



mai 2008

Surdyk N., Dubus I.G., Crouzet C., Gautier A., Flehoc C & Nolan B.T.





Estimation de la mobilité dans les sols de molécules ioniques à caractère acide faible : application à l'évaluation des risques environnementaux dans le cadre de l'homologation de produits phytosanitaires

Rapport final

BRGM/RP -56702-FR Mai 2008

Surdyk N., Dubus I.G., Crouzet C., Gautier A., Flehoc C & Nolan B.T

Vérificateur :

Nom : Baran Nicole

Date :

Signature :

Original Signé

Approbateur :

Nom : Pennequin Didier

Date :

Signature :

Original Signé

Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2000.



Remerciements

Les auteurs de ce rapport tiennent à remercier la Structure Scientifique Mixte INRA-DGAL pour le financement de la présente étude.

Les auteurs souhaitent également adresser leurs remerciements aux personnes qui ont accepté de fournir les échantillons de sols qui ont été utilisés dans la phase de screening du présent projet, à savoir: Patrick Andrieux (INRA Montpellier), Nicole Baran (BRGM), Enrique Barriuso (INRA Grignon), Thierry Becquer (IRD Brasilia), Pierre Benoît (INRA Grignon), Richard Cherrier (Chambre d'Agriculture de Lorraine), Alain Dutertre (Arvalis-Institut du Végétal), Frédéric Feder (CIRAD La Réunion), Mélanie Kah (University of York), Jérôme Labreuche (Arvalis-Institut du Végétal), Benoît Réal (Arvalis-Institut du Végétal), Marc Voltz (INRA Montpellier).

Les auteurs remercient enfin l'INRA d'Arras pour son travail de préparation et de caractérisation des sols ainsi que Nicolas Saby (unité Infosol de l'INRA Orléans) pour les extractions effectuées sur la Base de Données des Analyses de Terre.

Mots clés : pesticide, ionique, acide faible, adsorption, pH, sol, compétition, modélisation.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

Surdyk N., Dubus I.G., Crouzet C., Gautier A., Flehoc C & Nolan B.T., (2008). Estimation de la mobilité dans les sols de molécules ioniques à caractère acide faible : application à l'évaluation des risques environnementaux dans le cadre de l'homologation de produits phytosanitaires. Rapport final du projet BRGM PDR04EAU19, mai 2008, 111 pages. 69 illustrations.

Toute personne souhaitant des informations complémentaires sur le projet est invitée à contacter le chef de projet, Dr Igor Dubus (i.dubus@brgm.fr)

© BRGM, 2008, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

Les procédures d'évaluation de risque déployées dans le cadre de l'homologation des pesticides se basent de manière classique sur le postulat que la rétention des substances est principalement gouvernée par la richesse des sols en matière organique et en argile et que les influences des autres propriétés des sols sont négligeables. Bien que ces hypothèses soient validées dans le cas de molécules non ionisables, elles sont discutables pour les molécules ionisées dont la rétention dans les sols peut être régie par des mécanismes propres. Les travaux menés dans le cadre du présent projet avaient pour objectif principal de préciser les modalités de rétention dans les sols des molécules à caractère acide faible, molécules qui sont communément retrouvées dans les ressources en eau, et d'évaluer les conséquences sur les procédures d'homologation.

Des expériences classiques en batch ont été mises en place pour établir les caractéristiques d'adsorption de 10 pesticides sur 51 sols. La rétention s'est révélée particulièrement variable selon les combinaisons étudiées mais relativement faible d'un point de vue général. Une analyse statistique des données obtenues a permis d'établir une typologie des pesticides selon leurs caractéristiques de rétention, 7 molécules présentant des comportements relativement similaires (dichlorprop. 2.4-D. 2.4.5-T. dicamba, MCPA, mecoprop-P et metsulfuron-methyl). La mise en relation statistique des données de rétention et de propriétés des sols a permis de mettre en évidence l'influence conjointe de la matière organique et des conditions de pH. La forte influence du pH sur la rétention a été étudiée de manière spécifique en modifiant le pH de suspensions de sol artificiellement. Les résultats montrent qu'il existe une forte décroissance de la rétention des acides faibles avec l'augmentation de pH et que la rétention de ces produits peut être considérée comme quasi nulle pour des pH supérieurs à 7. Une étude de la distribution cantonale des pH métropolitains suggère qu'environ 50% des sols agricoles français ont des horizons de surface présentant un pH supérieur à cette valeur. Des expériences visant à étudier la possible compétition de pesticides ioniques entre-eux pour des sites d'adsorption ont été effectuées mais les résultats obtenus ne permettent pas de mettre en évidence de manière univoque un tel effet.

Des travaux de modélisation à l'aide des modèles de transfert MACRO et PRZM ont été effectués en s'appuyant sur les résultats des expérimentations et sur des statistiques de distribution des taux de matière organique et de pH pour les départements métropolitains. Ces travaux ont démontré que les procédures d'homologation du risque typiquement utilisées au niveau européen sont susceptibles de sous-estimer le risque de contamination des eaux par les pesticides présentant un groupement acide faible. Par ailleurs, il apparaît que les conditions de pH utilisées dans ces approches reflètent de manière imparfaite les conditions françaises qui se singularisent par des pH élevés que se soit naturellement (sols sur craie, calcaire) ou artificiellement (du fait des activités de chaulage récurrente). Bien qu'une équation permettant de prédire la rétention en fonction du taux de carbone organique, du pH et d'une propriété de conformation de la molécule pesticide ait été développée, son utilisation dans le cadre de l'homologation apparaît comme prématurée.

L'ensemble des travaux menés démontre la nécessité de mettre en place des procédures d'évaluation spécifiques pour les produits ioniques. Ces procédures spécifiques pourront inclure : i) des recommandations sur la sélection des sols dédiés aux études de rétention, notamment en termes de taux de matière organique et de pH, afin de s'assurer que les sols retenus soient représentatifs des conditions françaises et notamment des situations combinant faible taux de matière organique et pH élevé ; ii) des recommandations de prise en compte explicite des effets pH dans les prédictions de transfert issues des modèles de devenir environnemental.

Compte-tenu de la détection de produits de type acides faibles dans les eaux et des résultats des présentes recherches, il est recommandé que l'ionicité des molécules et les influences pédologiques associées soient prises en compte dans la définition de scénarios nationaux pour le transfert des pesticides vers les eaux superficielles et souterraines.

Sommaire

In	troduction	15
1.	Données bibliographiques	16
	 1.1. Adsorption des pesticides ioniques dans les sols 1.1.1. Ionisation des pesticides 1.1.2. Mécanisme d'adsorption des pesticides 1.1.3. Effet du pH sur l'adsorption des pesticides ioniques 	16 16 17 20
	 1.2. Modélisation de l'adsorption des pesticides ioniques dans le sol 1.2.1. Modèles de mise en relation statistique des propriétés de rétention et de propriétés des sols 1.2.2. Modèles décrivant l'adsorption par individualisation des propriétés de rétention des formes neutre et ionisée	22 es 22 23 23
2.	Etude des relations entre rétention et propriétés des sols	. 26
	 2.1. Sélection des sols et des molécules	26 26 28 30 36
	 2.2. Correlation entre Retention et propriétés des sols 2.2.1. Détermination de l'adsorption des sols vis-à-vis des pesticides 2.2.2. Résultats des expériences d'adsorption 2.2.3. Examen des relations entre rétention et propriétés des sols 	37 37 38 39
	2.3. Corrrélation entre l'adsortion des pesticides	45
3.	Etude de l'influence spécifique du pH sur la retention	49
	3.1. Sélection des sols et des molécules	49
	3.2. Influence du pH sur la rétention	52
	3.3. Synthèse	54

4. Etude des phénomènes de compétition entre les pesticides ioniques dans sols							
	4.1. Compétitions étudiées	57					
	 4.2. Influence des phénomènes de compétition	58 59 61 63					
	4.3. Discussion	37					
5.	Modélisation de l'adsorption des molécules acides faibles dans les sols	66					
	5.1. Modèle de regression curvilinéaire basé sur les propriétés des sols	66					
	5.2. Modèle de regression linéaire basé sur les caractéristiques des pesticides	66					
	 5.3. Modèles de regression curvilinéaire basés sur une combinaison de propriétés des sols et des pesticides	71 71 75					
	5.4. Développement d'un modèle non basé sur une approche de type regression lineaire	76					
	5.5. Synthèse	77					
6.	Impact de la prise en compte du caractère ionique des pesticides sur le potentiel de lixiviation	78					
	 6.1. Influence de la prise en compte des effets pH sur la prédiction de la lixiviation pour la France 6.1.1. Simulation du transfert de 2,4-D dans le sol 6.1.2. Simulation du transfert du MSM et du dicamba dans les sols 	78 31 33					
	6.2. Influence de la prise en compte des effets pH sur la prédiction de la lixiviation par les scénario FOCUS	34					
7.	Discussion et perspectives	39					
	7.1. Principaux enseignements des expérimentations au laboratoire	39					
	7.2. Principaux enseignements des travaux de modelisation	39					

7.3. Implication des travaux menés sur les procedures d'evaluation de risque utilisées en homologation des susbtances actives	91
8. Bibliographie	92
Annexe 1 - Sols retenus pour les études de screening	97
Annexe 2 - Propriétés des sols	98
Annexe 3 - Matrice de corrélation (Pearson) entre les caractéristiques des sols	102
Annexe 4 - Sélection de propriétés physico-chimiques des 10 substances actives étudiées	103
Annexe 5 - Caractéristique de sorption des 10 pesticides sur les 51 sols étudiés	104
Annexe 6 - Résultats des expériences de compétitions sur le sol	105
Annexe 7 - Exemple de descripteurs moléculaires utilisés dans les études de corrélation avec la rétention	108

Liste des illustrations

16
17
21
22
25
27
27
28
31
32
33
34
35
36
40
41
43
44

Illustration 19 : Matrice de corrélation (Pearson) entre les Kd des différentes molécules testées sur les sols européens (ACB = Acide benzoïque, ACS=Acide salicylique, MSM= Metsulfuron-methyl)
Illustration 20 : Représentation graphique de la contribution des variables aux deux premiers axes de l'ACP des relations entre les molécules
Illustration 21 : Projection des molécules dans les deux premiers axes d'une ACP en utilisant les sols comme variables
Illustration 22 : Kd du dichlorprop en fonction du pHeau. Le graphique est tiré des résultats des expériences de screening. Les cercles rouges indiquent les sols selectionnés pour les expériences sur le pH
Illustration 23 : Comparaison des analyses de sols des sites sélectionnés sur un échelle logarithmique. Les propriétés de sols sont comparés a des Kd
Illustration 24: Présentation de la méthode de mesure de l'adsorption de pesticide "en batch" par scintigraphie
Illustration 25 : Influence du pH sur le coefficient d'adsorption du dicamba, du MSM et du 2,4-D sur le sol de la Jaillière52
Illustration 26 : Influence du pH sur le coefficient d'adsorption du dicamba, du MSM et du 2,4-D sur le sol de Kerlavic
Illustration 27 : Influence du pH sur le coefficient d'adsorption du dicamba, du MSM et du 2,4-D sur le sol de Vias
Illustration 28 : Influence du pH sur le coefficient d'adsorption du dicamba, du MSM et du 2,4-D sur le sol de Brévilles54
Illustration 29 : Courbe de l'évolution de l'adsorption de certains acides faibles en fonction du pH. Le coefficient d'adsorption augmente plus fortement à partir de pH 4-6
Illustration 30 : Courbe de l'évolution de l'adsorption de certains acides faibles en fonction du pH. Après un seuil, l'adsorption diminue malgré la diminution de pH
Illustration 31 : liste des expériences mises en place lors de l'étude de la compétition entre les matières actives
Illustration 32 : Variations des coefficients de sorption des molécules de 2,4-D et de MSM en compétition sur le sol de Kerlavic
Illustration 33 : Variations des écarts des coefficients de sorption des molécules de 2,4- D et de MSM en compétition par rapport aux valeurs initiales sur le sol de Kerlavic
Illustration 34 : Variations des écarts des coefficients de sorption des molécules de 2,4- D et de MSM en compétition par rapport aux valeurs initiales sur le sol de Kerlavic
Illustration 35 : Variations des écarts des coefficients de sorption des molécules de 2,4- D et de MSM en compétition par rapport aux valeurs initiales sur le sol de Brévilles60
Illustration 36 : Variations des écarts des coefficients de sorption des molécules de 2,4- D et de MSM en compétition par rapport aux valeurs initiales sur le sol de Feucherolles61
Illustration 37 : Variations des écarts des coefficients de sorption des molécules de MSM et du glyphosate en compétition par rapport aux valeurs initiales sur le sol de Kerlavic

