

Capacités de stockage et d'épuration des sols de dispositifs enherbés vis-à-vis des produits phytosanitaires

Deuxième partie : Propriétés de rétention de deux herbicides, l'isoproturon et le diflufénicanil dans différents sols de bandes enherbées

I. Madrigal⁽¹⁾, P. Benoit⁽¹⁾, E. Barriuso⁽¹⁾, V. Etiévant⁽¹⁾, C. Souiller⁽²⁾, B. Réal⁽³⁾ et A. Dutertre⁽³⁾

(1) INRA, UMR INRA/INAPG Environnement et Grandes Cultures, BP 01, 78850 Thiverval-Grignon

(2) Cemagref, Unité de Recherche Qualité de l'Eau et Prévention des Pollutions, Groupement de Lyon, 34 Bis, Quai Chauveau, 69336 Lyon Cédex 09

(3) ITCF, Service Techniques de Production, 80200 Estrées-Mons / Ferme expérimentale de la Jaillière, 44370 La Chapelle Saint-Sauveur

RÉSUMÉ

Les dispositifs enherbés peuvent réduire de façon efficace les pertes en pesticides par ruissellement et érosion hors des parcelles agricoles. Un premier article (Souiller *et al.*, 2002) fait état des résultats acquis sur le fonctionnement hydrologique et les bilans de transfert de pesticides lors d'expérimentations de simulation de ruissellement sur un dispositif enherbé installé sur le site ITCF de La Jaillière. Dans ce second article, nous présentons des expérimentations en laboratoire visant à décrire et à caractériser la rétention de deux herbicides, l'isoproturon et le diflufénicanil, dans trois dispositifs enherbés implantés par l'ITCF. Le dispositif de La Jaillière est comparé à deux autres dispositifs enherbés, différant par leurs caractéristiques pédologiques et par l'âge de l'enherbement. Quel que soit le contexte pédologique considéré (Brunisols et Calcisols), nous mettons en évidence que l'implantation d'un dispositif enherbé conduit systématiquement à accroître les capacités de rétention des herbicides en particulier dans les premiers centimètres du sol. Ceci est expliqué par l'accroissement des teneurs en matières organiques, la forme et la plus grande accessibilité de ces matières organiques dans les horizons superficiels des sols enherbés. Cet effet de l'enherbement est observé quel que soit l'âge des dispositifs considérés.

Mots clés

Pesticides, zones tampons, dispositifs enherbés, sorption, matières organiques

SUMMARY

SORPTION PROPERTIES OF TWO HERBICIDES: Isoproturon and diflufenicanil in different grassed buffer strip soils

Grassed strips can reduce efficiently the pesticides losses by run off from cropped fields. Researches have been currently carried out to improve the understanding of the fate of pesticides within grassed strips. A first paper (Souiller *et al.*, 2002) has been reporting about the hydrological functioning and pesticides mass balances in run off simulations in grassed buffer zones installed at the ITCF La Jaillière site. This paper concerns a detailed comparative description of pesticide sorption within grassed and cropped soil profiles. It also compares

sorption properties of two herbicides, isoproturon and diflufenican, at La Jaillière and in two other grassed strip systems having different soil properties and age of grass implantation. For the two soil types considered in this study (Calcareous soil or Brown soils), we show that the installation of the grassed strip increases significantly the sorption properties of both molecules. This is mainly due to the increase in soil organic matter content, the forms and the accessibility of this organic matter in the upper soil horizons. The availability of sorbed herbicides has been studied through desorption isotherms (both isoproturon and diflufenican) and evolution of sorption coefficient K_d over a 30 days period (isoproturon only). A very low fraction of diflufenican (10 % maximum) can be desorbed. For isoproturon, 60 to 80 % of initially sorbed amount can be released by 5 successive desorptions. However, for both herbicides, the availability of sorbed molecules is significantly lower in the grassed strip surface horizons. Non reversibility of sorption is maximal in the 0-2 first centimeters soil layer enriched in particulate organic matter and vegetal debris. This effect of grass vegetation is observed for relatively young (3 years old) as for older (6-7 years old) grassed strips.

Key-words

Pesticides, buffer zones, grassed strips, sorption, soil organic matter

RESUMEN

PROPIEDADES DE RETENCION DE DOS HERBICIDAS: isoproturon y diflufenicail en diferentes suelos de bandas de hierbas

Las barreras de hierbas pueden reducir eficazmente la pérdida de plaguicidas fuera de las parcelas de cultivo ocasionadas por los escudrimientos y la erosión. Se realizaron trabajos de investigación con el objetivo de comprender la disipación de plaguicidas en las barreras de hierbas. En un primer artículo (Souiller et al., 2002), se presentan los resultados del funcionamiento hidrológico y de los balances de masa de plaguicidas, obtenidos a partir de experimentaciones de simulación realizadas en un dispositivo de hierbas localizado en el ITCF de La Jaillière. Este segundo artículo tiene por objeto describir y caracterizar la retención de dos herbicidas, el isoproturon y la diflufenicail, en suelos provenientes de parcelas de cultivo y de dispositivos de hierbas instalados por el ITCF. Se compara el dispositivo de La Jaillière con otros dispositivos de hierbas diferentes por sus características edafológicas y por la edad de la cobertura vegetal. En cualquier de los contextos edafológicos considerados, mostramos que la implantación de un dispositivo de hierbas conduce sistemáticamente al incremento de las capacidades de retención de herbicidas, especialmente en los primeros centímetros de suelo. Esto es principalmente debido al incremento del contenido de materia orgánica, a su naturaleza y a una mayor accesibilidad de esas materias orgánicas en los horizontes superficiales de los suelos con hierbas. Se estudiaron la disponibilidad de los herbicidas adsorbidos por medio de isoterms de desorción (isoproturon y diflufenicail) y la evolución del coeficiente de retención K_d por un periodo de 30 días (solamente el isoproturon). Solo una pequeña fracción del diflufenicail (10 % máximo) pudo ser desorbido. En el caso del isoproturon, entre el 60 y 80% de la cantidad inicialmente adsorbida pudo ser liberada después de 5 desorciones sucesivas. Sin embargo, para los dos herbicidas, la disponibilidad de la parte adsorbida disminuye significativamente en los horizontes superficiales de la banda de hierbas. La irreversibilidad de la retención fue superior en los primeros 2 cm de suelo, donde la presencia de residuos vegetales y el contenido de materia orgánica particular es también más importante. Este efecto de la vegetación fue observado tanto en las bandas de hierbas relativamente jóvenes (3 años) como en las más viejas (6-7 años).

Palabras claves

Plaguicidas, zonas amortiguadoras, bandas de hierbas, sorción, materia orgánica del suelo

Dans la lutte contre la pollution diffuse des eaux de surface par des produits phytosanitaires, les mesures à l'échelle de la parcelle visant à retarder le déclenchement du ruissellement (Baker *et al.*, 1995; Lennartz *et al.*, 1997; Louchart *et al.*, 2001) peuvent être complétées par des aménagements au niveau du versant limitant les écoulements de surface et opérant comme zones de rupture des transferts (Gril *et al.*, 1997). Un exemple de ce type d'aménagements est l'implantation de bandes enherbées en aval de parcelles cultivées (Patty *et al.*, 1997; Mersie *et al.*, 1999a; Schmitt *et al.*, 1999). Il se dégage des travaux menés jusqu'à présent que de tels dispositifs enherbés, installés et dimensionnés de façon judicieuse, peuvent retenir à hauteur de plus de 90 %, les produits phytosanitaires qui sortent d'une parcelle cultivée (Réal *et al.*, 1997; Patty, 1997). A l'échelle d'un petit bassin versant, l'enherbement de quelques zones sensibles au ruissellement et à l'érosion mais ne représentant pas plus de 3 % de la superficie totale du bassin peut réduire de façon significative les exportations à l'exutoire (Lecomte, 1999).

D'un point de vue pédologique, l'implantation d'une couverture herbacée permanente induit la restauration progressive du stock de matière organique des horizons superficiels avec une augmentation rapide des proportions de matières organiques d'origine racinaire et de débris végétaux en cours de décomposition, et une augmentation concomitante de l'activité biologique (microflore; méso et macrofaune du sol). Une conséquence directe est l'augmentation de la cohésion entre les particules minérales des sols et l'apparition d'une structure caractérisée par une proportion croissante de macroagrégats stables après réintroduction d'une prairie (Greacen, 1958; Tisdall et Oades, 1979; Haynes et Francis, 1993; Jastrow *et al.*, 1998). Ceci est à l'origine des modifications des caractéristiques de circulation de l'eau au niveau de la zone enherbée avec en général une augmentation de la perméabilité hydraulique des couches de surface (Souiller *et al.*, 2002).

Ces modifications sont à l'origine du mode d'action des dispositifs enherbés vis-à-vis des sédiments érodés et des substances dans la solution du ruissellement. Aux phénomènes rapides (infiltration des eaux de ruissellement, filtration et rétention des particules, adsorption des produits en solution) intervenant au moment des épisodes de ruissellement succèdent des phénomènes plus lents, correspondant à la dissipation des produits piégés (biodégradation, adsorption lente et formation de résidus peu disponibles favorisée par l'accumulation de matières organiques). Jusqu'à présent les travaux montrant l'efficacité des dispositifs enherbés dans l'interception des produits phytosanitaires ne permettent pas de quantifier la participation respective des différents phénomènes. Patty (1997) ne retrouve pas d'accumulation de pesticides au niveau d'un horizon superficiel d'une bande enherbée et formule l'hypothèse d'une augmentation des phénomènes de biodégradation. Cette hypothèse a été en partie confirmée par des résultats obtenus en conditions de laboratoire, mais d'autres phénomènes sont susceptibles d'intervenir : perte par infiltration vers des horizons inférieurs, rétention non réversible avec formation de résidus de pesticides non extractibles (Benoit *et al.*, 1999; 2000).

