PCB), ou quand l'activité de la microflore du sol est réduite (horizons profonds du sol, contamination par des polluants toxiques). Les premières étapes de dégradation provoquent des transformations de la structure moléculaire avec l'apparition de métabolites. La minéralisation du polluant, avec la transformation du carbone organique en CO₂, est le processus ultime de dégradation, lui seul provoque la complète élimination du polluant. La nature chimique des polluants organiques détermine leur dégradabilité intrinsèque. Il n'y a pas une relation univoque entre la stabilité chimique d'une molécule et sa stabilité biologique. Cependant, d'une façon générale, les polluants présentant une structure chimique électroniquement stable ou ayant de nombreux substituants halogénés, sont les plus difficilement dégradables (Scheneurt, 1992).

D'un point de vue chimique, la plupart des transformations abiotiques et biologiques obéissent aux mêmes types de réactions : oxydation, réduction, hydrolyse, déhalogénéation, ... Dans un cas, ces réactions seront initiées ou catalysées par les constituants organiques et minéraux du sol, dans l'autre, elles le seront par les systèmes enzymatiques endo- et exocellulaires. De nombreuses mises au point bibliographiques existent concernant la dégradation biologique (par exemple, Soulas, 1996-a ; Bollag et Liu, 1990) et abiotique (par exemple, Macalady et al., 1986 ; Zepp et Wolfe, 1987).

L'action toxique du polluant peut provoquer un

ralentissement de l'activité de la biomasse microbienne du sol et la sélection de populations les mieux dotées pour résister au polluant ou pour l'utiliser comme source de carbone. Cela se traduit par des réajustements microbiens pouvant être associés à des modifications des caractéristiques physiologiques de la microflore des sols et, peut être aussi, à une diminution de la diversité des micro-organismes (Rouard et al., 1996 ; Soulas, 1996-c). Dans certaines conditions, on peut avoir un phénomène d'adaptation des populations microbiennes ce qui peut se traduire par une augmentation de la vitesse de dégradation du xénobiotique due à la sélection de souches de micro-organismes ayant des systèmes enzymatiques spécialisés dans la dégradation d'un polluant. Ceci est souvent observé pour des pesticides (Fournier, 1989 ; Charnay, 1993), mais aussi pour certains HAP (naphtalène, benzo- [a]-pyrène) (Brookes et Verstraete, 1989).

Le plus souvent, une seule espèce microbienne ne possède pas tout le système enzymatique capable de dégrader un polluant jusqu'à sa minéralisation. Celle-ci nécessite la présence d'un consortium complexe de populations microbiennes spécialisées chacune dans des étapes spécifiques de la voie métabolique. Toute modification de l'équilibre de cette biocénose provoquera l'apparition de produits de dégradation qui auront tendance à s'accumuler. Dans certains cas, ces produits de dégradation peuvent être plus toxiques que les polluants initiaux, comme par exemple, le chlorure de vinyle produit lors de la transformation incomplète de solvants aliphatiques chlorés (Wilson et Wilson, 1985).

La présence de faibles quantités de polluants lors de pollutions diffuses peut se traduire par une absence d'effet sur la microflore du sol. De faibles concentrations peuvent ne pas être suffisantes pour induire la production ou la modification d'un système enzymatique capable de les dégrader. Cet effet de concentration minimale capable de déclencher la production des enzymes spécifiques a été évoqué pour expliquer l'accumulation au niveau de traces de certains HAP (Bumpus et al., 1985).

POUVOIR DE STOCKAGE DES SOLS ET RÉTENTION DES POLLUANTS ORGANIQUES

La dégradation des polluants s'accompagne de l'apparition de métabolites, avec un changement de la structure chimique, ce qui provoque des modifications de leurs caractéristiques de rétention par les sols (Benoit et al., 1996). La rétention et la dégradation des polluants organiques dans les sols ne sont pas des phénomènes indépendants. La rétention conditionne la disponibilité des polluants, et peut jouer un rôle de protection à l'égard de la dégradation biologique, ce qui est particulière-

ment important pour les polluants présentant les plus grandes capacités de rétention (Calvet et Barriuso, 1994). La rétention des polluants organiques par les sols est classiquement caractérisée à l'aide de coefficients de partage ou de distribution (K_d)⁽²⁾ du polluant entre les phases solide et liquide. Parmi les caractéristiques des sols, la teneur en matière organique est le paramètre le mieux corrélé avec les coefficients d'adsorption (Calvet et al., 1980 ; Barriuso et Calvet, 1992). Ce type de relation justifie la normalisation des coefficients de partage en fonction de la teneur en carbone organique des sols (K_{oc})⁽³⁾ permettant la comparaison de l'adsorption d'une même molécule sur des sols ayant des teneurs en matière organique différentes.