Illustration 38 : Variations des écarts des coefficients de sorption des molécules de MSM et du glyphosate en compétition par rapport aux valeurs initiales sur le sol de Brévilles.	62
Illustration 39 : Variations des écarts des coefficients de sorption des molécules des MSM et du glyphosate en compétition par rapport aux valeurs initiales sur le sol de Feucherolles.	63
Illustration 40 : Variations des écarts des coefficients de sorption des molécules de 2,4- D et du glyphosate en compétition par rapport aux valeurs initiales sur le sol de Kerlavic	64
Illustration 41 : Variations des écarts des coefficients de sorption des molécule de 2,4-D et du glyphosate en compétition par rapport aux valeurs initiales sur le sol de Brévilles	64
Illustration 42 : Variations des écarts des coefficients de sorption des molécule de 2,4-D et du glyphosate en compétition par rapport aux valeurs initiales sur le sol de Feucherolles	65
Illustration 43 : Variations des écarts des coefficients de sorption du 2,4-D et d'une solution de phosphate en compétition par rapport aux valeurs initiales sur le sol de Feucherolles.	66
Illustration 44 : Variations des écarts des coefficients de sorption du MSM et d'une solution de phosphate en compétition par rapport aux valeurs initiales sur le sol de Feucherolles.	66
Illustration 45 :Variations des écarts des coefficients de sorption du glyphosate et d'une solution de phosphate en compétition par rapport aux valeurs initiales sur le sol de Feucherolles	66
Illustration 46 : Propriétés du sol prises en compte lors de la mise au point du modèle linéaire.	68
Illustration 47 : Coefficient du modèle log-linéaire pour l'ensemble des molécules étudiées	69
Illustration 48 : Partie du tableau décrivant les coefficients de corrélation de Spearman entre les caractéristiques des pesticides et les logarithmes des coefficients de sorption. Seules les dix plus fortes corrélations sont présentées	70
Illustration 49 : Coefficient du modèle log-linéaire pour la relation entre Kd et caractéristiques des pesticides.	71
Illustration 50 : confrontation des Kd mesurés et des Kd calculés par le modèle de régression linéaire contenant des variables des sols et des variables des pesticides	72
Illustration 51 : Application du modèle à des données tirées de Dubus et al. (2001). Comparaison des ln Kd mesurés et des ln Kd prédits	72
Illustration 52 : Confrontation des In Kd mesurés et des In Kd prédits par le modèle de régression linéaire en utilisant des données de la littérature	73
Illustration 53 : Confrontation des Kd mesurés et des Kd prédits par le modèle de régression linéaire en utilisant les données de Dubus et al. 2001.	74
Illustration 54 : Tableau des valeurs de coef1 et des r ² des modèles basés sur une fonction puissance en fonction des molècules étudiées	76
Illustration 55 : Confrontation des Kd mesurés et des Kd prédits par le modèle de régression linéaire utilisant des données de la littérature	77

Illustration 56 : tableau récapitulatif des principales propriétés des sols utilisés dans la modélisation7	78
Illustration 57 : Les quatre grandes zones climatiques FOOTPRINT7	79
Illustration 58 : Taux de carbone organique départemental	80
Illustration 59 : pH moyen départementaux	80
Illustration 60 : Concentration moyenne de 2,4-D à 1 m de profondeur pour un sol sableux. A gauche, le Kd a été calculé à partir du K_{oc} seulement. A droite, le pH et la conformation de la molécule ont aussi été pris en compte dans le calcul du Kd	81
Illustration 61 : Concentration moyenne de 2,4-D à 1 m de profondeur pour un sol sableux. A gauche, le Kd a été calculé à partir du K_{oc} seulement. A droite, le pH et la conformation de la molécule ont aussi été pris en compte dans le calcul du Kd	82
Illustration 62 : Concentration moyenne de MSM à 1 m de profondeur pour un sol sableux. A gauche, le Kd a été calculé à partir du K_{oc} seulement. A droite, le pH et la conformation de la molécule ont auss été pris en compte dans le calcul du Kd	83
Illustration 63 : Concentration moyenne de dicamba à 1 m de profondeur pour un sol sableux. A gauche, le Kd a été calculé à partir du K_{oc} seulement. A droite, le pH et la conformation de la molécule ont aussi été pris en compte dans le calcul du Kd	83
Illustration 64 : Ensemble de Kd calculés grâce à l'équation 9 pour les demi-unités de pH entre pH 5 et pH 9 pour les couples sol/pesticide définis	84
Illustration 65 : Variation du 80 ^{ème} centile de la concentration en 2,4-D simulée par PRZM à 1 m de profondeur pour trois scénarios FOCUS	85
Illustration 66 : Variation du 80 ^{ème} centile de la concentration en dichlorprop simulée par PRZM à 1 m de profondeur pour trois scénarios FOCUS	85
Illustration 67 : Variation du 80 ^{ème} centile de la concentration en metsulfuron-methyl simulée par PRZM à 1 m de profondeur pour trois scénarios FOCUS	86
Illustration 68 : Distribution cumulée des pH cantonaux français (source : BDAT) avec indication des pH des scénarios FOCUS.	87
Illustration 69 : Cartes présentant les départements dont les pH médians sont inférieurs aux pH des 9 scénarios FOCUS. Les zones en noir indiquent les départements dont la moyenne des pH médians sont supérieurs aux pH des 9 scénarios FOCUS	88

Introduction

Les démarches d'évaluation du risque environnemental des pesticides, en particulier celles liées à l'estimation de leur mobilité dans les sols, ont été établies sur la base du comportement des molécules neutres non ionisées. Ces procédures d'évaluation sont appliquées par défaut aux pesticides et métabolites ioniques dans le cadre de l'homologation, bien que de nombreuses études aient démontré que les principaux facteurs régulant leur devenir dans l'environnement soient spécifiques et différents de ceux régulant le devenir des molécules non chargées.

Ce projet de recherche "Pesticides Ioniques" dont le financement était assuré par la Structure Scientifique Mixte INRA-DGAL visait à : i) améliorer les connaissances portant sur le devenir environnemental des pesticides comportant des fonctions acides faibles, ii) étudier l'influence de la prise en compte du caractère acide des pesticides sur les résultats des modélisation typiquement entreprises dans le cadre de l'homologation, et, iii) d'estimer si, une démarche spécifique d'évaluation du risque dans le cadre de l'homologation est nécessaire pour ces produits.

Le premier chapitre du présent rapport apporte des éléments bibliographiques sur les mécanismes d'adsorptions des pesticides ioniques et sur les travaux de modélisation de l'adsorption de ces pesticides dans les sols. Le chapitre 2 présente les procédures de sélection des sols et des molécules utilisées dans ce travail ainsi que les résultats obtenus dans la phase dite de "screening" où l'adsorption de 10 pesticides acides dans 51 sols a été étudiée. Outre leur intérêt intrinsèque, les résultats présentés ont permis de sélectionner des sols et des molécules qui ont été utilisés dans les phases expérimentales suivantes du projet, à savoir l'étude de l'influence des variations de pH sur la rétention (Chapitre 3) et l'étude des phénomènes de compétition entre pesticides ioniques (Chapitre 4). Le cinquième chapitre présente des études de modélisation visant à étudier l'influence de la prise en compte du pH sur la rétention et la mobilité des produits associé. Enfin, le chapitre 6 apporte quelques pistes d'évolution des procédures d'homologation qui permettrait de mieux prendre en compte le risque environnemental présenté par les pesticides à caractère acide faible.

1. Données bibliographiques¹

1.1. ADSORPTION DES PESTICIDES IONIQUES DANS LES SOLS

1.1.1. Ionisation des pesticides

Un pesticide ionique est un pesticide susceptible d'échanger des protons (H+). Les pesticides acides (-COOH) sont capables de libérer des protons (-COO-+ H+) lorsque le pH augmente (Illustration 1). La plupart des pesticides ioniques sont des acides faibles, ils libèrent une proportion croissante de protons en fonction du pH. La constante de dissociation propre à la molécule (pKa) est le pH pour lequel une fonction acide a libéré 50% de ses protons. La matière active chargée neutre sera majoritaire (plus de 50% de la matière active sous cette forme (-COOH) si le pH du sol est inférieur au pKa de la molécule. A l'inverse, si le pH du sol est supérieur au pKa de la molécule alors la forme négative (-COO⁻) sera majoritaire (Illustration 1). Dans le cas particulier où le pH de sol est égal au pKa de la molécule, les deux formes (chargée et neutre) sont en quantité égale (Stumm & Morgan, 1996).



Illustration 1 : Evolution des formes d'une molécule présentant une fonction carboxylique. La courbe d'évolution de la forme neutre est représentée en trait plein tandis que celle pour la forme ionisée est représentée en traits pointillés. La molécule a un pKa de 4.5 dans cette exemple.

Les valeurs extrêmes des pH des sols agricoles vont généralement de 3 à 8 (Saby et al., 2004). Un sol n'est considéré comme réellement acide qu'à partir d'un pH de 5,5.

¹ Une synthèse bibliographique extensive sur la rétention des pesticides ioniques a également été produite récemment par Mélanie Kah de l'Université de York. La référence de l'article est la suivante : Kah M. & Brown C.D. (2006). Adsorption of ionisable pesticides in soils. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 188:149-217.

De manière générale, dans les sols agricoles communs, les pesticides ioniques se trouvent sous une forme chargée ou sous une forme neutre.

1.1.2. Mécanisme d'adsorption des pesticides

L'adsorption se définit comme l'enrichissement ou la perte d'une ou plusieurs espèces chimiques sur une interface (IUPAC, 1972). Dans le domaine des sciences du sol, l'adsorption désigne le passage d'une phase liquide ou gazeuse vers une phase solide qui entraine son accumulation à l'interface entre les deux phases (Calvet, 1989).

L'adsorption fait intervenir des phénomènes physiques et chimiques d'une grande variété mais les expériences mettant directement en évidence un phénomène spécifique sont plutôt rares (Calvet, 1989) et seules les études thermodynamiques ou spectroscopiques peuvent réellement conduire à des interprétations mécanistiques (Di Vicenzo & Sparks, 2001). Néanmoins, les études spectroscopiques sont souvent inutilisables du fait de la nature hétérogène des sols. Un certain nombre de synthèses sur les mécanismes de rétention des pesticides dans les sols est disponible (Calvet et al., 1980a,b; Calvet, 1989; Harper, 1994; Koskinen & Harper, 1990; Senesi, 1992; Von Oepen et al., 1991; Gerstl, 2000; Wauchope et al., 2002).

Des progrès dans les techniques d'analyse comme par exemple l'utilisation de rayons X ont permis d'infirmer ou de confirmer l'existence de certains types de mécanismes impliqués dans la rétention de pesticides dans les sols (e.g. McConnell & Hossner, 1989). Sept principaux phénomènes sont identifiés comme prenant part à la sorption (Illustration 2). Parmi ceux-ci, l'établissement de liaisons hydrogène est le phénomène le plus courant.

			М	écanisme d	'adsorption				
Pesticide	Substrat	Hydro-	Van	Liaison	Force	Transfert	Echange	Pont	Référence
		phobe	der Waals	Н	ionique	de charge	de ligands	cationique	
2,4-D	oxydes				Х		X		Clausen &
	de fer								Fabricisus,
0.4 D				V				V	2001
2,4-D	arglies			X				X	Hemosin &
azimsulfuron	ovydes						x	x	Pinna et al
azimounuron	de fer						~	~	2004
Fluazifop-butyl	argiles			Х		Х			Gessa et al.,
	-								1987
Primisulfuron	sol et	Х		Х	Х				Ukrainczyk &
	oxydes								Ajwa, 1996
imazethapyr	sol		Х	Х	Х	Х			Senesi &
									Testini, 1987

Illustration 2 : Principaux mécanismes d'adsorption intervenant dans la rétention de pesticides dans les sols

Mécanismes d'adsorption des pesticides non ioniques

La majorité des pesticides ioniques sont hydrophobes. Ils présentent une faible polarité et une solubilité basse, de l'ordre du mg/l. Les forces principales conduisant à l'adsorption de ces composé sont dues à des interactions hydrophobes et à des interactions faisant intervenir des énergies plus faibles comme les liaisons hydrogène et les forces de Van der Waals (Hamaker & Thomson, 1972; Pignatello, 1989). Dans de rares cas d'autres mécanismes de sorption (par exemple, ceux faisant intervenir des échanges ioniques, des transferts de charges ou des ponts cationiques) peuvent jouer un rôle significatif dans la rétention de composés plus polaires.

Un acide organique sous forme neutre peut s'adsorber sur la matière organique via des interactions de type hydrophobes entre les parties hydrophobes de la matière organique (lipides, graisses, cires, résines, chaînes hydrophobes des acides humiques et fulviques) et les parties hydrophobes de la molécule (Benoit, 1994). Ce mécanisme est généralement accompagné d'une adsorption par des liaisons de type Van der Waals (Shimizu et al., 1992). L'acide sous forme non ionisée peut également s'adsorber par l'intermédiaire de groupements amines de la matière organique grâce à un mécanisme faisant intervenir les liaisons hydrogènes (Khan, 1978). De son côté, la forme ionisée de la molécule peut s'adsorber sur la matière organique par des interactions ioniques faisant intervenir les groupements amines protonés à faible pH. Elle peut également s'adsorber par l'intermédiaire des fonctions carboxyliques des acides de la matière organique via un pont cationique utilisant un cation divalent (Stevenson, 1982).