Un programme de recherche a été engagé en 1999 pour évaluer plus en détail le rôle respectif des différents phénomènes dans la dissipation des pesticides au niveau des dispositifs enherbés. Des expérimentations *in situ* mettant en œuvre des simulations de ruissellement montrent qu'une part importante du flux de pesticides, quittant la parcelle cultivée par ruissellement, est infiltrée dans le sol enherbé. La rétention sur les surfaces enherbées est relativement faible et très dépendante des caractéristiques physico-chimiques des molécules pesticides (Souiller *et al.*, 2002).

Parallèlement à ces données de terrain, des travaux préliminaires en laboratoire ont montré la dissipation rapide d'un herbicide, l'isoproturon [3-(4-isopropylphényl)-1,1-diméthylurée] dans les quinze premiers centimètres d'un sol enherbé. Cette augmentation de la dissipation est due à plusieurs mécanismes : une forte adsorption sur le sol, en particulier dans le mat racinaire riche en matières organiques dérivées de la végétation, une augmentation du potentiel de minéralisation du pesticide en comparaison de celui d'un sol cultivé, et une augmentation très importante de la formation de résidus non extractibles, ce qui dans le cas étudié, semble être la voie de dissipation prépondérante (Benoit *et al.*, 1999; 2000). D'autres travaux concernant l'atrazine montrent *a contrario* que l'enherbement ne favorise pas forcément la rétention ni la dégradation, mais accroît le transport préférentiel vertical (Mersie *et al.*, 1999b).

Complétant l'approche de terrain (Souiller *et al.*, 2002), le travail présenté a pour objectif d'évaluer les potentialités de rétention des pesticides infiltrés sous le dispositif enherbé étudié par simulation de ruissellement. Un deuxième objectif est de vérifier et de compléter les premiers résultats sur la rétention pour d'autres zones enherbées existant dans des contextes pédoclimatiques représentatifs du Nord et de l'Ouest de la France. Les sites choisis permettent par ailleurs de comparer des dispositifs enherbés ayant différents âges d'implantation. La rétention de deux herbicides, l'isoproturon [3-(4-isopropylphényl)-1,1-diméthylurée] et le diflufenicanil [2', 4'-difluoro-2(α , α , α -trifluoro-n-tolyloxy)nicotinilide], est comparée dans les sols enherbés et les sols des parcelles cultivées présentes sur les mêmes sites. Des expériences de laboratoire sur échantillons prélevés dans différents profils (0-60 cm) ont été menées pour caractériser les potentialités de rétention de ces deux herbicides, dont le comportement a été étudié *in situ* (Réal, 1998; Souiller *et al.*, 2002).

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Description des sites et des dispositifs enherbés

Sites ITCF

Trois sites expérimentaux situés dans l'Ouest - La Jaillière (44), Bignan (56) et en Picardie - Vaux en Vermandois (02) ont été retenus pour cette étude. Ces sites font partie d'un réseau mis en place

par l'ITCF afin d'évaluer l'efficacité de dispositifs enherbés expérimentaux dans la limitation de l'entraînement de produits phytosanitaires par le ruissellement (Réal, 1998). Le dispositif le plus ancien est situé à La Jaillière où l'implantation des bandes enherbées date de 1992. Il a été le plus étudié (Patty, 1997; Benoit *et al.*, 1999, 2000; Souiller *et al.*, 2002). Le site de Bignan a été instrumenté en 1993 et celui de Vaux en Vermandois en 1996.

Dispositifs expérimentaux

Sur les 3 sites, les dispositifs expérimentaux ont été installés selon un mode de conception unique (Réal, 1998). Ils sont constitués de parcelles cultivées de 250 m² (5 x 50 m), hydrauliquement isolées en aval desquelles se trouve une bande enherbée de 18 m de longueur. Cette bande est initialement constituée de ray-gras anglais. Sur les parcelles, différentes rotations sont implantées : blé-maïs à La Jaillière et Bignan, blé-pois-betteraves à Vaux. En conséquence, les produits phytosanitaires suivis dans le ruissellement varient d'un site à l'autre. Parmi les molécules les plus fréquemment suivies depuis 1992 figurent l'isoproturon et le diflufenicanil, herbicides appliqués sur blé et l'atrazine, herbicide appliqué sur maïs (Patty *et al.*, 1997; Réal, 1998). A Bignan, une parcelle en jachère semée en ray-gras anglais en 1992 a été également retenue. Son mode d'entretien, un broyage de l'herbe 2 fois par an, diffère de celui des bandes enherbées expérimentales où s'est pratiquée une tonte fréquente et régulière pendant la période 92-96. La conduite sur la jachère laisse sur place des résidus végétaux plus grossiers en quantité plus abondante (Gril *et al.*, 1996).

Description et caractéristiques des sols

Profils de prélèvements

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

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

Caractéristiques générales

Les sols ont des textures assez proches (*tableaux 1, 2 et 3*). À La Jaillière, le sol est un Brunisol, développé sur les formations d'al-

tération de schistes, un peu plus argileux que le Brunisol de Bignan. Il est peu profond et hydromorphe, il est également sensible à la bat-tance et au tassement (Patty, 1997). Enfin, il est caractérisé par la présence de cailloux issus de l'altérite de schiste. Le sol de Vaux est un Calcisol de loess où la dominante limoneuse est la plus marquée. A Bignan et à Vaux, les sols sont plus profonds et caractérisés par une plus faible pierrosité. Le sol de Vaux est carbonaté au niveau de son horizon 30-60 cm sous bande enherbée (9 % de CaCO₃), alors que l'ensemble du profil sous culture ne contient que très peu de carbonates (*tableau 3*). Le pH du sol est situé autour de 8.2. Les sols de Bignan et de La Jaillière ont un pH situé autour de 6.4 et 6.6 respectivement.

Une différence importante entre les sols concerne la teneur en carbone organique (C.O.). Pour les horizons labourés (parcelles cultivées), cette teneur est 3 fois plus importante pour le sol de Bignan par rapport au sol de La Jaillière qui contient lui-même deux fois plus de C.O. que le sol de Vaux. Sur chacun des sites, l'implantation d'une couverture herbacée permanente (bandes enherbées, jachère) se traduit par un fort gradient de C.O. depuis la profondeur vers la surface (*figure 1*). Cet effet est notable pour les 3 situations; les différences de teneurs en C.O. entre horizons à une profondeur donnée reflétant les différences existant initialement entre les 3 sites. Au-dessous de 30 cm sous bandes enherbées, les teneurs en C.O. sont comparables à celles des sols cultivés (horizon 30-60 cm), indiquant de plus faibles entrées de C.O. issu du ray-gras. L'augmentation des teneurs en C.O., très marquée dans les dix premiers centimètres sous surface enherbée, est observée pour les différents âges d'implantation du ray-gras : 3 ans et demi à Vaux, 6 ans à Bignan et 7 à La Jaillière.

Herbicides

L'isoproturon (IPU) a une relativement faible persistance dans les sols (Mudd *et al.*, 1983; Perrin-Ganier *et al.*, 1995); avec une solubilité dans l'eau de 70 mg l⁻¹ (20 °C), il est peu retenu par sorption (K_{oc} variant entre 80 et 150 l kg⁻¹) et peut être rapidement transféré vers les eaux superficielles ou profondes, en particulier dans la période après application (Nicholls *et al.*, 1993; Patty, 1997). Lors des campagnes effectuées sur les sites ITCF de La Jaillière et Bignan, les quantités d'isoproturon transféré hors des parcelles cultivées par ruissellement ont représenté de 0.001 à 1.2 % des quantités appliquées (Patty, 1997; Réal, 1998).

Le diflufenicanil (DFF) est une molécule pratiquement insoluble dans l'eau (0,05 mg l⁻¹ à 25 °C) et fortement adsorbé sur le sol ($K_{oc} = 1990$ l kg⁻¹), et doté d'une longue persistance d'action (demi-vie de 175-294 jours en pleins champs; Tomlin, 1994). Sur les sites ITCF étudiés, les parcelles cultivées en blé sont traitées avec une suspension concentrée (Quartz GT, Aventis) contenant à la fois l'isoproturon (500 g l⁻¹) et le diflufenicanil (62,5 g l⁻¹), appliquée à raison de 2,5 l ha⁻¹.

Les expérimentations de laboratoire ont utilisé des molécules marquées au carbone¹⁴. L'isoproturon est uniformément marqué sur le

Tableau 1 - Caractéristiques des sols de La Jaillière**Table 1** - Soil characteristics at La Jaillière

| Niveau (cm) | pH eau | Argiles | Limons fins | Limons grossiers | Sables fins | Sables grossiers | C | N | C/N |
|-------------------|--------|--------------------|-------------|------------------|-------------|------------------|------|------|-------|
| | | g kg ⁻¹ | | | | | | | |
| Parcelle Cultivée | | | | | | | | | |
| PC 0-30 | 6,4 | 209 | 204 | 151 | 104 | 332 | 14,3 | 1,45 | 9,87 |
| PC 30-60 | 6,7 | 236 | 233 | 158 158 | 142 | 231 | 8,0 | 0,94 | 8,51 |
| Bande Enherbée | | | | | | | | | |
| BE 0-2 | 6,1 | 250 | 239 | 195 | 132 | 184 | 37,8 | 3,29 | 11,50 |
| BE 2-13 | 6,3 | 233 | 233 | 180 | 117 | 246 | 18,8 | 1,79 | 10,53 |
| BE 13-30 | 6,6 | 228 | 224 | 172 | 123 | 253 | 13,9 | 1,49 | 9,33 |
| BE 30-60 | 6,5 | 255 | 203 | 145 | 104 | 293 | 10,9 | 1,30 | 8,38 |

Tableau 2 - Caractéristiques des sols de Bignan**Table 2** - Soil characteristics at Bignan

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

cycle phényle (pureté radio chimique > 95 %; activité spécifique 2660 Bq mmol⁻¹) et fourni par Amersham. Les produits de dégradation recherchés sont les principaux métabolites de l'isoproturon (Mudd *et al.*, 1983; Pantani *et al.*, 1997) monodéméthyl-isoproturon [3-(4-isopropylphényl)-1-méthylurée], le didéméthyl-isoproturon [4-isopropylphényl)-urée], et l'isopropylaniline (4-isopropylaniline) fournis par C.I.L (Sainte Foy, France). La molécule de diflufenicanil est marquée au ¹⁴C sur le carbone 2 du cycle nicotinamide et fournie

par Aventis. Sa pureté radiochimique est de 98.8 % et l'activité spécifique de la source est de 718.3 MBq mmol⁻¹.