La mobilité des polluants dans le sol est directement liée à leurs caractéristiques de rétention. La figure 6 présente des exemples de courbes d'élution pour l'atrazine en fonction de valeurs des coefficients d'adsorption (Barriuso et al., 1996-a). Dans cet exemple, le fait de doubler la teneur en matière organique d'un sol par addition de compost se traduit par l'augmentation du coefficient d'adsorption de l'atrazine de 0,64 à 1,71. En terme de mobilité, l'augmentation de la rétention se traduit par un décalage très important des pics d'élution, de telle sorte que, par exemple, après 50 mL de pluie cumulée, 60 % de l'atrazine appliqué sur la surface de la colonne sont entraînés à plus de 10 cm de profondeur, tandis que dans le sol traité avec du compost, l'herbicide n'a pas encore atteint cette profondeur.

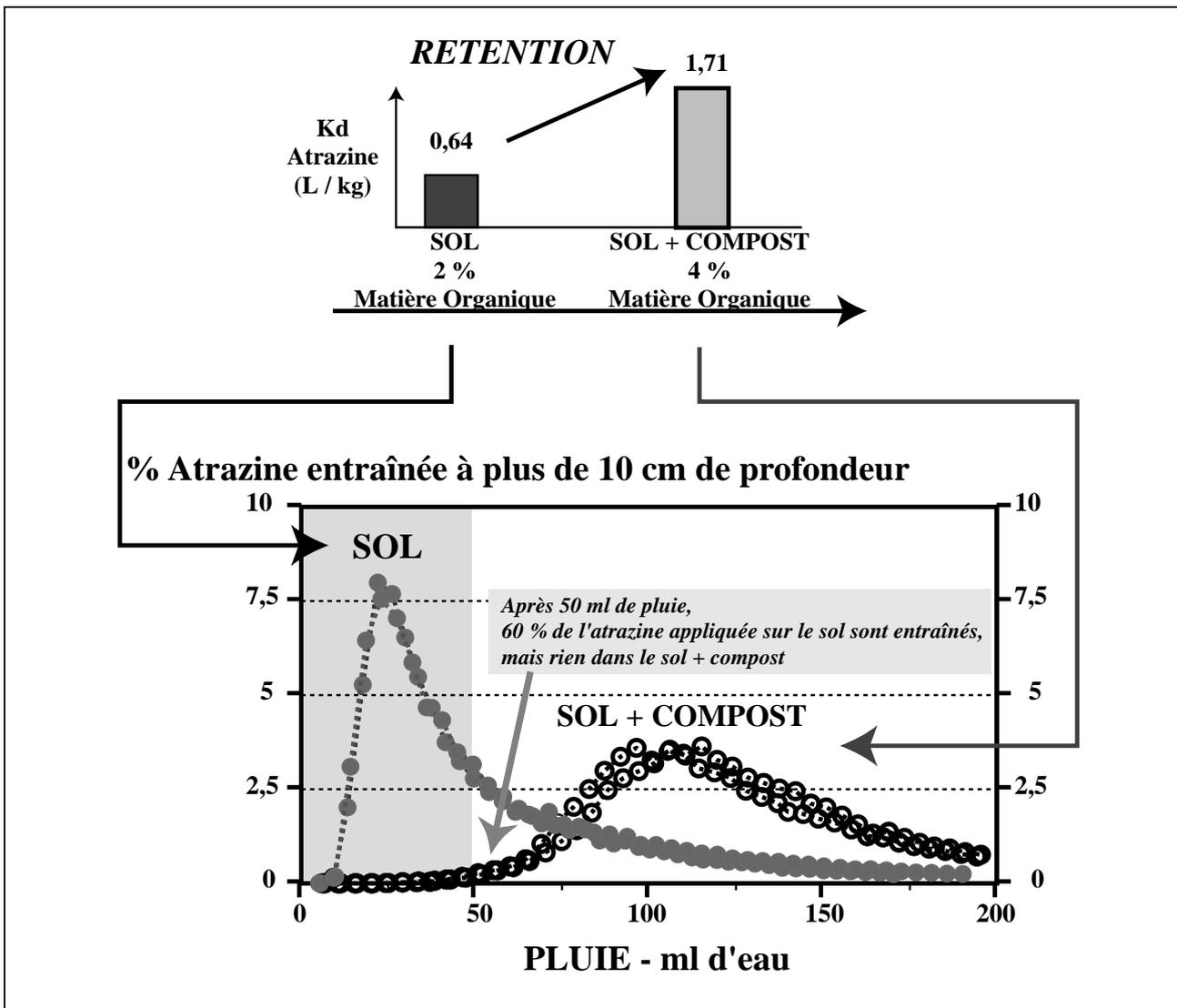
Toujours à propos de la mobilité des polluants, il n'est pas possible de dissocier la rétention et la dégradation des polluants (Dictor et al., 1992). En effet, les profils de distribution des polluants organiques avec la profondeur et la nature des polluants impliqués dans la contamination des nappes font état d'une mobilité apparente plus importante des produits les plus persistants, sans relation directe avec leur solubilité dans l'eau. On pourrait parler d'une mobilité à court terme, surtout conditionnée par les caractéristiques de rétention (adsorption-désorption), en opposition avec une mobilité à long terme, liée à la persistance des produits. La diminution rapide de la concentration de la biomasse microbienne avec la profondeur du sol est un facteur déterminant dans le cas d'une délocalisation verticale prématurée des polluants suite à des phénomènes d'infiltration rapide : l'environnement biologique des horizons profonds est différent de celui des horizons de surface, provoquant l'augmentation de la persistance des produits et donc de leur mobilité apparente (Pothuluri et al., 1990 ;

(2) : $K_d = (x/m)/C_e$; où (x/m) est la quantité de polluant adsorbée sur le sol ; C_e , la concentration du polluant dans la solution, en équilibre avec la phase adsorbée.