Mécanismes d'adsorption des pesticides ioniques

De manière générale, les produits phytosanitaires sous leur forme ionisée font intervenir des mécanismes de rétention différents de ceux des molécules non ionisables. Les échanges d'anions, les répulsions hydrophobes et les ponts cationiques semblent être des facteurs clefs dans l'adsorption et la mobilité des molécules acides dans les sols (Tolls, 2001; Hyun & Lee, 2004).

L'adsorption d'une molécule organique anionique peut faire intervenir des interactions de type ionique ou hydrophobe entre la molécule et les constituants de la matière organique. La matière organique du sol est un colloïde à charge variable présentant un caractère acide. Elle comprend des groupements acides (groupes carboxyliques et OH-phénoliques) susceptibles de s'ioniser (pKa respectivement compris entre 3,5 et 5,5 et entre 7 et 10). La matière organique présente une charge globalement négative résultant de l'ionisation de ces différents groupements (Duchaufour, 1995). L'ionisation de la matière organique varie avec le pH : plus le pH est faible, moins la matière organique est électronégative. Cette charge globalement négative n'exclut pas la présence de quelques charges positives, résultant notamment de la protonation des groupements amines (Stevenson, 1982).

Contrairement aux matières actives non ioniques, l'adsorption des pesticides ioniques est rarement liée à la matière organique seule (Loke et al., 2002; Autio et al., 2004) et impliquent d'autres composants du sol. Par exemple, la proportion et le type

d'argile (Si et al., 2004) dans le sol ont une action sur l'adsorption des pesticides ioniques. Au sein des structures cristallines que sont les argiles peuvent exister des défauts de cristallisation avec substitutions de cations du réseau par des cations de valence inférieure, ce qui provoque un déficit de charge négative (Duchaufour, 1995). La charge de surface des argiles est dans ce cas négative et indépendante du pH. La compensation des déficits de charge par des cations échangeables est régulée par les conditions du milieu et notamment le pH. L'adsorption des composés anioniques sur les argiles se heurte à la répulsion entre les charges négatives des groupements acides de la molécule et des charges négatives des minéraux, et est donc souvent négligeable. De même que pour la matière organique, deux types de mécanismes peuvent être envisagés : soit une adsorption directe sur les quelques charges positives situées sur les bords des feuillets, mécanisme peu vraisemblable étant donné la faible part de charges positives sur les argiles et la répulsion entre les charges négatives ; soit via un pont cationique : un cation divalent établit des relations ioniques avec la surface des argiles et avec l'anion organique.

La présence d'oxydes ou d'hydroxydes métalliques dans les sols est aussi connue pour avoir une influence sur l'adsorption des molécules chargées de produits phytosanitaires (Baskaran, 1996; Clausen & Fabricius, 2001, Figueroa & MacKay, 2005). Les sesquioxydes de fer, d'aluminium et de manganèse sont des composés d'altération de minéraux primaires. Ce sont des colloïdes qui regroupent des formes amorphes et des formes cristallines. Ces composés jouent un rôle considérable dans les sols et ceci même pour des quantités faibles comparativement aux autres composés du sol (Huang & Violante, 1986). Les sesquioxydes sont des composés dont la charge de surface varie avec le pH. De ce fait, ils sont la principale source de charges positives dans les sols (Burchill et al., 1981). Alors que la charge négative des argiles résulte de substitutions au sein de cristaux, la charge des oxydes provient de réactions chimiques à leur surface. Les oxydes possèdent des groupes hydroxyles de surface susceptibles d'être protonés. Suivant le pH, ces groupes amphotères se conduisent comme des acides ou des bases. Le Point de Charge Nulle (PCN) est la valeur pour laquelle la charge nette de l'oxyde est nulle (Sposito, 1989). Pour des valeurs de pH inférieurs au PCN, l'oxyde est globalement chargé positivement (Stumm et al, 1980). Les sols riches en oxyhydroxyles de fer et d'aluminium sont connus pour adsorber fortement les molécules anioniques (Watson et al., 1973; Johnson et Sims, 1993). Le pH est un facteur clé dans l'adsorption des anions organiques sur les oxydes en corrélation avec la charge de surface (Gennari et al., 1994). Lorsque le pH est inférieur au PCN. l'établissement d'interactions de type ionique entre le groupement acide d'une molécule électronégative et les groupements amphotères protonés de la surface de l'oxyde est favorisé. Un anion organique peut également s'adsorber par échange de ligands avec les groupement hydroxyles de la surface des oxydes (Watson et al., 1973). L'adsorption se fait alors par complexation directe entre la molécule organique et le métal (Al, Fe ou Mn) de l'oxyde. Les anions phosphate, borate, sulfate, sélénate et silicate sont spécifiquement adsorbés par ce dernier mécanisme dans les sols (Djafer, 1990) et des expériences ont également démontré l'importance de ce mode d'adsorption pour les pesticides ioniques (Sheals et al., 2001). L'adsorption de composés acides peut également se faire sur des composés de fer et d'aluminium amorphes. La rétention d'acides phénoliques est supérieure sur les gels amorphes que sur les argiles, quel que soit leur type (Huang et al., 1977).

Au-delà de réactions avec les composés solides du sol (matière organique, argiles, sesquioxydes), les pesticides ioniques peuvent être adsorbés à travers des réactions avec des cations en solution. La fonction acide de la molécule organique peut établir une relation de type ionique avec un cation métallique en solution. Ceci peut également se réaliser par complexation avec ces cations métalliques. Les constantes de complexation de surface sont en général les mêmes que les constantes de solution (Stumm & Morgan, 1996; Stumm et al., 1987). Le complexe formé peut alors soit rester en solution, soit être adsorbé sur les argiles ou la matière organique (Pusino et al., 1991).

L'influence relative des composantes du sol sur l'adsorption des molécules ioniques est fonction du pH. Par exemple pour le triasulfuron, les argiles et la matière organique jouent un rôle prépondérant sous des conditions de pH acide alors que les oxydes de fer ont une action plus importante lorsque le pH s'élève (Pusino et al., 2003).

1.1.3. Effet du pH sur l'adsorption des pesticides ioniques

Les capacités d'adsorption des deux formes d'une molécule ionisable ne sont pas identiques. L'adsorption des molécules de pesticides ionisables sous leur forme neutre se fait généralement sur la matière organique et peut être décrite par l'utilisation de coefficients de partage comme le Kd ou le Kf, éventuellement normalisés par le taux de matière organique. Cette notion est en revanche inapplicable à la forme ionisée (Von Oepen et al., 1991; Wauchope et al, 2002).

L'adsorption est généralement négativement corrélée au pH (Illustration 3) et les modifications de rétention peuvent être particulièrement importantes à pH peu élevé, domaine où les acides faibles se trouvent sous leur forme anionique. Avec la diminution du pH, la proportion de la fraction ionique augmente et l'adsorption augmente. La forme neutre des pesticides acides est plus fortement adsorbée que la forme anionique pour plusieurs raisons :

- i) la forme neutre ne subit pas les répulsions de la part des surfaces des particules de sols chargées négativement,
- ii) l'hydrophobicité des formes neutres est plus importante que celle des formes ioniques (Lee et al., 1990; Ukrainczyk & Ajwa, 1996; Hyun et al., 2003)
- iii) la solubilité dans l'eau de la forme anionique est supérieure à celle de la forme neutre (Mersie et al., 1985). Ce dernier point ne doit pas toutefois avoir une influence importante dans les conditions de plein au champ puisque les concentrations dans les solutions du sol approchent rarement les limites de solubilité (Nicholls, 1988).



Illustration 3 : Courbe théorique de l'évolution de l'adsorption de certains acides faibles en fonction du pH.

La dissociation des molécules n'est pas la seule cause de la baisse de sorption avec l'augmentation du pH. Dans les sols à charges variables, c'est-à-dire principalement dans les sols tropicaux et subtropicaux ayant des quantités significatives d'oxydes et d'hydroxydes, les capacités d'échanges d'anions augmentent et leurs surfaces se chargent positivement lorsque le pH diminue. Ainsi, lorsque l'acidification augmente, l'adsorption de l'anion augmente grâce aux interactions ioniques (Hyun et al., 2003). En outre, des changements de conformation dus à la dissociation de certaines parties de la matière organique peuvent faire disparaître certains groupes hydrophobes (Martin-Neto et al., 2001; Spadotto & Hornsby, 2003 ; Ferreira et al., 2001). Enfin, les groupements hydroxyles augmentent quand le pH s'élève, qui rentrent en compétition pour les sites chargés positivement restants (Hyun et al., 2003).

Un autre type d'adsorption que celui présenté sur l'Illustration 3 a été observé sous certaines conditions. Dans cet autre cas de figure, l'adsorption augmente avec le pH jusqu'à un maximum après lequel l'adsorption diminue (Illustration 4). Le pH correspondant au maximum d'adsorption représente souvent une valeur proche de celle du pKa de la molécule mais ce n'est pas forcément le cas (Calvet et al., 1980a). Plusieurs raisons peuvent expliquer ce type de comportement :

- i) l'augmentation de la proportion de la forme anionique réduit les interactions hydrophobes entre les pesticides et la matière humique (Martin-Neto et al., 2001),
- ii) l'ionisation des groupes acides de la matière organique influence la nature des mécanismes d'adsorption et peut réduire une part relativement importante des liaisons hydrogènes (Moreau-Kervevan & Mouvet, 1998, Wang et al., 1992). Ce type de comportement a été observé expérimentalement pour le terbutrine (Barrriuso & Calvet, 1992; Barriuso et al., 1992) et l'atrazine (Martin-Neto et al., 2001) sur des substances humiques. Les mêmes observations ont été constatées pour plusieurs acides carboxyliques (Nicholls & Evans, 199), le 2,4-D (Watson et al., 1973) ainsi que pour l'acide salicylique (Dubus et al., 2001).



Illustration 4 : Courbe théorique de l'évolution de l'adsorption de certains acides faibles en fonction du pH.

De plus, l'influence relative des composants du sol sur l'adsorption des molécules ioniques est fonction du pH. Par exemple pour le triasulfuron, les argiles et la matière organique jouent un rôle prépondérant sous des conditions de pH acide alors que les oxydes de fer ont une action plus importante lorsque le pH s'élève (Pusino et al., 2003).

Les sols contiennent une multitude de groupes fonctionnels qui peuvent potentiellement réagir avec les groupes des pesticides ioniques ou non. De nombreux mécanismes ont été avancés pour expliquer l'adsorption des pesticides dans les sols mais relativement peu de résultats expérimentaux peuvent étayer ces hypothèses proposées. Le pH a une influence sur l'adsorption des pesticides ioniques car il modifie la proportion de pesticide sous forme neutre ou anionique dans la solution du sol. Ces deux formes ayant des groupes fonctionnels différents, elles présentent chacune des interactions distinctes avec les groupes fonctionnels des constituants du sol.

1.2. MODELISATION DE L'ADSORPTION DES PESTICIDES IONIQUES DANS LE SOL

Une synthèse bibliographique sur la modélisation de l'adsorption des pesticides ioniques dans le sol est présentée de manière succincte ci-dessous. Les modèles de simulation ont été arbitrairement classés en trois catégories selon leur caractère statistique, conceptuel ou mécaniste.

1.2.1. Modèles de mise en relation statistique des propriétés de rétention et des propriétés des sols

L'approche la plus répandue dans une optique d'explication et de prédiction de la rétention des pesticides à caractère acide consiste à relier de manière statistique les données de rétention (K_{oc} , Kd, ou Kf) et des propriétés des sols préalablement sélectionnées. La mise en relation peut être basée sur une étude des corrélations, une régression multiple linéaire (Boivin et al., 2005) ou des régressions non linéaires (Ukrainczyk & Ajwa, 1996).

Les publications utilisant cette approche considèrent généralement des données de sorption établies pour un nombre limité de matières actives et quelques sols (Baskaran et al., 1996; Ukrainczyk & Ajwa, 1996; Fall et al., 2001; Farenhorst et al., 2001; Daniel et al., 2002; Dyson et al., 2002; Jones et al., 2003; Pusino et al., 2003; Weber et al., 2004; Boivin et al., 2005; Jabusch & Tjeerdema, 2005). La rétention est généralement caractérisée par des expériences menées en batch qui présentent la particularité d'être rapides à mettre en œuvre et facilement reproductibles (e.g. Jabusch & Tjeerdema, 2005). Les données de rétention sont exprimées soit sous forme d'un coefficient de partage linéaire Kd, soit sous forme de Kf après l'ajustement d'une équation de Freundlich. Le choix des paramètres du sol à considérer dans les analyses statistiques est subjectif et reflète pour partie les intérêts de la personne menant les analyses. Il faut toutefois noter que le taux de matière organique est pratiquement toujours sélectionné *a priori* comme variable explicative compte tenu de son importance dans l'explication de la rétention des composés non ionisés.