Expérimentations

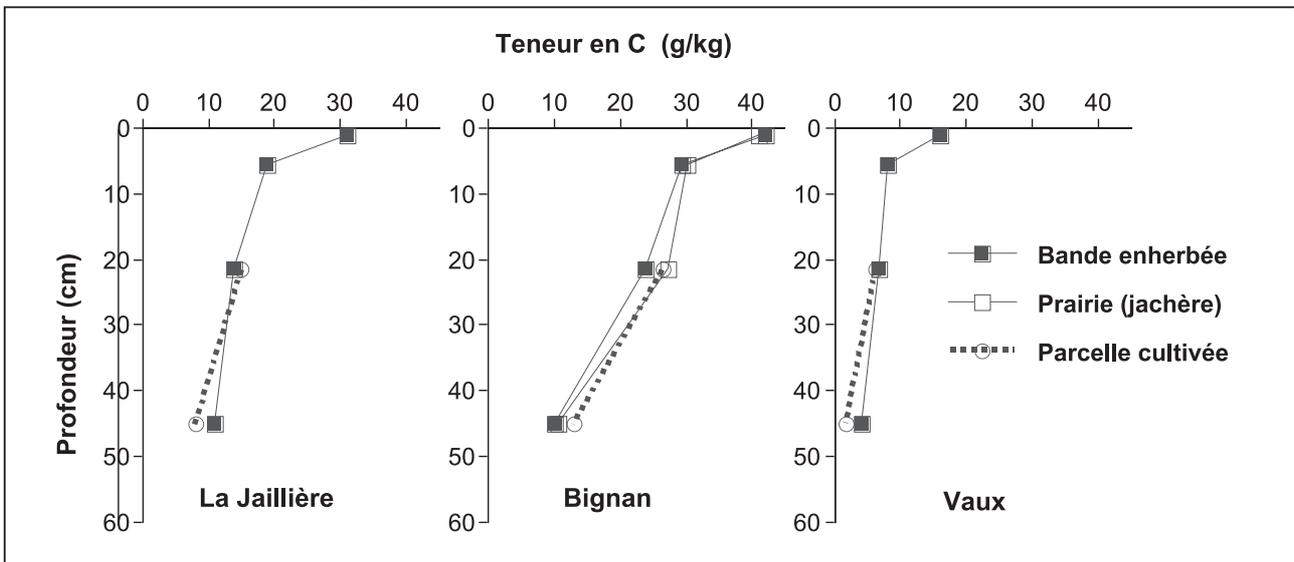
Cinétiques d'adsorption

Des solutions de ¹⁴C-isoproturon et de ¹⁴C-diflufenicanil sont préparées dans du chlorure de calcium (0,01 M) aux concentrations

Tableau 3 - Caractéristiques des sols de Vaux en Vermandois**Table 3** - Soil characteristics at Vaux en Vermandois

| Niveau (cm) | pH eau | CaCO ₃ | Argiles fins | Limons fins | Limons grossiers | Sables fins | Sables grossiers | C | N | C/N |
|-------------------|--------|-------------------|--------------|-------------|------------------|-------------|------------------|-----|------|-------|
| | | | | | | | | | | |
| Parcelle Cultivée | | | | | | | | | | |
| PC 0-30 | 8.2 | 8 | 224 | 213 | 531 | 26 | 6 | 6.2 | 0.80 | 7.75 |
| PC 30-60 | 8.1 | 1 | 191 | 224 | 567 | 17 | 1 | 1.7 | 0.28 | 6.07 |
| Bande Enherbée | | | | | | | | | | |
| BE 0-2 | 7.9 | 7 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 16 | 1.32 | 12.12 |
| BE 2-13 | 8.3 | 22 | 214 | 228 | 512 | 34 | 12 | 8 | 0.90 | 8.89 |
| BE 13-30 | 8.3 | 29 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 6.6 | 0.85 | 7.76 |
| BE 30-60 | 8.5 | 93 | 202 | 278 | 477 | 35 | 8 | 4.2 | 0.45 | 9.33 |

n.d. non déterminé

Figure 1 - Profils de carbone organique des sols enherbés et cultivés sur les 3 sites.**Figure 1** - Organic carbon profiles of grassed and cropped soils at the 3 sites.

de 0,24 et de 0,03 mg l⁻¹ et avec des activités de 38 et 55 Bq ml⁻¹ respectivement pour l'isoproturon et le diflufenicanil. Les échantillons de sol utilisés sont préalablement séchés à température ambiante pendant une semaine. L'humidité résiduelle est mesurée sur des aliquotes après séchage à l'étuve (105 °C) pendant 24 heures. L'adsorption des herbicides est mesurée sur l'équivalent de 5 g de sol sec qui sont agités dans 10 ml de solution d'herbicide pendant

24 heures à 20 °C. Après centrifugation, le surnageant est récupéré et sa radioactivité est dosée par scintillation liquide (Kontron Betamatic V). Les quantités adsorbées (x/m, mg kg⁻¹) sont calculées par différence entre la concentration de la solution initiale et la concentration du surnageant (C_e, mg l⁻¹).

Selon ce procédé, des cinétiques d'adsorption sont obtenues en mesurant les concentrations en solution après différents temps de

contact : 1, 3, 6, 24, 48 et 72 heures. Trois répétitions de chaque échantillon sont utilisées pour chaque cinétique. Le pseudo-équilibre qui traduit l'adsorption rapide des molécules sur le sol est décrit par un coefficient d'adsorption ponctuel K_d calculé à 24 heures :

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

Isothermes d'adsorption et de désorption

Pour l'isoproturon, ces données sont complétées par des isothermes d'adsorption et désorption sur l'ensemble des sols et des horizons. Les isothermes d'adsorption de l'isoproturon sont obtenues avec 4 concentrations variant entre 0,24 et 5,05 mg l⁻¹. Elles sont décrites classiquement par l'équation de Freundlich : $x/m = K_f C^n$, où K_f et n sont des coefficients empiriques liés respectivement à la capacité et à l'intensité de l'adsorption. Les isothermes de désorption sont obtenues à partir des mêmes échantillons en utilisant les concentrations à l'équilibre les plus élevées après adsorption. Pour le diflufénicanil, une seule valeur de concentration 30 µg l⁻¹ est utilisée pour réaliser l'adsorption. L'adsorption et la désorption du diflufénicanil ont été uniquement étudiées sur les sols et les horizons de La Jaillière. Le surageant est remplacé par le même volume de solution de CaCl₂ et les suspensions sont agitées à nouveau pendant 24 heures. Après nouvelle centrifugation, les concentrations d'herbicides sont déterminées comme précédemment ce qui permet de calculer les quantités d'isoproturon désorbées. Cette procédure est reproduite 5 fois.

Une équation de Freundlich modifiée est utilisée pour décrire les isothermes de désorption (Schiavon *et al.*, 1990) :

$$x/m = x/m_{(0)} - K_{fd} (C_{(0)} - C_e)^{n_{fd}}$$

où x/m correspond à la quantité d'isoproturon qui reste adsorbée après désorption, exprimée en mg kg⁻¹ ; $x/m_{(0)}$ est la quantité d'isoproturon adsorbé avant la première désorption en équilibre avec la concentration du pesticide en solution $C_{(0)}$ (mg l⁻¹) ; C_e (mg l⁻¹) est la concentration du pesticide en solution à l'équilibre après désorption, K_{fd} et n_{fd} les coefficients de désorption de Freundlich. En utilisant cette relation, on obtient une estimation de la quantité non désorbable après un nombre infini de désorptions : lorsque C_e tend vers zéro, x/m correspond à la quantité non désorbable ou irréversiblement adsorbée (Q_{irr}).

Evolution de la disponibilité de l'isoproturon au cours d'incubations

Les échantillons prélevés dans les différents profils et conservés en chambre froide pendant 1 mois sont séchés partiellement pendant une nuit à température ambiante, puis tamisés à 2 mm. Trois répétitions de l'équivalent de 5 g de sol sec sont placées dans des tubes à centrifuger Corex de 25 ml et traitées avec un millilitre d'une solution aqueuse de ¹⁴C-isoproturon (0,66 mg l⁻¹ et 8.5 kBq ml⁻¹). Cet apport permet d'amener les différents sols à une humidité

comprise entre 90 % et 100 % de la capacité au champ et d'appliquer la dose d'isoproturon de 0,132 mg kg⁻¹ de sol sec. Cette quantité est de l'ordre de l'apport cumulé entre 1992-1996 dans les cinq premiers mètres des bandes enherbées, estimé à La Jaillière à 0,2 mg d'isoproturon kg⁻¹ dans les dix premiers centimètres de sol (Patty, 1997). Chaque échantillon est placé dans un bocal de 500 ml hermétiquement fermé et incubé pendant 30 jours à 18 °C, température voisine des moyennes estivales sur les sites expérimentaux (Patty, 1997). L'humidité est contrôlée au cours de l'incubation et réajustée si nécessaire. Aux dates 0, 3, 7, 15 et 30 jours, trois échantillons traités sont prélevés afin d'y doser les résidus d'isoproturon extractibles.

Chaque échantillon de sol retiré de l'incubation est soumis à deux types d'extraction : une extraction par du CaCl₂ 10⁻² M (10 ml), visant à estimer la quantité de résidus facilement disponibles, puis trois extractions successives au méthanol (10 ml) afin d'épuiser des résidus extractibles par ce solvant, correspondant à des résidus plus fortement retenus par le sol (Barriuso *et al.*, 1991). Une centrifugation de 10 minutes à 5000 tours/mn⁻¹ permet la récupération des différents extraits. A chaque extraction, une mesure de la radioactivité des surnageants est effectuée. Les extraits aqueux et méthanoliques sont récupérés et conservés pour analyse chromatographique.