(3) : $K_{oc} = K_d / 100\%$ Carbone organique

Figure 6 - Modification des capacités d'adsorption de l'atrazine par les sols par addition de compost et conséquences sur sa mobilité (d'après Barriuso et al., 1996).

Figure 6 - Increase of atrazine adsorption by organic matter (compost) addition to soil and consequences on atrazine mobility (after Barriuso et al., 1996)



Dictor et al., 1992).

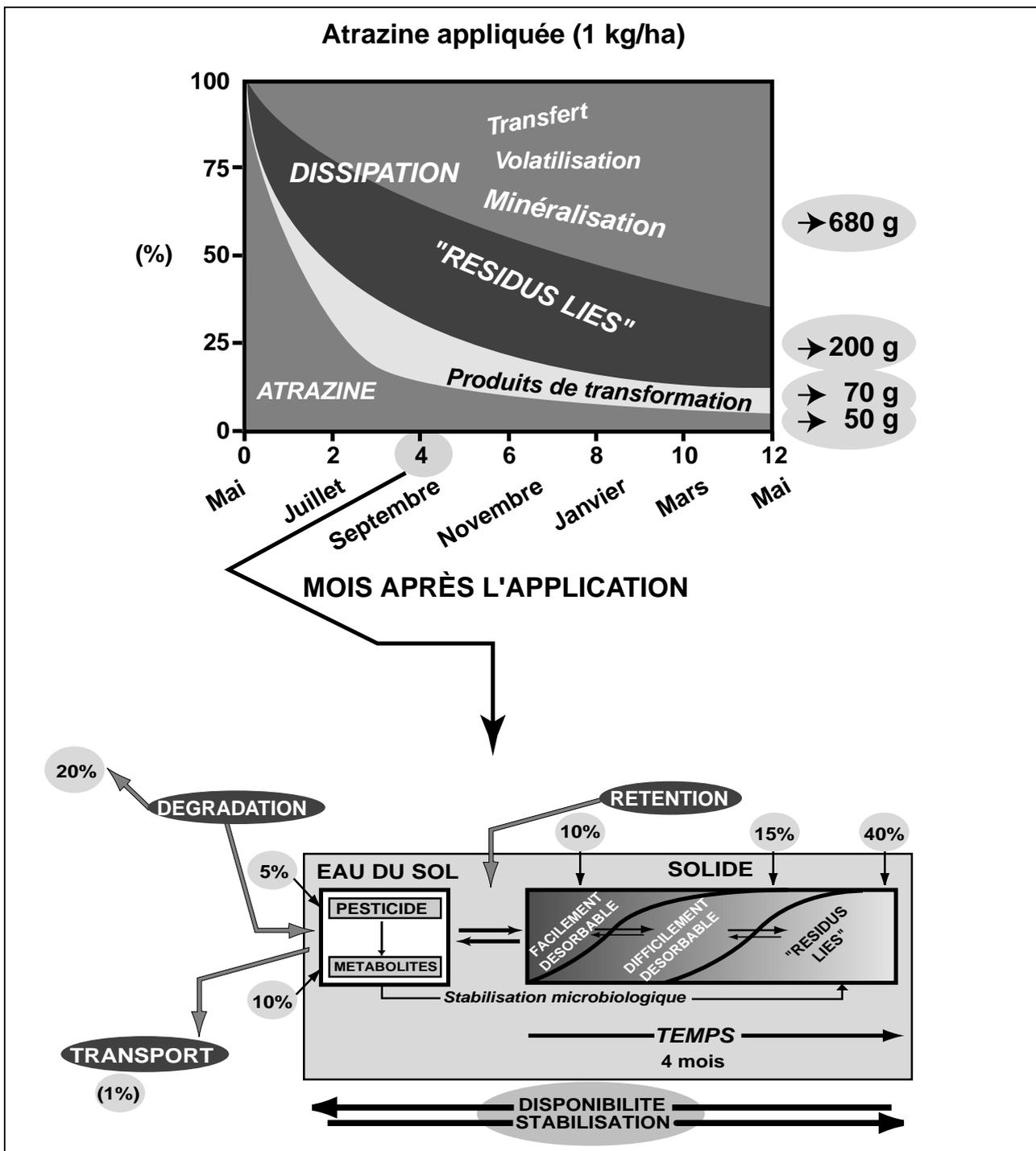
La plupart des processus élémentaires impliqués dans la rétention de polluants par les sols sont évolutifs, avec des modifications sensibles en fonction du temps de résidence du polluant dans le sol. Ainsi, l'adsorption sensu-stricto est un processus physico-chimique interfacial relativement rapide. Cependant, les cinétiques d'adsorption des molécules organiques par des sols font apparaître très souvent une phase d'adsorption rapide de quelques heures, suivie d'une phase lente. Dans des expériences de laboratoire et avec des sols non saturés en eau, la phase

d'adsorption lente peut se poursuivre pendant plus de deux semaines, correspondant à une adsorption à long terme (Gaillardon, 1996). Ce phénomène correspond probablement à un processus de diffusion du polluant dans la micro-porosité des structures colloïdales et/ou des agrégats des sols.