Les relations entre rétention et propriétés des sols s'expriment généralement sous la forme de régressions linéaires faisant intervenir une ou deux propriétés des sols. Par exemple, Jabusch & Tjeerdema (2005) proposent de calculer le Kd de l'atrazine de la façon suivante :

Log Kd= -0,64
$$\times$$
 (pH) + 3,61 $r^2 = 0,97$ Eq. 1

Avec pH = pH du sol.

Les résultats de ces études indiquent que les propriétés du sol les plus pertinentes pour décrire l'adsorption de produits phytosanitaires ionisables sont le taux de matière organique et le pH (Baskaran et al., 1996; Dubus et al., 2001; Fall et al., 2001; Dyson et al., 2002; Weber et al., 2004; Boivin, 2005). Les taux de certains oxydes métalliques (Al, Fe) sont également un caractère courant de prédiction des coefficients de partage des matières actives ionisables (Baskaran et al., 1996; Dubus et al., 2001; Jones et al., 2003).

Bien que de nombreuses relations statistiques reliant la rétention aux propriétés des sols aient été proposées et présentées dans la littérature scientifique, leur transposition à d'autres cas d'études n'a, à notre connaissance, jamais été étudiée.

1.2.2. Modèles décrivant l'adsorption par individualisation des propriétés de rétention des formes neutre et ionisée

Au-delà de la mise en relation statistique simple des propriétés des molécules, un nombre important d'auteurs a tenté d'adopter une méthode de prédiction de la rétention prenant mieux en compte les spécificités du caractère ionique des molécules. Ils différencient ainsi un coefficient de partage pour la molécule chargée et un second pour la molécule sous sa forme neutre. Le coefficient de partage final est obtenu grâce à une équation reliant les coefficients de partage aux proportions de chacune des formes en fonction du pH. L'équation permettant de calculer le coefficient de partage final est souvent de type :

$$K_{d} = (K_{n} \times \phi_{n}) + (K_{i} \times \phi_{i})$$
 Eq. 2

Avec $\phi_n =$ fraction de la molécule phytosanitaire sous la forme neutre

 ϕ_i = fraction de la molécule phytosanitaire sous la forme ionique

 $K_n = Kd$ de la forme neutre

 $K_i = Kd$ de la forme ionique.

La fraction de la molécule phytosanitaire sous la forme neutre s'exprime par la formule suivante (Li et al., 2003; Højberg et al., 2005) :

$$\phi_{\rm n} = 1/(1+10^{(\rm pH-pka)})$$
 Eq. 3

Certains auteurs ont procédé à des modifications de l'équation 2 selon les matières actives étudiées (Broholm et al., 2001) ou dans le but d'utiliser le Koc des molécules (Spadotto & Hornsby, 2003). Dans le cas des tétracyclines, des molécules pouvant être chargées négativement ou positivement, Sassman & Lee (2005) ont ajouté un terme supplémentaire à l'équation 2 pour prendre en compte le Kd de la forme négativement chargée et sa proportion dans la solution. La possibilité de l'extension de ce type de méthode à des composés pluri-acides (tel que le glyphosate) à des jeux de données classiquement obtenus par des expériences reste toutefois posée. Nicholls & Evans (1991) ont proposé l'introduction d'un facteur correctif aux termes de l'équation pour rendre compte de la modification des propriétés de rétention des composés à proximité des surfaces adsorbantes en réponse à l'augmentation de réactivité des protons. Cette modification reste toutefois discutée. Les résultats de ces études montrent généralement que l'adsorption de la forme neutre est dominante par rapport à celle de la forme ionique (Shimizu et al, 1992; Li et al., 2003). L'adsorption de la forme ionique est même parfois considérée comme nulle sous certaines conditions (Broholm et al., 2001).

La capacité prédictive de ces différentes équations reste faible car les seuls facteurs pris en compte sont le pKa de la molécule et le pH de la solution du sol dans des expériences en batch. La transposition de ces équations à d'autres types de sols que ceux pour lesquels elles ont été établies a été peu étudiée. De plus, ces approches considèrent uniquement l'effet pH sur l'ionisation des molécules bien qu'il soit établi que les modifications de charge des composés du sol en réaction à des changements de pH jouent également un rôle important dans l'adsorption.

1.2.3. Modèles décrivant les phénomènes de rétention à l'échelle moléculaire

Dans un troisième type d'approche, les auteurs décrivent l'adsorption des molécules ioniques à l'échelle moléculaire. L'approche permet de rendre compte des variations de charge du sol en le considérant comme une surface adsorbante chargée en interaction avec des molécules de pesticides elles-mêmes chargées. Les modèles utilisés (par exemple, le modèle de Stern, le modèle De Gouy et Chapman; Ochs et al., 2001, Polubesova et al, 2001) sont généralement issus de la théorie d'échanges ioniques sur des électrodes.

Dans le modèle de Gouy et Chapman, les ions en solution présentent une distribution décroissante avec la distance de la surface chargée (Illustration 5). Cette distribution résulte de l'équilibre entre les forces de nature électrique et celles de nature thermique. La chute de potentiel présente une décroissance avec la distance de la surface chargée en tendant asymptotiquement vers zéro au sein de la solution. L'approximation de ce modèle consiste à considérer les ions comme des charges électriques ponctuelles (Sposito, 1984). Le modèle de Stern est une combinaison des modèles de Helmholtz et Gouy-Chapman dans lequel l'approximation des charges s'approcher de la surface chargée au-delà d'une distance critique (Stumm & Morgan, 1996) (Illustration 5).



Illustration 5 : Variation du potentiel avec la distance dans la couche diffuse dans le modèle de Gouy-Chapman (à gauche) et de Stern (à droite). Dans le modèle de Stern, la distribution de potentiel est linéaire jusqu'à PHE, puis au-delà décroît approximativement de façon exponentielle vers zéro.

La majorité des modèles mécanistes font l'hypothèse de deux couches moléculaires afin de rendre compte de l'adsorption, certains auteurs considèrent même une troisième couche pour les calculs de variations de potentiel avec la distance (Cea et al, 2005). Ces modèles mécanistes sont peu développés dans le domaine des produits phytosanitaires ioniques, en revanche cette approche est souvent utilisée lors de la détermination de l'adsorption des ions simples (Leroy & Revil, 2004; Zhou et al., 2005; Hizal & Apak, 2006; Vithanage et al., 2006). Le manque de connaissances sur les mécanismes d'adsorption pour les pesticides, la faible disponibilité des données nécessaires à la paramétrisation des équations, ainsi que la sur-paramétrisation possible des systèmes à résoudre (Bradl, 2004) représentent des obstacles à l'utilisation de ces modèles. Leur utilisation est pourtant des plus intéressantes dans le domaine de la compréhension des phénomènes. Deux modèles mécanistes ont été récemment appliqués à des données de sorption du 2,4-D, du clofencet et de l'acide salicylique, démontrant la faisabilité de l'application de l'approche à des composés pesticides (Calvet et al., 2006).

Plusieurs types de modèles ont déjà développés pour prédire l'évolution de l'adsorption des pesticides ioniques en fonctions du pH. Les possibilités d'applications des équations issues de ces modèles à d'autres systèmes ont rarement été démontrées. Les équations sont souvent spécifiques d'un couple pesticide/sol.

2. Etude des relations entre rétention et propriétés des sols

Dans cette première phase expérimentale, la rétention de nombreux pesticides à caractère acide faible a été établie sur un grand nombre de sols. L'objectif de ce travail était d'étudier l'influence des propriétés des sols sur la rétention de ces différents pesticides et d'établir l'existence (ou non) de relations statistiques généralisables permettant d'estimer la rétention de ces pesticides.

Les sections ci-dessous décrivent les processus de sélection des sols et des molécules, les protocoles expérimentaux suivis et les résultats obtenus. Cette phase d'étude a servi de base à des études plus ciblées sur un nombre plus faible de pesticides et de sols.

2.1. SELECTION DES SOLS ET DES MOLECULES

2.1.1. Procédure de sélection des sols

Les sols ont été sélectionnés sur la base de leurs propriétés physico-chimiques, en utilisant le pH et le taux de matière organique comme principaux critères de sélection. A cet effet, la Base de Données des Analyses de Terre (BDAT, INRA Orléans ; Saby et al., 2004) a été interrogée afin d'avoir accès à la distribution statistique des valeurs de pH_{eau} sur le territoire national, et à la distribution spatiale de ces valeurs.

La distribution de probabilité obtenue en agrégeant l'intégralité des données pH contenues dans la BDAT entre les années 1995 et 2000 est du type bimodal avec des modes aux alentours de pH 6 et pH 8 (Illustration 6). Cette bimodalité peut s'expliquer par un biais dans la disponibilité des données d'analyses de terre qui est connue pour être variable selon les cantons et, de manière plus générale, selon les départements. La distribution des valeurs de pH en grands ensembles géographiques est le reflet de la géologie sous-jacente. Les pH les plus acides se situent en Bretagne (massif armoricain primaire), dans le Sud Ouest (dépôts quaternaires) et dans le Massif Central (permien) (Illustration 7). La comparaison entre la carte des pH et la carte géologique est tout à fait éloquente sur ce point. La répartition des valeurs de matière organique sur le territoire français (Illustration 8) est également influencée par les grands ensembles mais il est à noter que cette variable fait état d'une forte variabilité à l'échelle locale.



Illustration 6 : Distribution statistique des valeurs de pH_{eau} contenues dans la BDAT (période 1995-2000)



Illustration 7 : Distribution spatiale des valeurs cantonales de pH eau pour la période 1995-2000 (données de la BDAT)



Illustration 8 :. Distribution spatiale des médianes cantonales du taux de matière organique (source: BDAT)

Compte tenu du caractère régional important de la distribution des valeurs de pH et de la matière organique, les sols sélectionnés pour cette étude ont été répartis sur l'ensemble du territoire (Annexe 1). Quarante et un échantillons sont issus du territoire métropolitain tandis que dix ont été collectés en zone tropicale (6 échantillons de l'île de La Réunion, 4 échantillons du Brésil). Les sols tropicaux servent à étendre la taille de l'échantillon statistique et permettent d'assurer la représentativité de l'étude statistique qui a été menée.

2.1.2. Analyses des sols

Les analyses de sol, effectuées par le laboratoire de l'INRA d'Arras, ont porté sur un grand nombre d'éléments. De plus, plusieurs types d'extraction ont été effectués pour chaque élément. L'aluminium, par exemple, a été analysé selon les méthodes Tamm, Mehra-Jackson et par le dosage des éléments totaux. Les méthodes utilisées dépendent des éléments analysés. Trois types de pH ont été mesurés pour chaque sol (pH_{eau}, pH_{Kcl}, pH_{cacl2}). Les analyses les plus courantes comme les déterminations de la Capacité d'Echange Cationique (CEC) et de la granulométrie n'ont été réalisées que selon une seule méthode. Un résumé des résultats des analyses réalisées pour chacun des éléments est présenté dans l'Annexe 2.

Analyse d'élément du sol

Les méthodes proposées ici concernent l'extraction et le dosage de différentes formes des éléments. L'objectif visé est l'extraction d'une fraction plus ou moins importante des éléments sous forme amorphe ou cristallisée non inclus dans un réseau silicaté (minéraux primaires ou argiles). Il est à noter que les quantités d'éléments extraites sont sensibles au pH, au potentiel d'oxydoréduction, au pouvoir complexant de la solution d'extraction, à la température et aux conditions opératoires (rapport d'extraction, temps d'agitation, conditions d'éclairement, etc.).

• La méthode Tamm

La méthode Tamm a été proposée initialement par Tamm en 1922. Elle consiste en une extraction en présence d'une solution, tamponnée à un pH de 3, d'acide oxalique et d'oxalate d'ammonium. Les manipulations s'effectuent à l'abri de la lumière car les quantités de fer extraites sont sensibles aux radiations ultra-violettes. Dans cette méthode, le fer et l'aluminium ne sont pas extraits des matériaux silicatés. Le fer est extrait à 96% des coprécipités frais de fer et d'aluminium, l'aluminium à 65% (INRA, 2006).

• La méthode Mehra-Jackson

La méthode Mehra-Jackson a été proposée par Mehra et Jackson en 1960. Elle est encore appelée méthode CBD. L'extraction s'effectue à chaud en présence de citrate de sodium comme complexant, d'hydrogénocarbonate de sodium pour tamponner le pH et de dithionite de sodium comme réducteur. Par cette méthode, la totalité du fer présent sous forme d'oxyde et oxyhydroxyde (hématite, goethite, lépidocrocite) est dissous. En revanche, moins de 5% du fer présent dans les minéraux silicatés ferrifères (biotite, penninite, glauconite) est dissous (INRA, 2006).