Au cours de l'incubation, le coefficient de partage de l'isoproturon entre la phase aqueuse et la phase solide est estimé en utilisant les concentrations en isoproturon dans les extraits CaCl₂ (Gaillardon et Sabar, 1994). Les variations de concentration en isoproturon dans les extraits méthanoliques permettent d'estimer les quantités d'isoproturon non dégradé restant adsorbé au cours de l'incubation (Benoit *et al.*, 1999).

Méthodes d'analyse

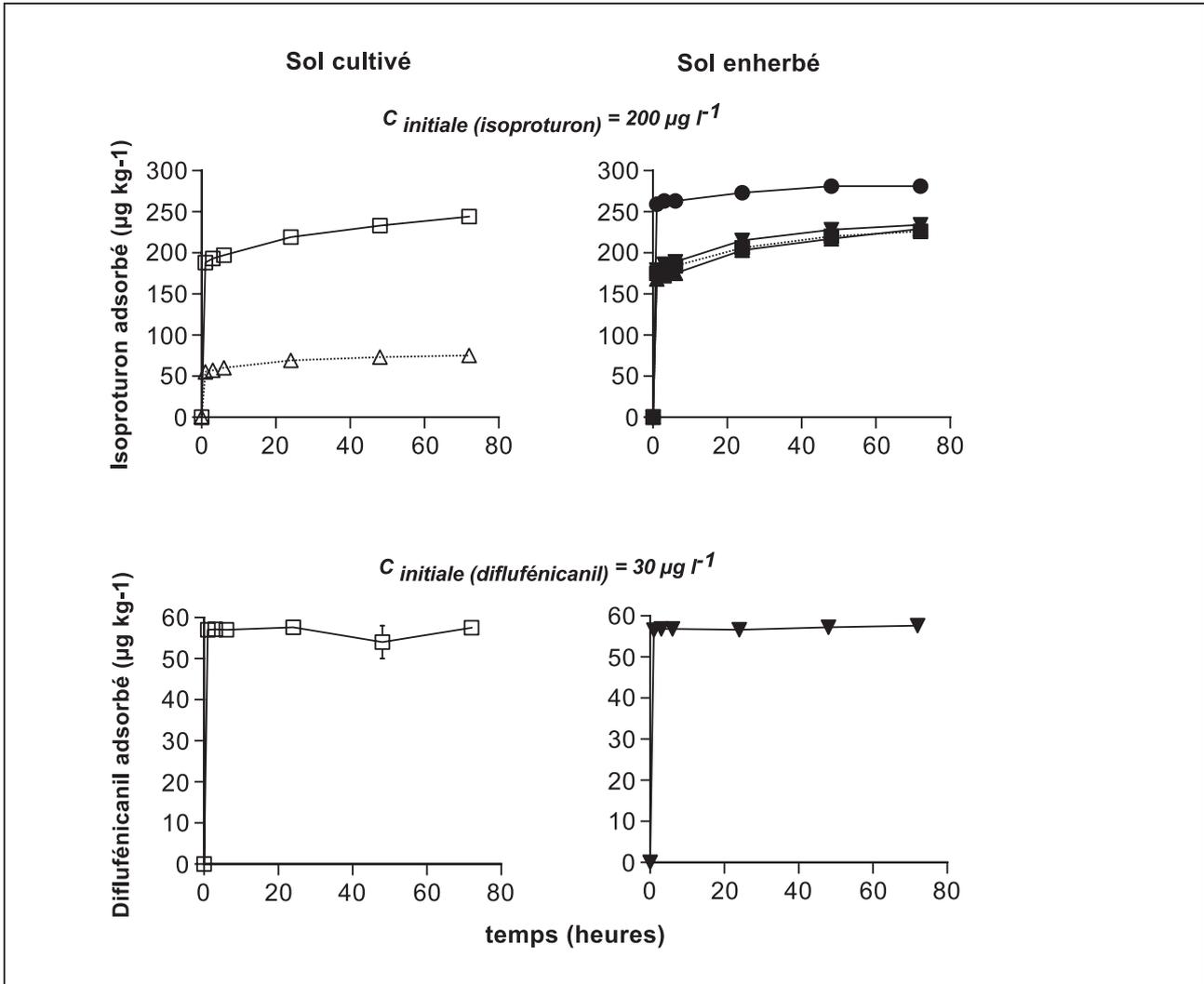
La radioactivité des solutions aqueuses et méthanoliques est dosée à l'aide d'un compteur à scintillation liquide (Kontron Bétamatic V). Une aliquote de 0,5 ml d'échantillon est mélangée à 4 ml de scintillant Ultima Gold (Packard) puis compté pendant 10 minutes.

Les extraits aqueux sont filtrés avec du papier filtre Whatman 90 (Whatman International Ltd) puis concentrés sur des cartouches C18 (200 mg ; Alltech). Ils sont ensuite élués dans 6 ml de méthanol. Puis le même volume d'eau MilliQ est ajouté afin d'obtenir un mélange 50 % méthanol - 50 % eau, ce qui correspond au solvant de départ pour la chromatographie. Les trois extraits méthanoliques sont regroupés et filtrés avec du papier filtre Whatman 90. Ils sont ensuite concentrés par évaporation à 55 °C sous vide à l'aide d'évaporateurs rotatifs (Büchi RE 111 et Heidolph 94200), puis repris dans un mélange 50 % méthanol - 50 % eau.

L'analyse des extraits aqueux et méthanoliques filtrés à 0,45 µm est réalisée à l'aide d'une chaîne HPLC Waters. La chromatographie est effectuée sur une colonne de type Nova-Pack C18 (4 µm, 4.6 x 250 mm) en utilisant un système de contrôle à gradient Waters 600 E. Le ¹⁴C-isoproturon et ses principaux

Figure 2 - Cinétiques d'adsorption de l'isoproturon et du diflufénicanil dans les sols cultivé (\square 0-30 cm ; Δ 30-60 cm) et enherbé (\bullet 0-2 cm ; \blacksquare 2-13 cm ; \blacktriangledown 13-30 cm ; \blacktriangle 30-60 cm) de La Jaillière

Figure 2 - Sorption kinetics of isoproturon and diflufenican in cropped (\square 0-30 cm ; Δ 30-60 cm) and grassed soils (\bullet 0-2 cm ; \blacksquare 2-13 cm ; \blacktriangledown 13-30 cm ; \blacktriangle 30-60 cm) at La Jaillière



métabolites sont identifiés à l'aide d'un détecteur UV à barrette de diode (Waters 996) couplé à un compteur de radioactivité à flux continu (Radiomatic Flo-One β A-500). La phase mobile est un mélange 50/50 méthanol-eau (v/v) pendant 7 minutes puis passe à 100 % de méthanol selon un gradient linéaire après 15 minutes. Les volumes injectés (Injecteur automatique Waters 717) varient entre 50 et 400 μl .

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Cinétiques d'adsorption de l'isoproturon et du diflufénicanil

Les cinétiques d'adsorption sur les différents horizons de sol montrent des allures distinctes pour les deux molécules (figure 2). Les cinétiques d'adsorption du diflufénicanil présentent une phase d'équilibre atteint très rapidement dès les premières heures de contact. Pour l'isoproturon, l'adsorption est d'abord rapide, puis elle augmente d'une façon progressive et lente sans

qu'un véritable équilibre soit atteint. La diffusion de l'isoproturon facilitée par sa plus grande solubilité dans l'eau est probablement à l'origine de l'absence d'équilibre observé (Jamet *et al.*, 1985 ; Gaillardon et Durr, 1995). Les différences de comportement dans les cinétiques d'adsorption des deux herbicides sont liées à leurs propriétés physico-chimiques contrastées. Nous avons néanmoins considéré un pseudo-équilibre après 24 heures de contact qui caractérise la phase d'adsorption rapide et qui peut être simplement décrit par le coefficient de partage K_d à 24 heures.

Capacités d'adsorption de l'isoproturon et du diflufénicanil

Les isothermes d'adsorption de l'isoproturon obtenues à 24 heures sont décrites par l'équation de Freundlich. Les valeurs de n sont comprises entre 0.74 et 0.92 avec une majorité située autour de 0.8 (tableau 4). L'adsorption n'est donc pas linéaire et les valeurs de K_d

estimés varient en fonction de la concentration de l'isoproturon. Les coefficients de K_d ont donc été calculés pour une même valeur de concentration en isoproturon à l'équilibre : $100 \mu\text{g l}^{-1}$. Cette valeur correspond à la concentration d'isoproturon utilisée lors des simulations de ruissellement (Souiller *et al.*, 2002). Elle se situe dans la gamme des concentrations d'isoproturon les plus élevées qui ont été mesurées dans le ruissellement sur les sites de La Jaillière (Patty, 1997) et de Bignan (Réal, 1998).

D'une façon générale, l'adsorption du diflufénicanil est beaucoup plus forte que celle de l'isoproturon avec des K_d 25 à 50 fois plus élevés selon les horizons et les sols (tableau 4). Conforme aux données existantes concernant ces deux herbicides (Tomlin, 1994 ; Walker et Jurado-Exposito, 1998), ce résultat reflète les différences importantes de leur caractère hydrophobe. Cette différence d'ordre de grandeur dans la rétention des deux herbicides est aussi en accord avec les observations *in situ* sur la rétention de ces deux molécules par le dispositif enherbé de La Jaillière (Souiller *et al.*, 2002).