Un autre exemple est celui des phénomènes d'hystérésis, très souvent observés lors des expériences de désorption, avec l'apparition rapide de résidus non désorbables. Les interactions avec les constituants des sols évoluent de telle sorte que la désorbabilité des polluants et les rendements d'extraction par des solvants

Figure 7- Cinétique de dissipation au champ de l'atrazine avec apparition des produits de transformation et des « résidus liés » (d'après Barriuso et Koskinen, 1996) ; conceptualisation de l'évolution des différentes formes du pesticide dans le sol permettant d'expliquer la diminution de la disponibilité au cours du temps due à l'augmentation de la stabilisation des résidus et à l'apparition des résidus de plus en plus difficilement extractibles (d'après Barriuso, 1994).

Figure 7 - Field dissipation kinetic of atrazine with apparition of transformation products and bound residues (after Barriuso et Koskinen, 1996), and conceptualisation of the evolution of different pesticide forms in the soil allowing to explain the availability decrease with time by increase of residues stabilisation and the residues difficulty extractable (after Barriuso, 1994)



organiques diminuent avec le temps de résidence du polluant dans le sol (Walker, 1987 ; Barriuso et al., 1992). L'augmentation de la rétention ou la diminution de la désorbabilité des polluants avec le temps peut être une conséquence des phénomènes de diffusion évoqués pour expliquer la rétention à long terme ; les polluants ayant diffusé à l'intérieur des structures micro-poreuses ne pourraient pas repasser en solution ou le feraient avec des cinétiques de désorption très lentes. Une autre explication est l'évolution des interactions responsables de la rétention vers des interactions plus fortes et moins réversibles (figure 7). Celles-ci culminent avec la formation de résidus de polluant non extractibles ; ces résidus sont appelés « résidus liés » (Khan, 1982 ; Schiavon, 1980 ; Bertin, 1989 ; Barriuso et al., 1991). Du fait de leur non extractibilité, les « résidus liés » ne sont pas identifiables chimiquement, restant, après une extraction exhaustive, associés aux différents constituants des sols. Leur mise en évidence n'est possible qu'en utilisant des techniques de traçage isotopique.

La plupart des molécules organiques sont susceptibles de former des « résidus liés » dans les sols avec des taux variables, mais pouvant représenter jusqu'à 90 % des quantités initialement appliquées (Khan, 1982 ; Calderbank, 1989). Différentes hypothèses pour expliquer la formation des résidus liés ont été avancées : formation de liaisons covalentes avec d'autres constituants organiques des sols, incorporation dans des polycondensats phénoliques au cours de leur polycondensation, bio-incorporation dans des structures cellulaires due à l'activité métabolique microbienne, blocage dans la micro-porosités des structures colloïdales organiques (Mathur et Morley, 1975 ; Khan, 1982 ; Bollag et al., 1992 ; Benoit, 1994). Toutes ces hypothèses font ressortir le rôle fondamental de la matière organique et de l'activité biologique du sol.

L'existence de résidus liés pose le problème de leur devenir, et en particulier, celui de leur disponibilité potentielle. L'apparition de résidus liés est le plus souvent considérée comme un des processus de dissipation contribuant à l'élimination du polluant ou à la détoxification du sol pollué. Effectivement, ces résidus peuvent être considérés comme issus d'un processus de stabilisation et la première conséquence de leur formation est la diminution de la disponibilité du polluant (figure 7). Mais cette stabilisation ne conduit pas nécessairement à un blocage définitif des résidus. La nature de la matière organique du sol impliquée dans la formation des résidus liés va conditionner leur devenir, du point de vue de leur mobilité et de leur dégradabilité (Barriuso et al., 1994-a). Certaines expériences ont montré que des résidus liés pouvaient être remobilisés par des végétaux ou des micro-organismes des sols, ou par des modifications physico-chimiques des constituants des sols (Schiavon et Soulas, 1983 ; Bertin, 1989 ; Demon, 1994).

La définition et la caractérisation des sols pollués sont basées sur l'identification et l'analyse des polluants. On connaît

le devenir, les effets ou la toxicité des pesticides et de certains autres polluants, on dispose de moins d'informations sur les effets des métabolites, et on ne sait pas grand-chose concernant ces résidus non extractibles. S'agit-il d'un mécanisme de dissipation, avec modification complète de l'identité chimique de la molécule de départ ? Ou s'agit-il d'un mécanisme de stockage avec préservation de l'identité moléculaire ? Si c'est le cas, peut-il être réversible ?