• Le dosage des éléments totaux

Le dosage des éléments totaux requière la mise en solution totale d'échantillons contenant des matériaux silicatés dans de l'acide fluorhydrique ou la mise en œuvre d'une fusion alcaline en présence d'un sel à caractère basique. Le choix de l'une ou de l'autre de ces méthodes est fonction de la nature des éléments à doser, de leur niveau de concentration, des risques de perte en cours de réaction, des moyens de mesure disponibles. Cette extraction consiste en une destruction complète de tous les édifices minéraux, y compris les silicates, et la mise en solution de la totalité des éléments, quelles que soient leurs formes chimiques initiales.

• L'extraction à l'acétate d'ammonium

L'extraction à l'acétate d'ammonium n'est pas réalisée pour doser le fer ou l'aluminium, mais uniquement pour les cations échangeables comme le calcium. La concentration de ces cations est déterminé par agitation (et non par percolation) de l'échantillon en présence d'une solution d'acétate d'ammonium à 1 mol/l. La fraction de cations extraite n'est pas toujours spécifique aux seules formes échangeables. Ce phénomène est particulièrement accentué dans le cas de fortes proportions de sels solubles (sols salés) et dans le cas du calcium pour les sols calcaires. L'ajout d'une solution d'acétate

d'ammonium de pH 7 à un sol de pH présentant un pH d'environ 8 revient à l'acidifier et provoquer la dissolution du carbonate de calcium jusqu'à saturation du milieu. L'acétate d'ammonium, en tamponnant le pH de la suspension sol/solution aux environs de 7, ne permet pas la détermination des cations les plus acides (H⁺, Fe³⁺, Al³⁺). Ces derniers se retrouvent dans le milieu soit neutralisés (H⁺), soit sous des formes précipitées (Al(OH)₃, Fe(OH)₃ pour les formes les plus simples). Pour ne pas altérer les éléments échangés, des solutions de sels neutres affectant le moins possible le pH de l'échantillon sont donc utilisées. Les plus courants sont le chlorure de cobaltihexammine (Co(NH₃)₆Cl₃), et le chlorure de potassium (KCl). Ce dernier a été utilisé pour la détermination de la teneur en l'aluminium dans cette étude.

Analyse de pH

Plusieurs pH ont aussi été mesurés pour chaque sol. Le pH_{eau}, mesuré dans l'eau, ne rend pas compte de la totalité des ions acides fixés sur le complexe d'échange argilohumique. Ces ions fixés (H⁺, Al³⁺) constituent l'acidité potentielle effective du sol autrement dit l'acidité d'échange au pH du sol. Ils peuvent être extraits par un échange avec un ion tel que K⁺. De ce fait, le pH_{KCl}, mesuré dans une solution KCl 1M, rend compte de la totalité des ions acides fixée. Le pH_{KCl} est donc inférieur au pH _{eau}. Le pH_{CaCl2} est généralement proche de celui de la solution du sol.

2.1.3. Examen des propriétés des sols

Etant donné le grand nombre de données à manipuler (51 sols, 30 propriétés pour chaque sol), l'étude des propriétés des 51 sols sélectionnées a été réalisée à l'aide d'Analyses en Composantes Principales (ACP). Trois ACP ont été réalisées à l'aide du logiciel de statistiques XLSTAT : une pour les sols européens, une pour les sols tropicaux et une pour l'ensemble des sols.

Analyse en Composantes Principales pour l'ensemble des sols

Les deux premiers axes de l'ACP pour l'ensemble des sols expliquent moins de 50% de la variabilité des données (Illustration 9). Le premier axe explique 31,5% de la variabilité. Les principales variables y contribuant sont les concentrations en fer, silicium et aluminium et ceci quelle que soit la méthode d'extraction TAMM, Mehra-Jackson ou par dosage des éléments totaux (FE TAMM; FE MJ; FE TOT; AL TAMM; AL_MJ; AL_TOT et SI_TAMM). La plus grande contribution à l'axe est due à l'aluminium Mehra-Jackson qui explique à lui seul 9,3% de cet axe. L'ensemble de ces sept variables explique près de 55% de cet axe. Le silicium extrait par la méthode Mehra-Jackson n'explique que 4% de la variabilité. La matière organique et le carbone organique expliquent chacun près de 6% de l'axe. Ces deux variables sont très corrélées aux trois concentrations extraites par la méthode Mehra-Jackson (FE MJ; AL_MJ; SI_MJ) avec des coefficients de corrélation d'environ 0,8. La CEC représente 5,6% de l'axe. Cette variable est aussi très corrélée aux trois concentrations extraites par la méthode Mehra-Jackson (FE_MJ; AL_MJ; SI_MJ) avec des coefficients de corrélation d'environ 0.8. Ceci est logique car ces éléments font partie du calcul de la CEC. Les autres variables représentent moins de 5% de la contribution à l'axe.

Le deuxième axe explique 17% des variabilités des données. Les principales variables contribuant au deuxième axe sont les trois pH (PH_EAU; PH_KCL et PH_CACL2) qui expliquent chacun près de 12% de l'axe. Viennent ensuite les trois variables ayant trait au calcium (CACO3; CA2_AAF et CA_TOT) qui contribue entre 6 et 9% à l'axe. Ces six variables expliquent 60% de cet axe. Une corrélation significative existe entre les trois pH mesurés (entre 0,7 et 0,8) et le calcium échangeable (CA2_AAF) mais les corrélations entre les pH et les autres indicateurs de calcium sont plus faibles (aux alentours de 0,5), bien que toujours positives. Ces corrélations positives entre les pH et les ions Ca²⁺ sont probablement dues aux effets tampons des ions sur le pH. La concentration d'aluminium extrait au chlorure de potassium (AL_CL) explique 6% de cet axe. Elle n'est pas corrélée aux pH. La CEC explique encore 4% de cet axe mais aucune corrélation directe n'est cependant visible dans la matrice de corrélation (Pearson) entre la CEC et les pH (Annexe 3).



Illustration 9 : Représentation graphique de la contribution des variables aux deux premiers axes de l'ACP de tous les sols.

La répartition des sols sur les deux axes retenus permet de distinguer deux groupes (Illustration 10). A droite sur le premier axe, un groupe de quelques points se détache. Ces sols sont caractérisés par de fortes teneurs en matières organiques et des concentrations en fer, silicium et aluminium élevées. Il n'est donc pas surprenant de retrouver dans ce premier groupe la majorité des sols tropicaux, surtout ceux de la Réunion (REU1 à REU6). Le deuxième groupe de sol est plus compact et est surtout décrit par le deuxième axe. Il est donc surtout caractérisé par le pH des sols. Ainsi, les deux sols ayant les plus faibles pH (VIA et BAN) sont localisés vers le bas de la figure et les deux sols ayant les pH les plus élevés se situent en haut de cette même figure (UK1 et BRE 2). Ce groupe est constitué uniquement de sols européens.



Illustration 10 : Représentation graphique des sols sur les deux premiers axes de l'ACP obtenue pour l'ensemble des sols.

Les résultats de cette première ACP montrent que les données provenant des sols tropicaux et des sols européens sont très différentes. Les sols tropicaux ont été caractérisés grâce à leurs teneurs en matière organiques et aux concentrations en ions Si⁺ et Fe³⁺ tandis que les sols européens se sont individualisés par leur pH et par leur teneur en ions Ca²⁺. L'ion Al³⁺ et la CEC semblent pouvoir servir de lien entre les deux groupes de sols puisqu'ils servent à décrire les deux axes. D'autres variables comme PDYER, le phosphore extrait par la méthode Dyer, ne discriminent pas suffisamment les sols pour remplir le rôle de variable discriminante. La séparation nette en deux groupes justifie la conduite d'une ACP pour les sols européens et d'une autre pour les sols tropicaux.

Analyse en Composantes Principales pour les sols européens

Les deux premiers axes de l'ACP menée pour les sols européens représentent à peu près 40% de la variabilité des données (Illustration 11). Le premier axe représente 23,8% de la variabilité. Les variables qui participent le plus à cet axe sont les trois pH (PH_EAU; PH_KCL et PH_CACL2). Ceci est en accord avec les résultats de la première ACP. Chacune de ces trois variables compte pour 10% dans l'explication de l'axe. Comme dans l'analyse précédente, les indicateurs de l'ion Ca²⁺ viennent ensuite. Les trois variables en relation avec le calcium (CACO3; CA2_AAF et CA_TOT) comptent pour plus de 7% dans l'explication de l'axe. Les trois pH et les trois variables relatives au Ca²⁺ sont plus ou moins positivement corrélés. Un des pH devrait donc suffire pour décrire les variations les plus importantes de l'axe car les 5 autres variables y sont liées de façon plus ou moins forte. En plus des variables mises en

évidence dans l'analyse précédente, les variables AL_MJ et AL_TOT ont aussi une influence non négligeable sur l'explication de l'axe (autour de 5%). Leur influence sur le premier axe est inverse à celle de pH. La corrélation entre les pH et l'axe est supérieure à 0,8 tandis que la corrélation entre les indicateurs de l'aluminium et l'axe est inférieure à -0,6. Aucune anti-corrélation directe n'est toutefois visible entre les pH et les variables relatives à l'aluminium. L'influence de l'aluminium n'est pas surprenante car dans la première ACP la variable AL_KCL était explicative de l'axe caractérisant les sols européens. En revanche, l'absence de la variable AL_KCL au profit des variables AL_MJ et AL_TOT est moins facile à expliquer. La variable AL_KCL n'a pas non plus d'influence sur le deuxième axe.

La variable la plus explicative du deuxième axe est la CEC (presque 15% de l'axe). Deux variables du silicium (SI_MJ et SI_TAMM) expliquent toutes deux plus de 8% de l'axe. L'aluminium extrait selon la méthode TAMM représente 8% de cet axe. L'argile et le fer total représentent 5% de la contribution à l'axe. La CEC et les variables relatives au silicium sont positivement corrélées (0,5), une seule de ces variables devrait pouvoir être choisie pour les expliquer toutes.



Variables (axes F1 et F2 : 39.84 %)

Illustration 11 : Représentation graphique de la contribution des variables aux deux premiers axes de l'ACP des sols européens.

La répartition des sols européens sur les deux axes retenus permet de distinguer cinq groupes (Illustration 12) d'individus. Le premier groupe se distingue par un pH élevé et de hautes teneurs en ion calcium, ce sont des sols calcaires (Groupe 1). Les sols du deuxième groupe ont un pH neutre et une CEC élevée (Groupe 2). Le troisième groupe se distingue par des sols au pH bas et une CEC généralement peu élevée (Groupe 3). Les sols du dernier groupe ont un pH plutôt acide et des teneurs en fer et en aluminium élevées (Groupe 4). Le reste des sols n'appartenant pas à ces groupes ne sont pas différentiables par ces deux axes à l'exception de UK6 qui doit sa place à sa très faible CEC.



Observations (axes F1 et F2 : 39.84 %)

Illustration 12 : Représentation graphique des sols sur les deux premiers axes de l'ACP des sols européens.

Les résultats de cette ACP montrent que les sols choisis présentent des caractéristiques assez différentes. Ils sont surtout distinguables par leur pH et leur capacité d'échange cationique. Les teneurs en fer et en aluminium sont aussi des critères pouvant être utilisés pour la discrimination de ces sols européens.

Analyse en Composantes Principales pour les sols tropicaux

Les deux premiers axes de l'ACP des sols tropicaux représentent presque 75% de la variabilité (Illustration 13). Cette représentativité est élevée et peut être expliquée par le faible nombre de données étudiées. Le premier axe représente 39,8% de la variabilité. Les plus fortes contributions au premier axe sont le pH_{eau} et le pH_{CaCL2} avec 7% chacune. Etrangement, le pH_{KCI} n'a qu'une faible contribution (<5%). Quatre des sept éléments totaux (Ca, K, Mg, Na) ont une contribution à l'axe de près de 7%. Les ions Ca²⁺ et le Na⁺ échangeables (CA_AAF et NA_AAF) ainsi que le Fer extrait par la méthode Mehra-Jackson (FE_MJ) ont des contributions supérieures à 5%. Les variables contributives de cet axe sont étonnantes. Etant donnés les résultats de la première ACP, le pH n'était pas attendu comme variable discriminative des sols tropicaux.

La variable expliquant le plus le deuxième axe est FE_TAMM avec plus de 9% de contribution. Cette variable était déjà présente lors de l'analyse de tous les sols de même que la variable AL_MJ qui représente 6% de la contribution. Ensuite vient la CEC avec aussi plus de 9% de contribution, cette variable n'avait pas été désignée comme variable discriminative des sols tropicaux dans la première ACP. Le carbone

organique et la matière organique sont des variables explicatives à hauteur de 7% chacune. La variable CACO₃ représente 6% de la contribution de cet axe, elle n'est pas liée aux variables de pH cette fois. Certaines des concentrations désignées comme contributives à la discrimination des sols tropicaux et de sols européens ne sont plus présentes lors des discriminations des sols tropicaux entre eux. Par exemple les variables relatives aux concentrations en silicium n'ont plus de contribution aux axes de cette nouvelle ACP.