Figure 3 - Profils des capacités d'adsorption (K_d) de l'isoproturon et du diflufénicanil dans les sols enherbés et cultivés des 3 sites
Figure 3 - Sorption coefficients (K_d) profiles of grassed and cropped soils at the 3 sites

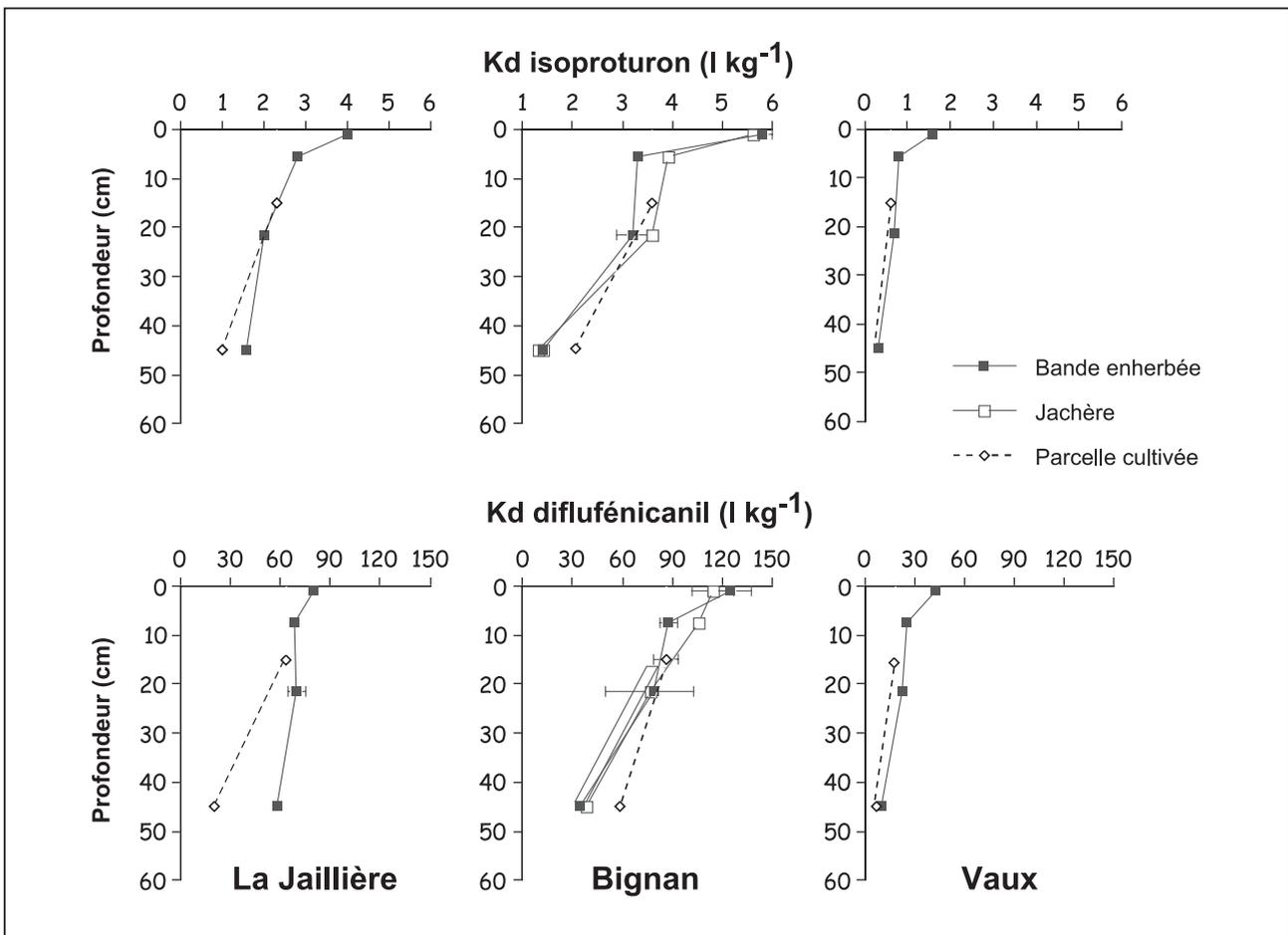
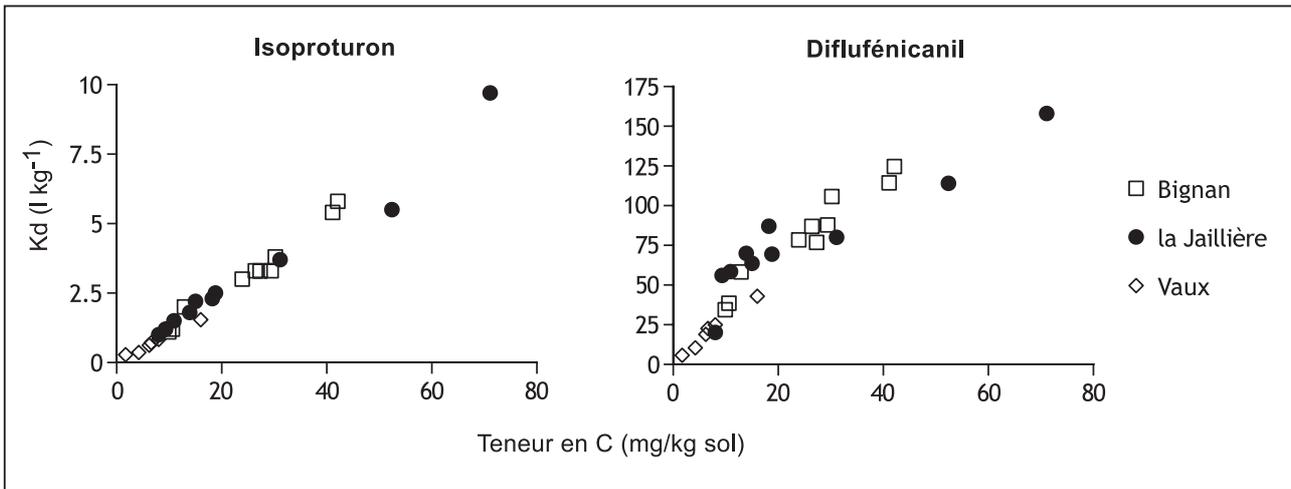


Tableau 4 - Coefficients d'adsorption de Freundlich (K_f et n) et coefficients de partage (K_d) et (K_{oc})**Table 4** - Sorption coefficients derived from Freundlich (K_f et n) and partition coefficients (K_d) et (K_{oc})

| | ISOPROTURON | | | | DIFLUFENICANIL | |
|-------------------|-------------|-------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| | K_f | n | K_d (l kg ⁻¹) | K_{oc} (l kg ⁻¹) | K_d (l kg ⁻¹) | K_{oc} (l kg ⁻¹) |
| La Jaillière | | | | | | |
| Parcelle cultivée | | | | | | |
| PC 0-30 | 1.5 ± 0.1 | 0.82 ± 0.03 | 2.3 ± 0.0 | 155 ± 3 | 63.6 ± 1 | 4442 ± 10 |
| PC 30-60 | 0.7 ± 0.0 | 0.80 ± 0.02 | 1.0 ± 0.0 | 141 ± 3 | 20.1 ± 1.0 | 2508 ± 130 |
| Bande enherbée | | | | | | |
| BE 0-2 | 2.9 ± 0.1 | 0.86 ± 0.02 | 4.0 ± 0.1 | 127 ± 2 | 77.2 ± 2.0 | 2041 ± 54 |
| BE 2-13 | 1.9 ± 0.1 | 0.84 ± 0.01 | 2.8 ± 0.0 | 147 ± 1 | 69.4 ± 2.2 | 3682 ± 116 |
| BE 13-30 | 1.2 ± 0.0 | 0.80 ± 0.02 | 2.0 ± 0.0 | 142 ± 1 | 69.9 ± 4.8 | 5027 ± 347 |
| BE 30-60 | 1.1 ± 0.0 | 0.82 ± 0.01 | 1.6 ± 0.0 | 150 ± 1 | 58.4 ± 2.6 | 5362 ± 236 |
| Bignan | | | | | | |
| Parcelle cultivée | | | | | | |
| PC 0-30 | 2.5 ± 0.1 | 0.85 ± 0.02 | 3.6 ± 0.0 | 135 ± 1 | 86.9 ± 7.0 | 3290 ± 265 |
| PC 30-60 | 1.3 ± 0.0 | 0.79 ± 0.01 | 2.1 ± 0.0 | 165 ± 1 | 58.2 ± 1.2 | 4509 ± 91 |
| Bande enherbée | | | | | | |
| BE 0-2 | 5.1 ± 0.3 | 0.94 ± 0.04 | 5.8 ± 0.2 | 137 ± 3 | 124.6 ± 13.2 | 2959 ± 313 |
| BE 2-13 | 2.5 ± 0.1 | 0.84 ± 0.02 | 3.3 ± 0.0 | 120 ± 1 | 87.8 ± 5.3 | 2986 ± 181 |
| BE 13-30 | 2.0 ± 0.4 | 0.78 ± 0.13 | 3.2 ± 0.3 | 133 ± 10 | 78.4 ± 3.5 | 3279 ± 148 |
| BE 30-60 | 0.7 ± 0.1 | 0.74 ± 0.11 | 1.4 ± 0.1 | 138 ± 8 | 34.4 ± 1.9 | 3473 ± 194 |
| Jachère | | | | | | |
| JA 0-2 | 4.2 ± 0.1 | 0.88 ± 0.01 | 5.6 ± 0.0 | 135 ± 1 | 114.3 ± 12.3 | 2780 ± 299 |
| JA 2-13 | 2.9 ± 0.1 | 0.87 ± 0.03 | 3.9 ± 0.1 | 128 ± 1 | 105.7 ± 3.8 | 3499 ± 125 |
| JA 13-30 | 2.6 ± 0.0 | 0.85 ± 0.01 | 3.6 ± 0.0 | 133 ± 1 | 76.8 ± 7.2 | 3568 ± 77 |
| JA 30-60 | 0.8 ± 0.0 | 0.80 ± 0.02 | 1.3 ± 0.0 | 122 ± 2 | 38.5 ± 2.1 | 3629 ± 193 |
| Vaux | | | | | | |
| Parcelle cultivée | | | | | | |
| PC 0-30 | 0.5 ± 0.0 | 0.91 ± 0.00 | 0.6 ± 0.0 | 94 ± 1 | 18.9 ± 0.5 | 3049 ± 85 |
| PC 30-60 | 0.2 ± 0.0 | 0.93 ± 0.03 | 0.2 ± 0.0 | 109 ± 5 | 5.7 ± 0.3 | 3360 ± 198 |
| Bande enherbée | | | | | | |
| BE 0-2 | 1.2 ± 0.0 | 0.88 ± 0.02 | 1.6 ± 0.0 | 98 ± 2 | 42.9 ± 3.2 | 2681 ± 197 |
| BE 2-13 | 0.6 ± 0.0 | 0.89 ± 0.01 | 0.8 ± 0.0 | 100 ± 1 | 24.9 ± 1.1 | 3123 ± 133 |
| BE 13-30 | 0.5 ± 0.0 | 0.90 ± 0.01 | 0.7 ± 0.0 | 100 ± 1 | 22.6 ± 0.9 | 3767 ± 143 |
| BE 30-60 | 0.2 ± 0.0 | 0.93 ± 0.03 | 0.3 ± 0.0 | 69 ± 3 | 10.4 ± 0.8 | 2482 ± 180 |