CONCLUSIONS

La compréhension des mécanismes impliqués dans le devenir des polluants organiques des sols est nécessaire pour essayer de prévoir des risques de contamination. Mais ceci serait insuffisant si cela ne débouchait pas sur la proposition de stratégies d'intervention pour réduire l'impact sur l'environnement tout en conservant l'efficacité optimale des produits organiques utilisés en protection des cultures.

Différentes pistes d'intervention tant préventives que curatives peuvent être proposées, particulièrement adaptables aux pesticides utilisés en traitement de cultures :

z La réduction des doses de pesticides à l'aide de techniques d'application localisée ou de désherbage mixte (Segal, 1996), les traitements de semences (Beigel et al., 1996 ; Charnay et al., 1996) ou l'adoption de nouveaux produits (Pons et al., 1996).

z La modification des itinéraires techniques tendant à réduire les intrants, ou à limiter ou retarder le déclenchement des phénomènes de ruissellement (localisation des cultures dans l'exploitation, travail du sol, gestion de l'interculture) (Barriuso et al., 1994-b ; Serra-Wittling et al., 1996 ; Simard, 1996).

z L'aménagement du paysage avec l'installation de zones tampon ou de rupture des transferts (fossés, haies, zones humides, bandes enherbées) (Patty et al., 1994 ; Real et al., 1994).

z L'optimisation des phénomènes de rétention et de dégradation, en tentant d'optimiser la disponibilité des molécules organiques (adjuvants de formulation, amendements organiques,...) (Benoit et al., 1995 ; Barriuso et al., 1996-b ; Charnay et al., 1996 ; Houot et al., 1996) ; et le maintien ou l'introduction d'une activité biologique spécifique (Abdelhafid et al., 1996 ; Fournier et al., 1996 ; Houot et Barriuso, 1996).

La définition et la mise au point de ces stratégies d'intervention sont une finalisation des recherches scientifiques

(4) : CORPEN : Comité d'Orientation pour la Réduction de la Pollution des Eaux par les Nitrates, les phosphates et les produits phytosanitaires provenant des activités agricoles

effectuées dans le domaine, mais leur mise en œuvre nécessite le transfert de ces résultats de recherche aux acteurs qui ont les moyens de leur application pour la préservation de l'environnement : les agriculteurs, les industriels, les aménageurs. C'est là que des structures inter-organismes et inter-professionnelles, par exemple, le CORPEN(4) (CORPEN, 1995, 1996), peuvent jouer un rôle important.