Variables (axes F1 et F2 : 73.56 %)

Illustration 13 : Représentation graphique de la contribution des variables aux deux premiers axes de l'ACP des sols tropicaux.

La répartition des sols tropicaux sur les deux axes choisis montre trois groupes (Illustration 14). Le premier groupe est constitué des sols du Brésil (BRE1 à BRE4) qui ont des CEC et des teneurs de matière organique plus faibles que celles des sols de la Réunion. Une discrimination se fait parmi les sols de la Réunion en fonction de la teneur en élément totaux et deux groupes peuvent être décrits.

L'analyse en composantes principales sur la base des propriétés des sols a permis de montrer l'existence de deux groupes distincts de sols. D'un côté les sols prélevés en Europe, de l'autre les sols tropicaux. Les sols tropicaux ne doivent pas être vus comme des sols européens aux caractéristiques extrêmes mais bien comme un groupe de sols distinct. Des extrapolations d'un groupe vers l'autre seront difficiles à réaliser. Le nombre de sols tropicaux étant assez réduit, l'ACP de leurs caractéristiques est peu probante et permet juste de faire la distinction entre les deux destinations d'origine des échantillons (Brésil et La Réunion). Pour les sols européens, l'ACP a permis de distinguer quatre groupes. Ces groupes se distinguent surtout par le pH et la CEC des sols. Un cinquième groupe dont les sols ont des caractéristiques médianes peut aussi être décrit. Au final, un gradient de pH et un gradient de CEC sont obtenus.



Observations (axes F1 et F2 : 73.56 %)

Illustration 14 : Représentation graphique des sols sur les deux premiers axes de l'ACP des sols tropicaux.

La comparaison des capacités d'adsorption pour ces sols présentant des pH différents sont susceptibles de fournir des informations intéressantes en complément des études de variation de pH pour un seul sol. Les relations déduites en changeant le pH d'un sol ne sont en effet généralement pas retrouvées lors d'analyses statistiques menées sur des sols présentant des pH différents (e.g. Weber et al., 1986).

Etant donné le grand nombre de données à manipuler (30 propriétés pour chacun des 51 sols), des Analyses en Composantes Principales (ACP) ont été réalisées. L'analyse en composantes principales des propriétés des sols a permis de montrer l'existence de deux groupes distincts de sols, d'un côté les sols prélevés en Europe, de l'autre les sols tropicaux. Les sols tropicaux ne peuvent donc pas être vus comme des sols européens aux caractéristiques extrêmes mais bien comme un groupe de sols distinct. L'ACP des sols européens étudiés seuls a permis de distinguer cinq groupes. Quatre de ces groupes se distinguent par le pH et la CEC. Le cinquième groupe possède des caractéristiques médianes. Un gradient de pH et un gradient de CEC peuvent donc être utilisés pour décrire les sols européens étudiés.

2.1.4. Sélection des molécules

Les expériences de screening ont porté sur un total de 10 molécules présentant une ou plusieurs fonctions ionisables (Annexe 4). Plusieurs critères de choix sont intervenus dans la procédure de sélection, en particulier i) leur disponibilité sous forme de produit marqué au Carbone 14, ii) l'utilisation des produits dans le programme de recherche
mené par l'université de York (Kah & Brown, 2006; Kah, 2007; Kah & Brown, 2007; Kah & Brown, 2008), et iii) la présence des produits dans les comptes rendus annuels de l'IFEN sur la contamination des ressources en eau par les pesticides. L'acide salicylique, l'acide benzoïque, le glyphosate ainsi que le 2,4,5-T ont été obtenus auprès de Sigma France tandis que le dichlorprop, le 2,4-D, le dicamba, le MCPA, le metsulfuron-méthyl ainsi que le mecoprop ont été achetés auprès de l'organisme hongrois Institute of Isotopes Co. à Budapest.

Parmi les 10 composés retenus, 5 sont des acides chlorophenoxy (dichlorprop, 2,4-D, 2,4,5-T, MCPA et mecoprop-P). Parmi ceux-ci, le dichlorprop, le 2,4-D et le 2,4,5-T ont un pKa voisin de 2,8-2,9 tandis que le MCPA et le mecoprop-P possèdent des pKa de l'ordre de 3,75. Ces séries de pKa très proches ont été sélectionnées pour permettre de tester la similitude des mécanismes d'adsorption pour ces composés.

L'acide salicylique et l'acide benzoïque, bien que n'étant pas des pesticides, ont été sélectionnés pour représenter des molécules 'modèles' du fait de leur relative simplicité. L'acide salicylique possède un seul cycle, un groupement carboxyl et un groupement hydroxyl. Son pHa est de 2,97. L'acide benzoïque n'est formé que d'un cycle et d'un groupement carboxyl. Son pKa est de 4,2.

Le dicamba a été retenu sur la base de son pKa (1,95) qui est un des plus faibles des pesticides homologués dans l'Union Européenne. Le metsulfuron-methyl est une molécule de la famille des sulfonylurées, de pKa 3,75.

Le glyphosate a été retenu sur la base de sa relative ubiquité dans les compartiments environnementaux français bien que sa structure chimique soit complexe (composé triacide ; pKa : 2,34 - 5,73 - 10,2) et que l'interprétation de données d'adsorption puisse ainsi être considérée comme *a priori* difficile.

2.2. CORRELATION ENTRE RETENTION ET PROPRIETES DES SOLS

2.2.1. Détermination de l'adsorption des sols vis-à-vis des pesticides

Les propriétés de rétention des 51 sols vis-à-vis des 10 pesticides étudiés ont été déterminées à l'aide d'une méthode simplifiée en batch utilisant deux solutions initiales de pesticides.

Les sols ont dans un premier temps été séchés à l'air libre et tamisés à une taille < 2 mm. Les solutions mères de pesticides marqués ont été préparées dans l'acétonitrile, le méthanol ou l'eau MilliQ selon l'identité des molécules. La pureté radiochimique des différents pesticides marqués a été vérifiée par comparaison des concentrations obtenues par un Compteur à Scintillation Liquide et celles obtenues par HPLC/UV. Des taux de pureté <90% ont été relevés et les solutions ont donc été purifiées afin d'obtenir des puretés >95%. La purification s'est faite par HPLC et a fait intervenir jusqu'à 7 passages. Les solutions mères purifiées présentent des activités spécifiques variant de 1,4 x 10^{10} à 1,22 x 10^{11} dpm/mmoL. Un rapport très détaillé

présentant les différentes procédures de mesure de la pureté radiochimique et de purification est disponible.

A l'exception du sol de Bignan et de 3 sols de La Jaillère, cinq grammes de sol tamisés à 2 mm sont mis en contact avec 10 ml d'une solution de pesticides pendant une durée de 24 heures à 20 °C dans l'obscurité (rapport liquide/solide 1/2). Les expériences pour le sol de Bignan et les 3 sols de La Jaillère ont été effectuées avec 2,5 grammes de sol pour 5 ml de solution (soit un même rapport liquide/solide de 1/2) car ces sols n'étaient pas disponibles en quantité suffisante. Les tubes utilisés sont des tubes en verre Corex d'une capacité de 15 ml. Toutes les solutions de pesticides ont été préparées dans un matrice CaCl₂ 10⁻²M afin de se rapprocher au maximum des conditions de la solution du sol. Des 'blancs' ont été réalisés à l'aide de solutions non marguées afin de tenir compte de la radioactivité naturelle des différents échantillons de sol. Les concentrations initiales en pesticides qui ont été utilisées étaient de 0.005 et 0.05 mmol/l. L'utilisation de concentrations molaires identiques pour les différents pesticides a été préférée à l'utilisation des concentrations massigues identiques car la modélisation des résultats en est ainsi facilitée. Le travail a été effectué avec un mélange chaud / froid (2000 dpm/mL en chaud et le reste en froid). La durée d'agitation de 24 heures a été sélectionnée pour des raisons pratiques et il est possible qu'un véritable équilibre n'ait pas été atteint pour la durée retenue mais les cinétiques de beaucoup de pesticides montrent que cette durée est suffisante.

A l'issue des 24 heures d'agitation, les tubes en verre sont centrifugés et un aliquot du surnageant est prélevé pour analyse de radioactivité à l'aide d'un compteur à scintillation liquide (Tricarb 2300 TR). Le pH du surnageant est par ailleurs mesuré à l'aide d'un pH-mètre (Mettler SevenMulti avec une électrode combinée Mettler INLAB422). Les concentrations adsorbées (concentrations 'solides') sont déterminées par différence entre les concentrations initiales et les concentrations mesurées dans les surnageants de centrifugation ('concentrations liquides'). Les valeurs de Kd sont obtenues en effectuant le ratio Concentration solide / Concentration liquide. Toutes les expériences ont été réalisées en duplicats.

2.2.2. Résultats des expériences d'adsorption

Les coefficients de partage obtenus pour les 510 combinaisons sols-molécules (concentration initiale 0,05 mol/l) sont présentés synthétiquement dans le tableau cidessous (Annexe 5).

Les Kd les plus élevés ont été obtenus pour la rétention de l'acide salicylique sur le sol de Brésil 1. Le Dicamba n'a pas été adsorbé sur de nombreux sols.

De manière globale, l'adsorption la plus élevée a été obtenue pour l'acide salicylique (Kd moyen 103,5 l/kg) tandis que la molécule la moins retenue était le dicamba (Kd moyen 0,1 l/kg). D'un point de vue sols, le sol présentant le plus fort potentiel d'adsorption est le sol de Brésil 1 (Kd moyen 170 l/kg) tandis que le sol retenant le moins les différents pesticides ioniques considérés est le sol de Roujan 3 (Kd moyen 3,9 l/kg).

La classification des rangs des Kd obtenus pour les 51 sols est : Glyphosate > Acide salicylique > Acide benzoïque > 2,4,5-T > 2,4-D > MCPA > dichlorprop > mecoprop > metsulfuron-methyl > dicamba De manière globale, l'adsorption la plus élevée a été obtenue pour le glyphosate tandis que la molécule la moins retenue était le dicamba.

D'un point de vue sols, le sol présentant le plus fort potentiel d'adsorption pour la totalité des molécules est le sol de La Réunion 6 tandis que le sol retenant le moins les différents pesticides ioniques considérés est le sol de La Jaillère 4.

2.2.3. Examen des relations entre rétention et propriétés des sols

L'examen des relations entre les caractéristiques de rétention et les propriétés des sols a été entrepris à travers l'étude de matrices de corrélation et d'Analyses en Composantes Principales. Des graphiques croisant les différents Kd et les propriétés des sols ont par ailleurs été réalisés (Surdyk et al., 2006) afin de détecter d'éventuelles relations non-linéaires entre les différentes variables. Seuls les principaux résultats pour les sols européens sont rappelés dans le présent rapport car ils servent de base au travail de la seconde partie. Le seuil de significativité statistique pour notre échantillon est de 0,40 pour une probabilité de 95%. Dans le reste du texte, les Kd1 se référent aux Kd mesurés pour des concentrations en pesticide égale à 0,005 mol/l tandis que les Kd2 se réfèrent aux coefficients de sorption calculés pour des concentrations initiales de 0,05 mol/l. Si aucun indice n'est précisé alors la remarque s'adresse à la moyenne de ces deux Kd. Des expériences préliminaires ont mis en évidence la relative linéarité des Kd étudiés sur la plage de concentration étudiée.

Les teneurs en **sable, limon et argile** ne semblent pas avoir d'effet marqué sur les variations de Kd1 pour la plupart des molécules sur les sols européens. Seules les valeurs des coefficients d'adsorption de l'acide salicylique semblent liées à la teneur en argile (coefficient de corrélation 0,7). Cette singularité suggère l'idée que l'acide salicylique est adsorbé par des phénomènes différents de ceux des autres pesticides étudiés. Aucune des trois composantes de la granulométrie ne semble être un bon indicateur de l'adsorption des pesticides.

Une relation linéaire semble exister entre la **matière organique** et les coefficients d'adsorption de la plupart des matières actives étudiées. Cette relation n'est pas surprenante et a déjà été observée dans de nombreux cas. La relation linéaire est nette pour le dichlorprop (Illustration 15), le 2,4-D, le MCPA et mecoprop. Elle est moins marquée pour le 2,4,5-T, le dicamba et le metsulfuron-methyl. Les coefficients de corrélation calculés oscillent entre 0,5 et 0,6. Le sol de Kerlavic (KERL) se singularise en sortant de la linéarité pour toutes ces molécules. Sa teneur en matière organique est certes élevée (4,9%) mais ses propriétés d'adsorption sont très supérieures à celle des autres sols. Son Kd1 est d'ailleurs supérieur à celui de quatre autres sols ayant un taux de matière organique plus important que le sien. Le taux de matière organique ne peut donc pas expliquer seul l'adsorption pour ce sol. Aucune relation mettant en relation rétention et taux de matière organique présente un Kd négativement corrélé avec la matière organique. La rétention des produits dans les sols est corrélée avec la matière organique pour huit des dix molécules étudiées.