Figure 4 - Relation entre capacités d'adsorption de l'isoproturon et du diflufénicanil (K_d) et teneur en carbone organique pour l'ensemble des horizons de sols étudiés

Figure 4 - Relation between sorption coefficients of isoproturon and diflufenicanil (K_d) and soil organic carbon content for the set of soil horizons studied



Par ailleurs, on observe une similitude entre les profils de K_d du diflufénicanil et de l'isoproturon (figure 3). Pour les trois sites, la rétention des herbicides dans les horizons superficiels des sols enherbés est plus élevée que dans l'horizon travaillé des sols cultivés. Pour les sols enherbés, la rétention est maximale dans les premiers 2 cm et décroît avec la profondeur corrélativement avec une baisse de la teneur en C.O. dans le profil (figure 1). La diminution de la capacité d'adsorption est aussi observée dans le profil sous cultures mais de façon moins marquée (figure 3). Pour les horizons inférieurs (30-60 cm) les coefficients K_d sont généralement du même ordre de grandeur sous culture et enherbement.

La comparaison entre sites pour des échantillons prélevés à une même profondeur, montre des capacités d'adsorption plus élevées à Bignan qu'à La Jaillière pour les parcelles cultivées comme pour les dispositifs enherbés. Pour Vaux, les capacités d'adsorption sont plus faibles qu'à La Jaillière (figure 3). A Bignan, les profils de K_d sous les deux types d'enherbement suggèrent un comportement très similaire sous la jachère prairie et la bande enherbée. Sous la jachère, on peut toutefois noter des K_d légèrement plus élevés dans l'horizon à forte densité racinaire (2-13 cm), qui pourrait être lié à une teneur en C.O. un peu plus élevée (tableau 2).

L'abondance relative de la matière organique explique également les différences observées entre les 3 sites. Une forte corrélation est observée entre les différentes valeurs de K_f et K_d et la teneur en carbone organique des différents sols et horizons (figure 4). Afin de mieux décrire cette relation, les coefficients K_{oc} sont dérivés à partir de K_d :

$$K_{oc} = K_d / \text{teneur en C. Organique}$$

Ce coefficient rend compte de l'affinité d'une molécule pour la matière organique d'un sol. En première approximation, plus le K_{oc}

est grand, plus l'affinité de l'herbicide pour la matière organique du sol est élevée. Des différences significatives de K_{oc} sont observées entre les 3 sites pour l'isoproturon alors que pour le diflufénicanil, ces différences sont moins nettes (tableau 4). En particulier, les K_{oc} de l'isoproturon obtenus à Vaux (Calciisol) sont inférieurs à ceux observés à La Jaillière ou à Bignan (Brunisols). Ce résultat suggère des différences de comportement de rétention des herbicides sur les matières organiques présentes en milieu carbonaté et sur les matières organiques des Brunisols dans une ambiance légèrement acide. Dans une ambiance carbonatée et/ou calcique, la nature des sites d'adsorption de la matière organique est modifiée par les interactions avec l'ion Ca^{2+} en excès, et par la dissociation de certains groupements fonctionnels acides (carboxyles notamment). Ceci peut globalement diminuer le caractère hydrophobe de la matière organique et par conséquent diminuer la rétention de molécules neutres hydrophobes (isoproturon) ou très hydrophobes (diflufénicanil). Des modifications de conformation des macromolécules organiques et des associations organominérales en liaison avec le pH et la présence de cations peuvent aussi modifier l'accessibilité des sites d'adsorption (Piccolo *et al.* 1998)

La comparaison entre horizons superficiels et profonds fait apparaître des tendances différentes d'un site à l'autre. Sous cultures, l'augmentation des valeurs de K_{oc} avec la profondeur du sol, observée à Bignan et Vaux, pourrait être attribuée à l'influence croissante de la phase minérale (argiles) dans le processus de rétention en liaison avec la diminution de matière organique (Worrall *et al.*, 1996; Pantani *et al.*, 1997). Par contre, dans la situation équivalente sur le site de La Jaillière (parcelle cultivée) les K_{oc} (isoproturon et diflufénicanil) sont plus faibles en profondeur ce qui peut indiquer une plus forte affinité pour les matières organiques des horizons 0-

30 cm affectés par le labour et l'enfouissement de résidus de récolte. Dans le profil enherbé de La Jaillière, les K_{oc} de l'isoproturon et du diflufénicanil augmentent également avec la profondeur, de même pour le K_{oc} (diflufénicanil) à Bignan. Par contre à Vaux, les K_{oc} des horizons 30-60 cm sous bande enherbée sont inférieurs à ceux des horizons supérieurs. A Bignan, ceci est aussi observé pour l'isoproturon où les K_{oc} des horizons 0-2 cm sont plus élevés que les K_{oc} des horizons sous-jacents. Ce comportement différent peut traduire une plus forte affinité de l'isoproturon pour la matière organique des premiers centimètres des sols enherbés, riches en débris végétaux peu humifiés (Benoit *et al.*, 1999; Margoum *et al.*, 2001).

Désorption de l'isoproturon et du diflufénicanil

Le degré de réversibilité de la rétention des deux herbicides sur les échantillons de La Jaillière est très différent comme le montrent les isothermes de désorption obtenues pour l'isoproturon (figure 5) et le diflufénicanil (figure 6). Les quantités irréversiblement adsorbées Q_{irr} (tableau 5) permettent de comparer le caractère plus ou moins réversible de la rétention que traduit l'hysté-

resis entre les isothermes d'adsorption et de désorption. Rapportées aux quantités initiales adsorbées, les valeurs de Q_{irr} sont systématiquement plus élevées pour le diflufénicanil. Le caractère le plus irréversible est mesuré pour l'horizon 0-2 cm du sol enherbé avec 95 % du diflufénicanil irréversiblement adsorbé alors que dans le même horizon seulement 20 % de l'isoproturon est estimé comme non désorbable (tableau 5). Ceci reflète l'existence de mécanismes de rétention très différents entre ces deux molécules; la soustraction quasi totale du diflufénicanil à la désorption est à mettre en relation directe avec son caractère très hydrophobe et à la très faible solubilité dans l'eau de la molécule. Pour l'isoproturon comme pour le diflufénicanil, les valeurs de Q_{irr} sont plus élevées dans les horizons de surface et plus faibles en profondeur dans les profils enherbés et cultivés de La Jaillière (tableau 5).

L'effet du type de sol est seulement étudié pour l'isoproturon où des différences assez marquées apparaissent entre les trois sites. Inversement à ce qui est observé à La Jaillière, les Q_{irr} des horizons 30-60 cm à Vaux et Bignan représentent des proportions d'isoproturon non désorbable au moins égales, voire plus élevées que dans les horizons supérieurs. Pour le Calcisol de Vaux, le caractè-

Figure 5 - Isothermes d'adsorption et de désorption de l'isoproturon pour les sols de La Jaillière (Brunisol) et de Vaux (Calcisol)

Figure 5 - Sorption and desorption isotherms of isoproturon for the soils at La Jaillière and Vaux