BIBLIOGRAPHIE

- Abdelhafid R., Houot S., Barriuso E., 1996 - Variation de la biodégradation de l'atrazine dans un environnement pédoclimatique apparemment homogène. XXVI Congrès du Groupe Français des Pesticides, Nancy, Mai 1996, sous presse.
- Alcock R., Jones K.C., 1993 - Organic contaminants in UK digested sewage sludges II : Polychlorinated biphenyls. *Chemosphere*, 26, 2199-2207.
- Alcock R., Johnston A.E., McGrath S.P., Berrow M.L., Jones K.C., 1993 - Long-term changes in the polychlorinated biphenyl content of United Kingdom soils. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 1918-1923.
- Baer U., 1996 - Comportement des pesticides dans les sols : Evaluation et simulation de la dissipation au champ. Thèse Institut National Agronomique Paris-Grignon, 155 p.
- Barcelo D., 1993 - Official methods of analysis of priority pesticides in water using gas chromatographic techniques. In : D. Barcelo Ed. *Environmental analysis. Techniques, applications and quality assurance*. Elsevier, Amsterdam, 149-180.
- Barriuso E., 1994. Pesticide pollution of soils : analytical aspects. *Analisis*, 22,13-15.
- Barriuso E., Andreux F., Schiavon M., Portal J.M., 1991 - Intérêts et limitations des méthodes de séparation des micropolluants organiques des sols. *Science du Sol*, 29, 301-320.
- Barriuso E., Calvet R., 1992 - Soil type and herbicides adsorption. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 46, 117-128.
- Barriuso E., Koskinen W., Sorenson B., 1992 - Modification of atrazine desorption during field incubation experiments. *Sci. Total Environ.*, 123/124, 333-344.
- Barriuso E., Benoit P., Bergheaud V., 1994-a - Role of soil fractions in retention and stabilisation of pesticides in soils. In : *Environmental Behaviour of Pesticides and Regulatory Aspects*, A. Copin, G. Houins, L. Pussemier, J.F. Salembier, Ed. COST, European Study Service, Rixensart, Belgique, 138-143.
- Barriuso E., Calvet R., Curé B., 1994-b - Incidence de la simplification du travail du sol sur le comportement des produits phytosanitaires : Conséquences sur les risques de pollution. In : *Simplification du travail du sol*, G. Monnier, G. Thevenet, B. Lesaffre Ed., Les Colloques Ed. INRA, N°65, 105- 124.
- Barriuso E., Gaillardon P., Schiavon M., 1994-c - Biodisponibilité des pesticides dans le sol. XXIV Congrès Groupe Français des Pesticides, Bordeaux, 1-11.
- Barriuso E., Eklo O.M., Iglesias E., Houot S., 1996-a - Modification de la mobilité de pesticides dans les sols après addition de matières organiques exogènes. 5^{èmes} Journées nationales de l'étude des sols, AFES, Rennes, 99-101.
- Barriuso E., Houot S., Serra-Wittling C., 1996-b - Influence of compost addition to soil on the behaviour of herbicides. *Pestic. Sci.*, sous presse.
- Beck A.J., Alcock R.E., Wilson S.C., Wang M.J., Wild S.R., Sewart A.P., Jones K.C., 1995 - Long-term persistence of organic chemicals in sewage sludge-amended agricultural land : a soil quality perspective. *Adv. Agron.*, 55, 345-391.
- Beigel C., Barriuso E., Di Pietro L., 1996 - Soil availability of a systemic fungicide in relation to sorption and diffusion characteristics. *Congrès COST Pesticides in soil and the environment*, Stratford-upon-Avon, RU, 31-32.
- Benoit P., 1994 - Rôle de la nature des matières organiques dans la stabilisation des résidus de polluants organiques dans les sols. Thèse Institut National Agronomique Paris-Grignon, 209 p.
- Benoit P., Houot S., Bergheaud V., Barriuso E., 1995 - Modification du comportement d'herbicides dans le sol par l'addition de matières organiques exogènes, ANPP, 16^{èmes} journées internationales de la lutte contre les mauvaises herbes, Reims, 117-124.
- Benoit P., Barriuso E., Houot S., Calvet R., 1996 - Influence of the nature of soil organic matter on the sorption-desorption properties of 4-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol and the herbicide 2,4-D. *Eur. J. Soil Sci.*, sous presse.
- Bertin G., 1989 - L'immobilisation de l'atrazine par la matière organique des sols. Une approche modélisée en conditions naturelles et au laboratoire. Thèse - I.N.P.L., Nancy, 103 p.
- Brookes P.C., Verstraete W., 1989 - The functioning of soils as an ecosystem. In, *Soil quality assessment, State of the art on soil quality*, Rapport C.E. n°EV4A/0008/NL, 41 p.
- Bollag J.M., Liu S.Y., 1990 - Biological transformation processes of pesticides. In : *Pesticides in the soil environment processes, impacts, and modeling*, H.H. Cheng Ed., Soil Sci. Soc. Am. Inc., Madison, Wisconsin, USA, 169-211.
- Bollag J. M., Myers C. J., Minard R. D., 1992 - Biological and chemical interactions of pesticides with soil organic matter. *Sci. Total Environ.*, 123, 202-217.
- Bumpus J.A., Ming T., Wright D., Aust S.T., 1985 - Oxidation of persistent environmental pollutants by a white-rot fungus. *Science*, 228, 1434-1436.
- Calderbank A., 1989 - The occurrence and significance of bound pesticide residues in soil. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 108, 71-103.
- Calvet R., 1989 - Adsorption of organic chemicals in soils. *Environ. Health Persp.*, 83, 145-177.
- Calvet R., 1995 - Modelling pesticides leaching in soils : main aspects and main difficulties. *Eur. J. Agron.*, 4, 473-484.
- Calvet R., Tercé M., Arvieu J.C., 1980 - Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. *Ann. Agron.*, 31, 33-385.
- Calvet R., Barriuso E., 1994 - Retention and bioavailability of pesticides in soil. In : *Environmental Behaviour of Pesticides and Regulatory Aspects*, A. Copin, G. Houins, L. Pussemier, J.F. Salembier, Ed., COST, European Study Service, Rixensart, Belgique, 63-71.
- CCE 1976 - Directive cadre du CS 76/464/CEE, du 4 mai 1976 Concernant la pollution causée par certaines substances dangereuses déversées dans le milieu aquatique de la Communauté européenne. *Journal Officiel des Communautés Européennes*, n° L 129 du 18 mai 1976.
- CEE 1980 - Directive du CS 80/778/CEE du 15 juillet 1980 - Relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine. *Journal Officiel des Communautés Européennes*, n° L 229/11 du 30 août 1980.
- Charnay M.P., 1993 - La dégradation accélérée du carbofuran dans les sols : aspects microbiologiques et possibilités de contrôle du phénomène. Thèse Univ. Claude Bernard Lyon I, 132 p.
- Charnay M.P., Tarabelli L., Barriuso E., 1996 - Effet of formulation ingredients on soil microbial activities : consequences on pesticides degradation. *Symposium on Environmental Aspects of Pesticide Microbiology "Pesticides, Soil Microbiology and Soil Quality"*, Beaune, pp94.