Illustration 15 : Kd du dichlorprop (ml/kg) en fonction la matière organique pour les sols tropicaux et les sols européens. Concentration initiale : 0.005 mol/l

Une relation de type 'courbe en cloche' semble exister entre les coefficients d'adsorption et le **pH** (Illustration 16). Ce phénomène est surtout visible pour le pH_{eau} et dans une moindre mesure pour le pH_{CaCl2} et pour pH_{KCl}. Le maximum d'absorption est aux alentours de pH_{eau} 5 – 5,5. Lorsque le pH est supérieur à 6,5, les Kd sont moins élevés, voire nuls. Sur le peu de sols analysés possédant un pH inférieur à 5, les Kd sont peu élevés. L'aspect en cloche de la courbe reliant le Kd et le pH_{eau} doit donc son origine à la présence de deux sols viticoles au pH inférieur à 5 (BAN et VIA). En l'absence de ces deux sites, la courbe reliant Kd et acidité serait plus linéaire et montrerait une relation négative entre rétention et pH. Ainsi, La relation exacte existant entre rétention et pH doit être précisée, les faibles adsorptions des sols de BAN et de VIA n'étant peut-être pas dues au pH. Les coefficients de corrélation linéaire calculés entre les pH et les Kd sont négatifs et assez élevés (de 0,5 à 0,7). Sept des dix molécules présentent une corrélation de l'adsorption avec les pH_{eau}, pH_{KCl} et pH_{CaCl2}.



Illustration 16 : Kd du dicamba (ml/kg) en fonction du pHeau pour les sols tropicaux et les sols européens. Concentration initiale : 0.005 mol/l

Peu de sols retenus ont une teneur en **CaCO**₃ élevée, pour de nombreux sites, la teneur en CaCO₃ des sols ne dépasse la limite de détection (1 g/kg). Aucune relation ne semble relier les Kd et la teneur en CaCO₃ dans les sols. En ce qui concerne le calcium extrait à l'acétate d'ammonium (**CA_AAF**), aucune corrélation franche ne semble exister entre les concentrations en Ca²⁺ échangeable et le Kd des pesticides sur les sols. Seules deux faibles corrélations linéaires négatives sont calculables entre les Kd du dicamba (coefficient de corrélation = -0,46) et le Kd du glyphosate (coefficient de corrélation = 0,41). Aucune relation ne semble exister entre les variations de la teneur en calcium total (**CA_TOT**) et les variations des coefficients de sorption dans les sols. Aucun des indicateurs du calcium ne semble être en mesure d'être un indicateur intéressant pour la modélisation des variations de l'adsorption dans les sols.

Aucune relation ne semble exister entre les variations de la teneur en phosphore et les variations des coefficients de sorption dans les sols. Le phosphore ne semble pas avoir d'influence sur l'adsorption des pesticides dans le sol. La variable **PDYER** ne pourra pas servir pour la modélisation de la sorption dans le cadre de cette étude.

L'action de la **CEC** ne pourra pas être utilisée dans le cadre de la modélisation de l'adsorption des pesticides dans les sols puisque aucune corrélation entre les Kd et la variable CEC ne semble exister. Cette conclusion pose un problème pour la modélisation car la CEC avait été identifiée comme un élément discriminant des sols étudiés grâce aux ACP (§2.1.3, p.30).

Aucune relation ne semble exister entre les variations de la teneur en magnésium extrait à l'acétate d'ammonium (**MG_AAF**) et les variations des coefficients de sorption dans les sols. Dans le cas du magnésium total (**MG_TOT**), aucune corrélation entre les variations de teneurs et les coefficients de sorption n'est significative dans les sols. Dans le cadre de cette étude, les indicateurs de magnésium ne pourront pas être utilisés pour la modélisation des sols car aucune corrélation n'a été mise en évidence entre les variables MG_AAF ou MMG_TOT et le Kd.

Aucune relation ne semble exister entre les variations de la teneur potassium extrait à l'acétate d'ammonium (**K_AAF**) et les variations des coefficients de sorption dans les sols sauf pour l'acide salicylique. Les coefficients de corrélation entre le Kd de cet acide et la teneur en K⁺ échangeable sont faibles, variant de -0,4 à -0,5. De faibles corrélations positives sont mises en évidence entre les variations de la teneur en potassium total (**K_TOT**) et les coefficients de sorption de l'acide salicylique, du glyphosate, du dicamba et du metsulfuron-methyl sur les sols. Pour ces quatre molécules, les coefficients de corrélation varient autour de 0,4. L'utilisation de la variable K_AAF ne pourra pas servir à expliquer les variations de sorption dans les différents sols. La mise en évidence de la relation entre le K_TOT et le Kd du glyphosate est intéressante pour une autre étude car peu de propriétés des sols permettent d'expliquer les variations de rétention pour ce produit.

Aucune relation ne semble exister entre les variations de la teneur en sodium extrait à l'acétate d'ammonium (**NA_AAF**) et les variations des coefficients de sorption dans les sols sauf pour l'acide salicylique. Les coefficients de corrélation entre le Kd de cet acide et la teneur en Na⁺ échangeable sont faibles (de -0,5 à -0,6). De nombreuses relations semblent exister entre les variations de la teneur en total en Na⁺ (**NA_TOT**) et les variations des coefficients de sorption dans les sols. Une corrélation positive est observable entre NA_TOT et les Kd1 du dichlorprop, du 2,4-D, du 2,4,5-T, du MPCA, du metsulfuron-methyl et du mecoprop (Illustration 17). Les coefficients de corrélation calculés vont de 0,4 à 0,5. Ces faibles coefficients de corrélation sont notamment dus à l'échantillon de Kerlavic (KERL). Ce sol présente les Kd1 les plus élevés pour les pesticides étudiés et la concentration en NA_TOT la plus haute (1,06 g/kg). L'utilisation des variables relatives à l'ion Na⁺ semble devoir être écartée pour un futur modèle. Peu de relations existent entre la variable NA_AAF et les Kd1. Les corrélations entre NA_TOT sont, quant à elles, trop influencées par un seul sol (KERL).



Illustration 17 : Kd du mecoprop (ml/kg) en fonction du Na (total) (g/100g) pour les sols européens. Concentration initiale : 0,005 mol/l

Aucune relation ne semble exister entre les variations de la teneur en manganèse extrait à l'acétate d'ammonium (**MN_AAF**) et les variations des coefficients de sorption dans les sols. Une faible relation (vers 0,5) excite entre les Kd1 de l'acide benzoïque et le manganèse total (**MN_TOT**). C'est la seule corrélation observée pour l'acide benzoïque, toutes caractéristiques confondues. L'utilisation de la variable MN_AAF ne sera pas intégrée dans la modélisation des variations d'adsorption car aucune corrélation significative n'est détectée pour les sols. En revanche, la variable MN_TOT pourra être utilisée dans le cas spécifique de l'acide benzoïque car c'est la seule relation existant pour cet acide. Cette propriété est intéressante car cet acide répond peu aux caractéristiques des sols influençant les autres molécules.

Des variations de type linéaire semblent exister entre les variations de la teneur en aluminium extrait au chlorure de potassium (**AL_KCL**) et les variations des coefficients de sorption du dichlorprop, du 2,4-D, du dicamba, du MCPA, du metsulfuron-methyl et du mecoprop (Illustration 18) dans les sols. Les coefficients de corrélation restent cependant plutôt faibles (de 0,4 à 0,6). Des relations linéaires sont mises en évidence entre les variations de la teneur en aluminium extrait par la méthode TAMM (**AL_TAMM**) et les variations des coefficients de sorption du dichlorprop, du 2,4-D, du 2,4,5-T, du MCPA et du mecoprop dans les sols européens. Les coefficients de corrélation restent aux alentours de 0,4 pour toutes ces molécules, bien qu'il faille noter que ces faibles valeurs sont largement dues à une valeur extrême. Le sol de Kerlavic allie de forts coefficients d'adsorption à une teneur en AL_TAMM élevé ce qui peut expliquer les faibles corrélations observées. Ce sol présente les Kd1 les plus élevés

pour ces pesticides et la concentration en AL_TAMM la plus haute. Aucune relation ne semble exister entre les variations de la teneur en aluminium extrait par la méthode Mehra-Jackson (AL_MJ) et les variations des coefficients de sorption dans les sols sauf pour l'acide salicylique. Les coefficients de corrélation entre les Kd1 de cet acide et AL_MJ vont de 0,4 à 0,5. Aucune relation ne semble exister entre les variations de la teneur en aluminium total (AL_TOT) et les variations des coefficients de sorption dans les sols sauf pour l'acide salicylique. Les coefficients de corrélation entre les Kd1 de cet acide et acide et acide sur les sols sauf pour l'acide salicylique. Les coefficients de corrélation entre les Kd1 de cet acide sur les sols et AL_TOT sont aux alentours de 0,6. Seules deux des variables relatives à l'aluminium présentent des corrélations intéressantes avec les Kd1 des sols (AL_KCL et AL_TAMM). Une Analyse en Composantes Principales menée sur les sols a montré qu'aucune de ces variables n'était reliée au pH ou à la teneur en matière organique. Une de ces deux variables pourra donc être utilisée pour la modélisation de la rétention dans les sols.



Illustration 18 : Kd du mecoprop (ml/kg) en fonction Aluminium KCl (cmol+/kg) pour les sols tropicaux et les sols européens. Concentration initiale : 0.005 mol/l

Aucune relation ne semble exister entre les variations de la teneur en silicium extrait par la méthode TAMM (**SI_TAMM**) et les variations des coefficients de sorption dans les sols. Aucune relation ne semble exister entre les variations de la teneur en silicium extrait par la méthode Mehra-Jackson (**SI_MJ**) et les variations des coefficients de sorption dans les sols.Les variables SI_TAMM et SI_MJ ne pourront pas être retenues pour la modélisation car aucune corrélation n'est observée pour les sols.

Aucune relation ne semble exister entre les variations de la teneur en fer extrait par la méthode TAMM (**FE_TAMM**) et les variations des coefficients de sorption dans les sols. Aucune relation ne semble exister entre les variations de la teneur en fer extrait

par la méthode Mehra-Jackson (**FE_MJ**) et les variations des coefficients de sorption dans les sols. Aucune relation ne semble exister entre les variations de la teneur en fer total (**FE_TOT**) et les variations des coefficients de sorption dans les sols sauf pour l'acide salicylique. Son coefficient de corrélation avec les variations de la teneur en fer total se situe autour de -0,4. L'étude des corrélations entre rétention et propriétés des sols révèle que les teneurs en fer ne présentent que peu d'influences sur l'adsorption des sols étudiés.

L'examen croisé des caractéristiques de rétention des différents sols et de leurs propriétés physico-chimiques permet d'affirmer qu'il n'existe pas de propriété de sol unique permettant d'expliquer de manière satisfaisante les variations dans les différents sols et ceci, quelle que soit la molécule considérée. Les variables permettant d'expliquer au mieux ces variations sont d'une part le pH et d'autre part la matière organique, ce qui confirme l'hypothèse de départ de cette étude selon laquelle ce sont ces deux propriétés qui régulent le devenir des pesticides ioniques dans les sols. Le fait que les teneurs en sesquioxydes de fer et d'aluminium dans les sols, qu'ils soient d'origine européenne ou tropicale, est surprenante au vu d'un certain nombre de résultats scientifiques publiés dans la littérature mettant en évidence des influences importantes de ces composés dans la régulation de l'adsorption, et ceci même pour des sols européens. La multiplicité des propriétés intervenant dans la régulation de l'adsorption souligne la présence de nombreux mécanismes d'adsorption qui contribuent à la rétention globale des pesticides ioniques. Cette situation contraste avec celle rencontrée pour les molécules neutres pour lesquelles la matière organique est le support très majoritaire des phénomènes d'adsorption.

2.3. CORRELATION DE L'ADSORPTION DES PESTICIDES ENTRE-EUX

La matrice de corrélation croisant les Kd obtenus pour les différentes molécules révèle une relative similitude ($r^2 = 0.9$) dans l'adsorption des sept molécules suivantes : dichlorprop, 2,4-D, 2,4,5-T, dicamba, MCPA, mecoprop-P et metsulfuron-methyl (Illustration 19). Les gammes de variation de Kd obtenues pour ces différents produits sont néanmoins différentes. Les fortes corrélations suggèrent que ces sept produits s'adsorbent probablement par des mécanismes identiques ou tout du moins équivalents. Les corrélations de rétention sont les plus marquées pour les quatre chlorophenoxyacides que sont le dichlorprop, le 2,4-D, le MCPA et le mecoprop-P. Ces quatre composés présentent un cycle chloré avec une chaîne aliphatique terminée par une fonction carboxyle. La bonne corrélation de l'adsorption du metsulfuron-methyl avec celles des six autres molécules est remarquable compte tenu des différences de structure et de poids moléculaire.