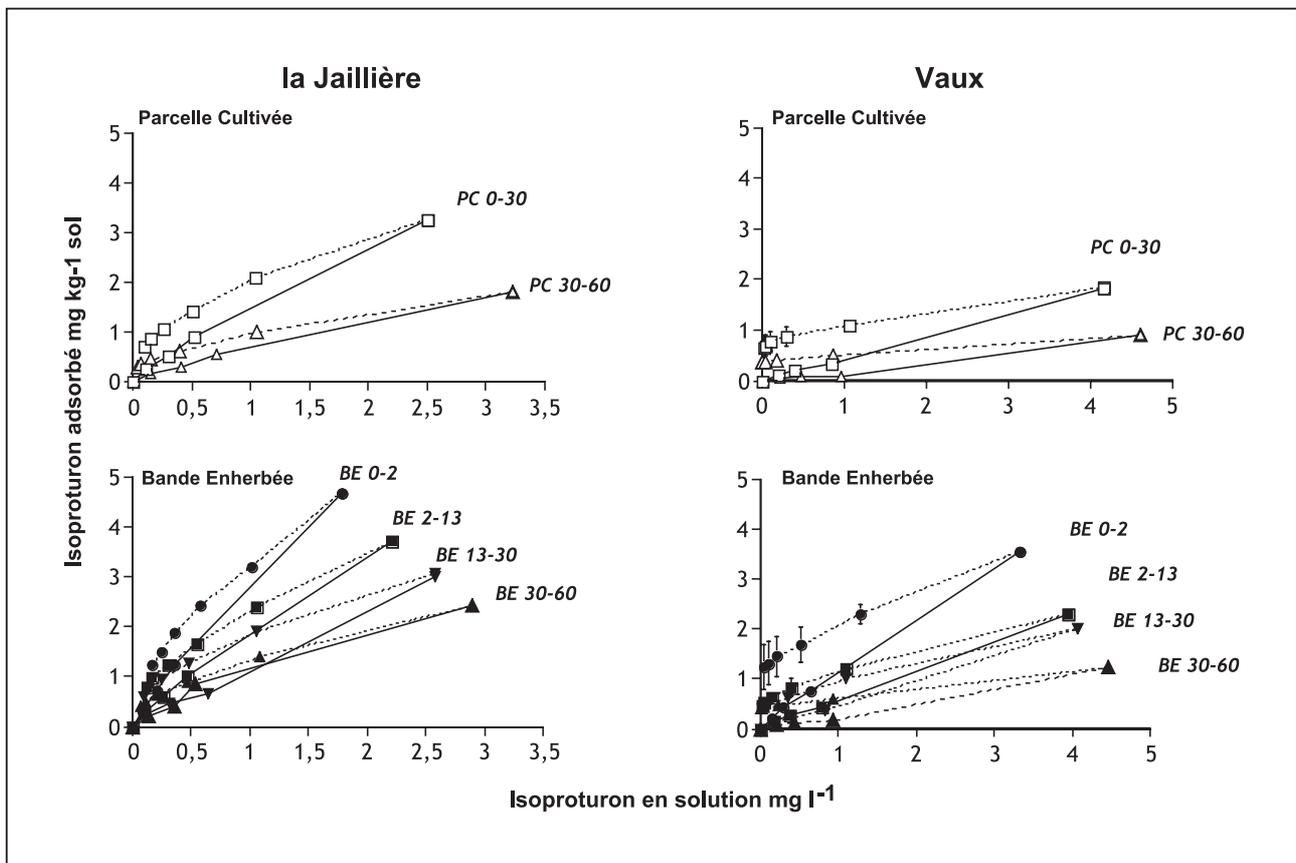


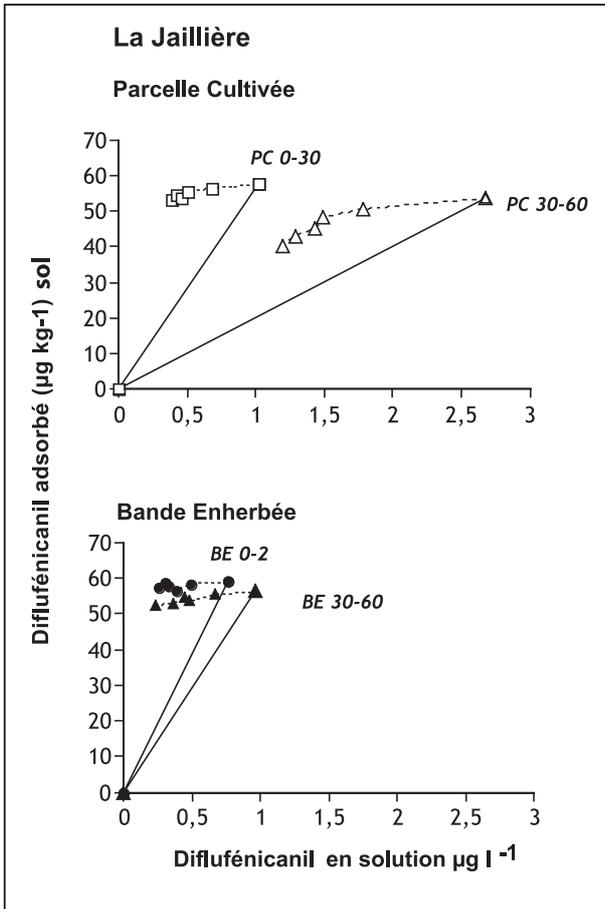
Tableau 5 - Quantités d'isoproturon et de diflufenicanil non désorbable exprimée en pourcentage de la quantité initialement adsorbée (Q_{irr})

Table 5 - Non desorbable amounts of isoproturon and diflufenicanil expressed in % of initial sorbed amount (Q_{irr})

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

Figure 6 - Isothermes d'adsorption et de désorption du diflufénicanil pour les sols de La Jaillière (Brunisol)

Figure 6 - Sorption and desorption isotherms of diflufenicanil for the soils at La Jaillière



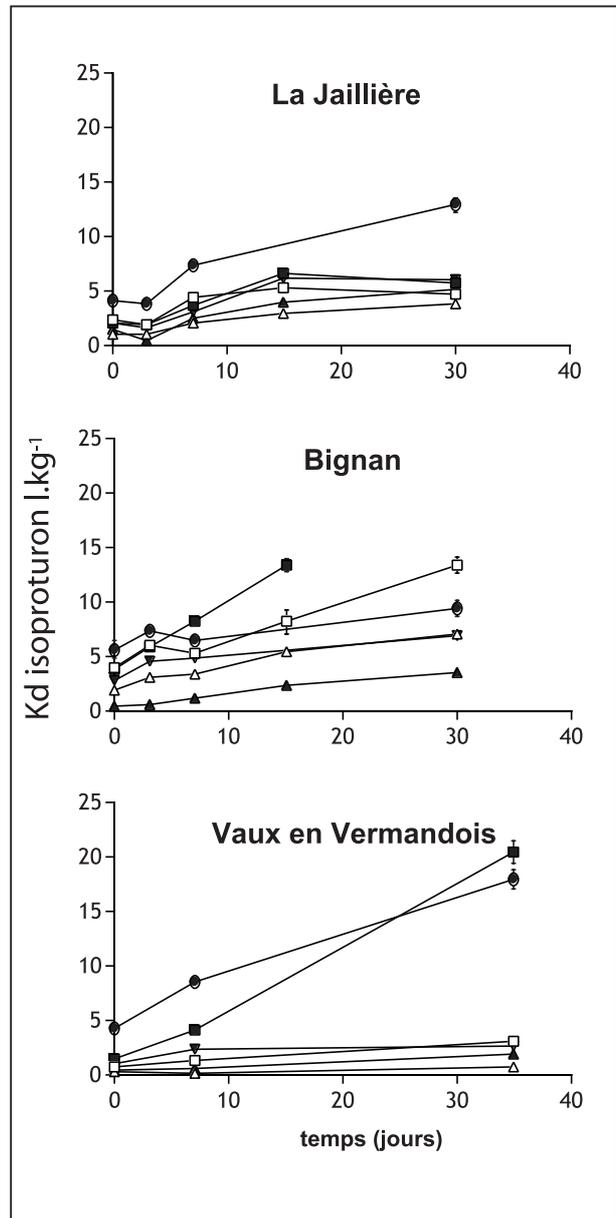
re irréversible est le plus marqué (jusqu'à 40 %) mais aussi le plus variable dans le profil (tableau 5).

Diminution de la disponibilité de l'isoproturon au cours du temps

Le coefficient de partage K_d (isoproturon) augmente au cours des incubations des différents sols et horizons (figure 7). Pour les trois sites, l'augmentation de la rétention est beaucoup plus nette pour les horizons de surface 0-2 et 2-13 cm des sols enherbés que dans les horizons 30-60 cm; l'augmentation la plus marquée étant observée dans l'horizon 2-13 cm du Calcisol de Vaux où le K_d passe de la valeur 1,4 l kg⁻¹ au temps 24 heures à 20,4 l kg⁻¹ à 35 jours. A La Jaillière, on retrouve des variations de K_d conformes à une étude antérieure portant sur l'isoproturon dans les horizons superficiels des bandes enherbées et de la parcelle cultivée (Benoit *et al.*, 1999). De telles variations de K_d ont été observées pour la molécule d'iso-

Figure 7 - Evolution des capacités d'adsorption de l'isoproturon (K_d) dans les sols cultivés (□ 0-30 cm; △ 30-60 cm) et enherbés (● 0-2 cm; ■ 2-13 cm; ▼ 13-30 cm; ▲ 30-60 cm) au cours du temps d'incubation

Figure 7 - Change in sorption coefficients of isoproturon (K_d) in cropped (□ 0-30 cm; △ 30-60 cm) and grassed soils (● 0-2 cm; ■ 2-13 cm; ▼ 13-30 cm; ▲ 30-60 cm) during soil incubation



proturon dans d'autres sols (Gaillardon et Sabar, 1994; Cox et Walker, 1999). L'augmentation des K_d estimés après extraction traduit une diminution de la disponibilité de l'herbicide au cours de son temps de séjour dans le sol. En ce sens, on note une convergence des résultats d'isothermes de désorption et d'extraction après incubation montrant une réduction de disponibilité des résidus plus marquée dans le Calcisol de Vaux que dans les deux Brunisols. L'augmentation apparente n'est pas uniquement due à une cinétique de rétention lente, en partie contrôlée par les processus de diffusion. Elle est aussi expliquée par la diminution des concentrations dans les extraits CaCl_2 suite à la dégradation préférentielle de l'herbicide en solution aqueuse (Cox et Walker, 1999). C'est en effet dans les horizons 0-2 et 2-13 cm des sols enherbés que la dégradation de l'isoproturon est la plus importante (Benoit *et al.*, 1999; Madrigal, 1999).

CONCLUSION

Au sein des dispositifs enherbés, la rétention est particulièrement importante dans les horizons superficiels et décroît avec la profondeur. L'implantation d'une prairie permanente entraîne un apport significatif de matières organiques constitué : d'une part de résidus végétaux - débris aériens ou racinaires - peu décomposés et très accessibles pour la rétention des pesticides au niveau de la litière et d'autre part d'exsudats racinaires favorisant la formation d'agrégats dans les 20 premiers centimètres du sol. Ce gradient naturel de différents états de matières organiques induit des différences de comportement dans la rétention et sa réversibilité. L'augmentation de la teneur en C.O. total est en grande partie responsable du comportement observé. Cependant les différences significatives de K_{oc} en surface sous bande enherbée entre les Brunisols et le Calcisol suggèrent que la qualité de la matière organique présente peut jouer également un rôle important.