- CORPEN, 1995 - Protection des cultures et prévention des risques de pollution des eaux par les produits phytosanitaires utilisés en agriculture - Recommandations générales. CORPEN - groupe « Phytopratt », Ministères de l'Agriculture et de la pêche, et de l'Environnement, 87 p.
- CORPEN, 1996 - Qualité des eaux et produits phytosanitaires - Propositions pour une démarche de diagnostique. CORPEN - groupe « Diagnostique », Ministères de l'Agriculture et de la pêche, et de l'Environnement, 120 p.
- Demon M., 1994 - Influence des facteurs climatiques et des constituants du sol sur la dynamique de l'atrazine. Thèse INPL Nancy, 111 p.
- Dictor M.C., G. Soulas, K.J. Lewis, F.J. Lewis, K. Takagi, J.P.E. Anderson, 1992 - Subsoil microbiology : microbial activity and potential for pesticide degradation in the unsaturated zone of soil. In : Proceedings of the International Symposium on Environmental Aspects of Pesticide Microbiology, J.P.E. Anderson, D.J. Arnold, F.J. Lewis, L. Torstensson Ed., Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, 284-290.
- Fournier J.-C., 1989 - Aspects du comportement de la microflore dégradant les produits phytosanitaires dans le sol. Thèse Univ. Perpignan, 501 p.
- Fournier J.-C. Soulas G., Parekh N., 1996 - Main Microbial Mechanisms of Pesticide Degradation in Soil. In : Soil Ecotoxicology, Chap. 4, CRC Press, Lewis Publishers.
- Gourdon R., Perrodin Y., Fery F., Cambier P., Barriuso E., Monediaire G., Gouguet J.J., Tacheix T., Giraudel C., 1994 - Investigation sur les différentes approches de la définition et de la qualification des sites pollués. Rapport final, Contrat Association RE. CO.R.D. N°93-503.
- Gustafson D.I., 1989 - Groudwater ubiquity score : a simple method for assessing pesticide leachability. *Environ. Toxicol. Chem.*, 8, 339-357.
- Gaillardon P., 1996 - Influence of soil moisture on long-term sorption of diuron and isoproturon by soil. *Pesti. Sci.*, 47, 347-354.
- GREPPES, 1995 - Programme des opérations de protection des eaux contre les produits phytosanitaires en région Centre. Groupe Régional pour l'Etude de la Pollution par les Produits Phytosanitaires des Eaux et des Sols en Région Centre, GREPPES, Fleury-lès-Aubrais, 102 p.
- Harrad S.J., Sewart A.P., Alcock R., Boumphrey R., Burnett V., Duarte-Davidson R., Halsall C., Sanders G., Waterhouse K., Wild S.R., Jones K.C., 1994 - Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the British environment : sinks, sources and temporal trends. *Environ. Pollution*, 85, 131-146.
- Houot S., Barriuso E., 1996 - Rapid triazine ring mineralization in relation with soil management. Congrès COST Pesticides in soil and the environment, Stratford-upon-Avon, RU, 117-118.
- Houot S., Barriuso E., Bergheaud V., 1996 - Modification of herbicide mineralization in soil by addition of organic matter. 2nd International Symposium ISMOM 96, Effect of Mineral - Organic - Microorganism Interactions on Soil and Freshwater Environments. p. 65.
- Jauzein M., Feix I., Wiert J., 1995 - Les micro-polluants organiques dans les boues résiduaires des stations d'épuration urbaines. Ademe, Direction de la Communication, Paris, 224 p.
- Jones K.C., Stratford J.A., Waterhouse K.S., Furlong E.T., Giger W., Hites R.A., Schaffner C., Johnston A.E., 1989 - Increases in the polynuclear aromatic hydrocarbon content of an agricultural soil over the last century. *Environ. Sci. Technol.*, 23, 95-101.
- Jouany J.M., Dabène E., 1994 - Classement des substances actives phytosanitaires en vue de la surveillance de la qualité des eaux à l'échelle nationale. Groupe de travail « Listes prioritaires » du Comité de Liaison. Direction de l'Espace Rural et de la Forêt du Ministère de l'agriculture et de la pêche, et de la Direction de l'eau du Ministère de l'environnement. 48 p.
- Jury W.A., Focht D.D., Farmer W.J., 1987 - Evaluation of pesticide groundwater pollution potential from standard indices of soil-chemical adsorption and biodegradation. *J. Environ. Qual.*, 16, 422-428.
- Kjeller L.O., Jones K.C., Johnston A.E., Rappe C., 1991 - Increases in the polychlorinated dibenzo-p-dioxin and furan content of soil and vegetation since the 1840s. *Environ. Sci. Technol.*, 25, 1619-1627.
- Khan S.U., 1982 - Bound pesticide residues in soil and plants. *Residues Rev.*, 84, 1-25.
- König W., Hembrock-Heger A., Wilkens M., 1991 - Persistente organische chemikalien im boden. *UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox.*, 3, 33-36.
- Lecomte V., Le Bissonnais Y., Renaux B., Couturier A., 1996 - Erosion hydrique et transfert de produits phytosanitaires dans les eaux de ruissellement de la parcelle agricole au bassin versant élémentaire. *Cahiers Agriculture*
- Macalady D.L., Tratnyek P.G., Grundl T.J., 1986 - Abiotic reduction reactions of anthropogenic organic chemicals in anaerobic systems : A critical review. *J. Contam. Hydrol.*, 1, 1-28.
- Mathur, S. P., Morley H. V., 1975 - Incorporation of methoxychlor 14C in model humic acids prepared from hydroquinone. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 20, 268-273.
- OCDE, 1995 - Données OCDE sur l'environnement. *Compendium 1995*. OCDE Pub., Paris, 305 p.
- Pal D., Weber J.P., Overcash M.R., 1980 - Fate of polychlorinated biphenyls (PCBs) in soil-plant systems. In *Residue Reviews*, F.A. Gunther, J.D. Gunther Ed., Springer-Verlag, Berlin, 45-98.
- Patty L., Gril J. J., Réal B., Masson E., Dabène E., 1994 - Dispositifs enherbés. Des possibilités pour préserver la qualité des eaux superficielles. *Perspectives agricoles*, 196, 90-95.
- Pons N., Orlando D., Barriuso E., 1996 - Evaluation des risques de phytotoxicité du metsulfuron-méthyle avec des plantes tests. XXVI Congrès Groupe Français des Pesticides, Nancy, sous presse.
- Pothuluri J.V., Moorman T.B., Obenhuber D.C., Wauchope R.D., 1990 - Aerobic and anaerobic degradation of alachlor in samples from a surface-to-groundwater profil. *J. Environ. Qual.*, 19, 525-530.
- Real B., Masse J., Gaillardon P., Arlot M.P., Gril J.J., Gouy V., 1994 - Reducing the impact on the environment of agricultural pesticides. In : *Environmental Behaviour of Pesticides and Regulatory Aspects*, A. Copin, G. Houins, L. Pussemier, J.F. Salembier, Ed., COST, European Study Service, Rixensart, Belgique, 439-443.
- Rouard N., Dictor M.C., Chaussod R., Soulas G., 1996 - Side-effects of herbicides on the size and activity of the soil microflora : DNOC as a test case. *Eur. J. Soil Sci.*, sous presse.
- Schneider P., Scheunert I., Kettrup A., 1992 - Comparison of short-term and long-term experiments determining the volatility of atrazine from different soil surfaces. *Sci. Total Environ.*, 123, 391-398.
- Scheunert I., 1992 - Transformation and degradation of pesticides in soil. In : *Chemistry of plant protection. Terrestrial behavior of pesticides*, W. Ebing Ed., Springer-Verlag, Berlin, 23-75.
- Schiavon M., 1980 - Contribution à l'étude du mouvement et de la dégradation de l'atrazine dans deux sols agricoles drainés. Interactions matière organique-herbicide. Thèse de doctorat es-sciences. INPL Nancy, 193 p.
- Schiavon M., 1988 - Studies of the leaching of atrazine, of its chlorinated derivatives, and hydroxyatrazine from soil using 14C ring-labeled compounds under outdoor conditions. *Ecotox. Environ. Safety*, 15, 46-54.
- Schiavon M., Soulas G., 1983 - Etude de la contamination des eaux de drainage et de la matière organique du sol par l'atrazine et ses dérivés de dégradation. Ministère de l'Environnement, Convention n° 81398.
- Schiavon M., Perrier-Garnier C., Portal J.M., 1995 - La pollution de l'eau par les produits phytosanitaires : état et origine. *Agronomie*, 15, 157-170.
- Segal S., 1996 - Expérimentation de techniques culturales en vue de maîtriser les transferts de surface dans le contexte armoricain. D.A.A. - Génie de l'Environnement, ENSA, Rennes, 54 p.
- Serra-Wittling C., Houot S., Alabouvette C., 1996 - Increased soil suppressive-