Concernant la disponibilité des herbicides retenus, les résultats de désorption montrent que l'isoproturon retenu par les horizons des sols enherbés est plus disponible donc plus mobile par rapport au diflufenicanil. Les différences de quantités irréversiblement adsorbées et l'évolution des K_d au cours des incubations suggèrent un effet de la nature des matières organiques liée d'une part au type de sol, d'autre part à l'influence de l'enherbement dans les horizons 0-30 cm. L'effet de l'enherbement le plus marqué est observé au niveau des horizons 0-2 cm correspondants aux mats racinaires et litières enrichis en débris organiques. Ceci est observé quel que soit l'âge d'implantation des dispositifs et pour les trois situations pédo-logiques étudiées. Enfin, le mode de conduite des surfaces enherbées tel que nous l'avons abordé ici sur un des sites, entretien minimum sur une jachère ou fauches plus fréquentes sur bandes expérimentales, ne semble pas influencer significativement les propriétés de rétention des herbicides.

La confrontation de ces résultats avec des études menées sur ces mêmes sites (Réal, 1998) montre que les herbicides ont un poten-

tiel de rétention accru dans les horizons de surface des sols enherbés. Ce potentiel de rétention est beaucoup plus fort pour le diflufenicanil que pour l'isoproturon. Ceci rejoint les résultats de simulation de ruissellement montrant une plus forte rétention du diflufenicanil lors de la circulation de l'eau à travers les dispositifs enherbés (Souiller *et al.*, 2002). L'infiltration jouant un rôle prépondérant dans le fonctionnement de ce type de dispositif (Souiller *et al.*, 2002), il reste à démontrer qu'une rétention efficace est possible dans les conditions où l'eau s'infiltré. L'efficacité de la rétention dépendra en premier lieu des vitesses de transfert à travers les sols enherbés et en particulier du temps de contact avec les horizons superficiels.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été financé par le programme GESSOL du Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement.

BIBLIOGRAPHIE

- Baker J.L., Mickelson S.K., Hatfield J.L., Fawcett R.S., Hoffman D.W., Franti T.G., Peter C.J., Tierney D.P., 1995 - Reducing herbicide runoff: role of best management practices. British Crop Prot. Conf. - Weeds - BCPC Publications, Farnham, 479-487.
- Barriuso E., Andreux F., Schiavon M., Portal J.-M., 1991 - Interêts et limitations des méthodes de séparation des micropolluants organiques des sols. *Science du Sol*, 29, 301-320.
- Benoit P., Barriuso E., Vidon P., Réal B., 1999 - Isoproturon sorption and degradation in a soil from grassed buffer strip. *J. Env. Qual.*, 28, 121-129.
- Benoit P., Barriuso E., Vidon P., Réal B., 2000 - Isoproturon movement and dissipation in undisturbed soil cores from a grassed buffer strip. *Agronomie*, 20, 297-307.
- Cox L., Walker, A., 1999 - Studies of time-dependent sorption of linuron and isoproturon in soils. *Chemosphere*, 38, 2707-2718.
- Gaillardon P., Sabar M., 1994 - Changes in the concentration of isoproturon and its degradation products in soil and soil solution during incubation at two temperatures. *Weed Res.*, 34, 243-250.
- Gaillardon P., Durr J.C., 1995 - Influence of soil moisture on short-term adsorption of diuron and isoproturon by soil. *Pesticide Sci.*, 45, 297-303.
- Greacen E.L., 1958 - The soil structure profile under pasture. *Aust. J. Agric. Res.*, 9, 129-137.
- Gril J.J., Badel E., Patty L., Dutertre A., Mocquet M., 1996 - Caractérisation et dimensionnement des dispositifs enherbés - Mise au point d'une méthode d'évaluation : La simulation de ruissellement avec utilisation d'un traceur coloré. Cemagref - ITCF, 24 p + annexes.
- Gril J.J. *et al.*, 1997 - Produits phytosanitaires et dispositifs enherbés. Etat des connaissances et propositions de mise en œuvre. CORPEN, Groupe "Dispositifs Enherbés", 88 pp.
- Haynes, R.J., Francis, G.S., 1993 - Changes in microbial biomass C, soil carbohydrate composition and aggregate stability induced by growth of selected crop and forage species under field conditions. *J. Soil Sci.*, 44, 665-675.
- Jamet P., Thoisy J.-C., Laredo C., 1985 - Etude et modélisation de la cinétique d'adsorption des pesticides dans le sol. *In*: Comportement et effets secondaires des pesticides dans le sol. Ed. INRA, les Colloques de l'INRA, 31, 135-146.
- Jastrow, J.D., Miller, R.M., Lussenhop, J. 1998 - Contributions of interacting bio-

- logical mechanisms to soil aggregate stabilization in restored prairie. *Sol Biol. Biochem.* 30, 7, 905-916
- Lecomte V., 1999 - Transfert de produits phytosanitaires par le ruissellement et l'érosion de la parcelle au bassin versant. Processus, déterminisme et modélisation spatiale. Thèse de Doctorat de l'ENGREF. 212 p.
- Lennartz B., Louchart X., Voltz M., Andrieux P., 1997 - Diuron and simazine losses to runoff water in mediterranean vineyards as related to agricultural practices. *J. of Env. Qual.*, 26, 1493-1502.
- Louchart X., Voltz M., Andrieux P., Moussa R. 2001 - Herbicide transport to surface waters at field and watershed scales in a Mediterranean vineyard area. *J. Env. Qual.*, 30, 982-991.
- Madrigal I., 1999 - Potentialités de stockage et d'épuration des pesticides par différentes zones tampon : caractérisation de la rétention et de la dégradation de l'isoproturon. Mémoire de DEA. 40p. + annexes.
- Margoum C., Gouy V., Madrigal I., Benoit P., Smith J., Johnson A., Williams R.J. 2001 - Sorption properties of isoproturon and diflufenicanil on ditch bed sediments and organic matter rich materials from ditches, grassed strip and forest soils. Symposium Pesticide Behaviour in Soils and Water - British Crop Prot. Conf. - Weeds - BCPC Publications, à paraître.
- Mersie W., Seybold C.A., Mc Namee C., Huang, J., 1999a - Effectiveness of switch grass filter strips in removing dissolved atrazine and metolachlor from runoff. *J. Env. Qual.*, 28, 816-821.
- Mersie W., Seybold C.A., Tsegaye T. 1999b - Movement, adsorption and mineralization of atrazine in two soils with and without switchgrass (*Panicum virgatum*) roots. *Eur. J. Soil Sci.*, 50, 343-349.
- Mudd P.J., Hance R.J., Wright S.J.L., 1983 - The persistence and metabolism of isoproturon in soil, *Weed Res.*, 23, 239-246.
- Nicholls, P.H., Evans A.A., Bromilow R.H., Howse K.R., Harris G.L., Rose S.C., Pepper P.J., Mason D.S. 1993 - Persistence and leaching of isoproturon and mecoprop in the Brimstone farm plots. p. 849-854. British Crop Protection Conference - Weeds. BCPC Publications, Farnham.
- Patty L., 1997 - Limitation du transfert par ruissellement vers les eaux superficielles de deux herbicides (isoproturon et diflufenicanil). Méthodologie analytique et étude de l'efficacité des bandes enherbées. Thèse de Doctorat de l'Université Joseph-Fourier Grenoble. 217 pp.
- Patty L., Réal B., Gril J.J., 1997 - The use of grassed buffer strips to remove pesticides, nitrate and soluble phosphorus compounds from runoff water. *Pesticide Sci.*, 49, 243-251.
- Pantani O. L., Dousset S., Schiavon, M., Fusi, P. 1997 - Adsorption of isoproturon on homoionic clays. *Chemosphere*, 35, 2619-2626.
- Perrin-Ganier C., Schiavon M., Portal J.M., Babut M., 1995 - Dégradation de l'isoproturon et disponibilité de ses résidus dans le sol, *Weed Res.*, 35, 257-263.
- Piccolo, A, Conte, P., Scheunert, I., Paci, M. 1998 - Atrazine interactions with soil humic substances of different molecular structure. *J. Env. Qual.*, 27, 1324-1333.
- Réal B., Patty L., Masson E., 1997 - Bandes enherbées : Un frein au ruissellement des produits phytos. *Perspectives Agricoles*, 221, 40-43.
- Réal B., 1998 - Etude de l'efficacité des dispositifs enherbés. ITCF-Agence de l'EAU. Campagnes 1993-94, 1994-95, 1995-96. Septembre 1998.
- Schiavon M., Barriuso E., Portal J.M., Andreux F., Bastide J., Coste C., Millet A. - 1990 - Etude du devenir de deux substances organiques utilisées dans les sols, l'une massivement (l'atrazine) et l'autre à l'état trace (le metsulfuron-méthyl), à l'aide de molécules marquées au ¹⁴C. Rapport SRETIE/MERE n°7219, 75 p.
- Souiller C., Coquet Y., Pot V., Benoit P., Réal B., Margoum C., Laillet B., Labat C., Vachier P., Dutertre A., 2001 - Dissipation des produits phytosanitaires à travers un dispositif enherbé : mise en évidence des processus mis en jeu par simulation de ruissellement et infiltrométrie. (Capacités de stockage et d'épuration des sols de dispositifs enherbés vis-à-vis des produits phytosanitaires. Partie. 1). Soumis à Etude et Gestion des Sols
- Schmitt T.J., Dosskey, M.G., Hoagland, K.D., 1999 - Filter strip performance and processes for different vegetation, widths, and contaminants. *J. Env. Qual.*, 28, 1479-1489.
- Tisdall J.M., Oades J.M., 1979 - Stabilization of soil aggregates by the root system of rye-grass, *Aust. J. Soil. Res.*, 17, 429-441.
- Tomlin C., 1994 - The Pesticide Manual (Incorporating The Agrochemicals Handbook). Tenth edition. Crop Protection Publications.
- Walker A. Jurado-Exposito, M., 1998 - Adsorption of isoproturon, diuron and metsulfuron-methyl in two soils at high soil:solution ratios, *Weed Res.*, 38, 229-238.
- Worrall F., Parker A., Rae J.E., Johnson A.C., 1996. - Equilibrium adsorption of isoproturon on soil and pure clays. *Eur. J. Soil Sci.*, 47, 265-272.