- ness to Fusarium wilt of flax after addition of municipal solid waste compost. *Soil Biol. Biochem.*, sous presse.
- Simard V., 1996 - Rôle d'un amendement organique sur l'entraînement des pesticides par ruissellement. D.E.A. National de Science du Sol, 38 p.
- Soulas G., 1996-a - La biodégradabilité des pesticides dans le sol. C.R. Congrès « Microbiologie Industrielle et Environnement » Société Française de Microbiologie.
- Soulas G., 1996-b - Modelling of Biodegradation of Pesticides in Soil. In « *Soil Ecotoxicology* », Chap. 5, pp. 117, CRC Press, Lewis Publishers
- Soulas G., 1996-c - Pesticides : New Trends in Side-effect Testing. In : *Pesticides, Soil Microbiology and Soil Quality*, 2nd Int. Symp. on Environmental Aspects of Pesticide Microbiology, Setac-Europe, 12-21.
- Soulas G., Lagacherie B., 1990 - Modelling of microbial processes that govern degradation of organic substrates in soil, with special reference to pesticides. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B*, 329, 369-373
- Taylor A.W., Spencer W.F., 1990 - Volatilization and vapor transport processes. In : *Pesticides in the soil environment*, H.H. Cheng ed., SSA Book Ser. 2 Soil Sci. Soc. Am., Madison, USA, 213-369.
- Voltz M., Lennartz B., Andrieux P., Louchart X., Luttringer M., 1996 - Transfert de produits phytosanitaires dans un bassin versant cultivé méditerranéen : analyse expérimentale et implications pour la modélisation. XXVI Congrès Groupe Français des Pesticides - GIP-Hydrosystèmes, Nancy, sous presse.
- Walker A., 1987 - Evaluation of a simulation model for prediction of herbicide movement and persistence in soil. *Weed Res.*, 27, 143-152.
- Wauchope R.D., 1978 - The pesticide content of surface water draining from