Le glyphosate, l'acide salicylique et l'acide benzoïque présentent un comportement singulier vis-à-vis des autres composés étudiés. Ceci se traduit par des coefficients de corrélation faibles (Illustration 19) et par des comportements particuliers vis-à-vis des propriétés des sols (§2.2; p.37). Ces éléments suggèrent des mécanismes d'adsorption différents pour ces trois produits. Le fait que le glyphosate présente un comportement différent est peu surprenant puisque cette molécule est le seul triacide (pKa 2,3 / 5,7 / 10,2) parmi les 10 composés étudiés. Les différences de comportement des acides salicylique et benzoïque sont plus surprenantes. La relative similitude de

conformation moléculaire pouvait laisser présager d'une relative corrélation des résultats de sorption pour le dicamba et l'acide benzoïque. Suite à ces observations, des expériences ont été renouvelées mais elles ont confirmé les résultats acquis pour ces deux produits. Les faibles corrélations suggèrent que les mécanismes d'adsorption de ces deux molécules font intervenir des fonctions chimiques autres que la fonction carboxyle.

	Kd	Kd	Kd	Kd	Kd 245T	Kd	Kd	Kd	Kd	Kd
	ACB	ACS	dichiorprop	2,4-D	2,4,5 1	giyphosate	uicamba	NICPA	IVISIVI	NIECO
Kd ACB	1									
Kd ACS	-0,455	1								
Kd dichlorprop	0,158	-0,259	1							
Kd 2,4-D	0,166	-0,269	0,995	1						
Kd 2,4,5 T	0,017	-0,297	0,772	0,747	1					
Kd glyphosate	0,393	-0,066	0,326	0,327	0,113	1				
Kd dicamba	0,416	-0,333	0,779	0,788	0,384	0,591	1			
Kd MCPA	0,178	-0,272	0,993	0,998	0,734	0,349	0,805	1		
Kd MSM	0,163	-0,273	0,877	0,883	0,529	0,442	0,880	0,890	1	
Kd mecoprop-p	0,135	-0,235	0,992	0,981	0,781	0,300	0,759	0,978	0,867	1

Illustration 19 : Matrice de corrélation (Pearson) entre les Kd des différentes molécules testées sur les sols européens (ACB = Acide benzoïque, ACS=Acide salicylique, MSM= Metsulfuronmethyl). Les coefficients de corrélation supérieurs à un seuil de 0,7 ont été indiqués en gras.

Une Analyse en Composantes Principales a été réalisée sur les Kd dans le but d'avoir une meilleure compréhension des relations entre les adsorptions des molécules. Les Kd ont été remplacés par leur rang dans le jeu de données de façon à éviter que les différences de Kd ne biaisent les résultats.

Les deux premiers axes de l'ACP des relations entre les molécules expliquent 78% de la variabilité des données (Illustration 20). Le premier axe explique 66,5% de la variabilité à lui seul. Les principales variables y contribuant sont les Kd1 et Kd2 du dichlorprop, les Kd1 et Kd2 du 2,4-D, les Kd1 du 2,4,5-T, les Kd1 et Kd2 du dicamba, les Kd1 et Kd2 du MPCA et les Kd1 et Kd2 du mecoprop. La contribution de chacune de ces variables est comprise entre 5 et 7%. Chacune des variables a donc quasiment la même influence sur l'axe. Toutes ces variables sont corrélées entre elles. Le deuxième axe ne contribue qu'à 11,4% de l'explication des données. Les variables expliquant le plus cet axe sont les Kd1 et Kd2 de l'acide salicylique. Ces deux variables

expliquent à elles seules 74% de l'ase (39% pour Kd1 et 35% pour Kd2). Les deux Kd de l'acide benzoïque expliquent 7% de la contribution chacun. Les contributions des deux acides sont inverses. La contribution de l'acide salicylique est positive, celle de l'acide benzoïque est négative.

La création des axes lors de cette ACP renforce les conclusions tirées après l'analyse du tableau de corrélation. Le dichlorprop, le 2,4-D, le 2,4,5-T, le dicamba, le MPCA, le mecoprop-P et le metsulfuron-methyl sont très liés entre eux. Leurs comportements sont différents de ceux des deux acides étudiés. Les deux acides ne se comportent pas de la même manière et leurs Kd semblent évoluer de façon inverse. Le glyphosate est corrélé aux autres pesticides mais ses similitudes avec les autres matières actives sont moindres.



Illustration 20 : Représentation graphique de la contribution des variables aux deux premiers axes de l'ACP des relations entre les molécules.

Afin d'illustrer la singularité des résultats pour le glyphosate, l'acide benzoïque et l'acide salicylique, une nouvelle Analyse en Composantes Principales a été réalisée en utilisant les sols comme variables et les différentes molécules comme individus (Illustration 21). Les deux premiers axes représentent 98,3% de la variabilité. La projection des molécules dans cette représentation est tout à fait éloquente. Les sept molécules préalablement identifiées sont regroupés dans un groupe tandis que glyphosate, acide salicylique et acide benzoïque sont individualisés dans la représentation.



Illustration 21 : Projection des molécules dans les deux premiers axes d'une ACP en utilisant les sols comme variables.

Le dichlorprop, le 2,4-D, le 2,4,5-T, le dicamba, le MPCA, le mecoprop-P et le metsulfuron-methyl sont très liés entre eux. Leurs comportements sont différents de ceux des deux acides simples étudiés. Les deux acides simples ont des comportements différents et leur Kd semble évoluer de façon inverse. Le glyphosate est corrélé aux autres pesticides mais les similitudes avec les autres matières actives sont moindres.

L'étude statistique des données de rétentoion démontre un comportement relativement similaire de sept molécules sur les 10 étudiées en ce qui concerne la relation entre rétention et propriétés des sols. Ces sept molécules n'appartiennent pas toutes à la même famille chimique et présentent pour certaines des structures chimiques assez différentes. Les trois composés présentant des caractéristiques d'adsorption singulières par rapport aux 7 autres sont le glyphosate, l'acide benzoïque et l'acide salicylique. Les raisons des différences notées entre ces deux dernières molécules et le groupe des sept composés précédemment cités ne sont toujours pas expliquées à ce stade.

3. Etude de l'influence spécifique du pH sur la retention

Les premières expériences mises en place pour un grand nombre de sols et de pesticides ioniques ont permis de mettre en évidence un effet pH sur la rétention des produits ioniques. Des expériences complémentaires visant à préciser les influences et processus liés à des changements de pH ont été entreprises. Elles ont consisté à modifier le pH des sols de manière artificielle et à déterminer les capacités d'adsorption pour un nombre limité de combinaisons de sols et de pesticides.

3.1. SELECTION DES SOLS ET DES MOLECULES

En se basant sur les résultats obtenus dans la phase de screening, quatre sols agricoles européens aux caractéristiques physico-chimiques particulièrement contrastées ont été sélectionnés. Cette sélection s'est particulièrement appuyée sur l'étude des variations des Kd en fonction de pH_{eau} pour les sols (Illustration 22).



Illustration 22 : Kd du dichlorprop en fonction du pHeau. Le graphique est tiré des résultats des expériences de screening. Les cercles rouges indiquent les sols selectionnés pour les expériences sur le pH.

Les sols à teneurs en calcaire trop importantes ont été écartés car l'effet tampon liés aux éléments carbonatés rend leur acidification très difficile dans les conditions de laboratoire. Les sols retenus ont été au final les sols de Kerlavic, Vias, La Jaillière et Brévilles. Ces quatre sols ont des caractéristiques physico-chimiques contrastés et présentent des comportements différents vis-à-vis de l'adsorption des pesticides (Illustration 23).



Illustration 23 : Comparaison des analyses de sols des sites sélectionnés sur un échelle logarithmique. Les propriétés de sols sont comparés a des Kd.

Les caractéristiques de rétention du 2,4-D, du dicamba et du metsulfuron-methyl (MSM) ont été établies pour les quatre sols. Ces trois molécules ont été sélectionnées car elles ont été jugées représentatives du groupe de 7 molécules au comportement identique (§2.3, p.45). Les deux acides simples et le glyphosate ont été écartés car leur comportement se révèle trop atypique.

Les courbes de rétention des trois pesticides ont été réalisées par la méthode "en batch" communément utilisée (Illustration 24).



Illustration 24: Présentation de la méthode de mesure de l'adsorption de pesticide "en batch" par scintigraphie

Les échantillons de sol prélevés ont été séchés puis broyés grossièrement avec un mortier en porcelaine jusqu'à passer au travers d'un tamis en inox aux mailles inférieures à 2 mm. 5 grammes de sol broyé ont été versés dans des tubes en verre Pyrex de 20 ml contenant 9 ml d'une solution de CaCl₂ (0,01 M) et équipés d'un couvercle en téflon. Lors des expériences sur l'influence du pH, les sols ont été rendus plus acides par l'ajout d'une solution de HCI (5 M) préparée dans du CaCl₂ (10⁻² M) ou plus basiques avec différents volumes de solution de NaOH (1 M) préparée dans du CaCl₂ (10⁻² M) en fonction des besoins. La gamme de pH testé s'étend de d'environ 1,5 à 9,5. Dans toutes les expériences, les préparations, réalisées en duplicat, ont été agitées pendant 24H à 20 °C (phase d'équilibre).

Après la phase d'équilibre, 1 ml de solution de pesticide marqué radioactivement (¹⁴C) à une concentration de 0,05 mmol/l a été ajouté aux broyats. Cette valeur correspond à une concentration plus élevée que celles utilisées lors de la phase de screening. Les tubes ont ensuite été agités pendant 24 heures à 20°C dans le noir avant d'être centrifugés pendant 30 minutes à 2000 tpm (centrifuge Jouan C1000-S5). Après ce temps d'agitation et de centrifugation, la distribution de la radioactivité entre les phases solide et liquide est établie.

Trois millilitres de surnageant, représentant la phase liquide du sol, ont été placés dans des flacons à scintillation de 20 ml en polyéthylène (Zinsser Analytic) avec 10 ml de scintillant Aquasafe 300 + (Zinsser Analytic). Les flacons ont été agités une dernière fois avant d'être mis au repos pendant 2 heures au réfrigérateur. Pour finir, la radioactivité a été mesurée avec un compteur Tricarb 2300 TR. Cette radioactivité permet de déterminer la concentration finale en pesticide de la phase liquide. La différence entre la concentration initiale et la concentration finale permet de calculer le coefficient d'adsorption du pesticide.

3.2. INFLUENCE DU PH SUR LA RETENTION

La variation artificielle du pH des sols sélectionnés a permis de calculer des Kd en fonction du pH. Les résultats expérimentaux des expériences de screening (§2.2; p.37) ont été ajoutés aux valeurs expérimentales de cette partie à titre de comparaison. La bonne intégration des Kd de la phase 1 aux Kd obtenues dans ces nouvelles expériences démontre la consistance et la robustesse des méthodes utilisées.

Une relation linéaire entre le Kd et le pH est visible pour le dicamba sur le sol de La Jaillière pour des pH compris entre 2,5 et 6 (Illustration 25). A partir de pH 6, les Kd s'écartent de la relation linéaire. Deux valeurs, mesurées d'adsorption sont négatives ce qui traduit d'une part la faiblesse de l'adsorption et, d'autre part, l'incertitude liée à la mesure. Au-delà de pH 6, l'adsorption du dicamba ne peut plus être mesurée sur le sol de La Jaillière. La rétention du MSM sur le sol de La Jaillière montre un profil quasiidentique à celui du dicamba (Illustration 25). La variation du Kd est linéaire jusqu'à pH 5 puis la courbe s'infléchit pour devenir parallèle à l'axe des abscisses à partir de pH 6. Même si les profils sont très similaires, les valeurs de Kd sont très différentes entre le MSM et le dicamba. Le coefficient de rétention maximum mesuré pour le dicamba n'atteint pas 0.2 l/kg tandis que celui mesuré pour le MSM dépasse 4.5 l/kg. La variation du Kd du 2,4-D sur le sol de La Jaillière (Illustration 25) est différente de celles des autres pesticides. Pour des valeurs de pH inférieures à 3, le Kd augmente avec le pH pour atteindre un maximum pour pH 3 (Kd =1,3 l/kg). Pour les valeurs de pH supérieures à 3, le Kd diminue fortement tandis que le pH augmente. Pour des pH supérieurs à 6, le Kd est presque nul. Le profil général de la variation du Kd avec le pH a la forme d'une gaussienne.



Illustration 25 : Influence du pH sur le coefficient d'adsorption du dicamba, du MSM et du 2,4-D sur le sol de la Jaillière. Concentration initiale : 0,5 mol/l.

L'influence du pH sur les Kd des pesticides dans les sols de Kerlavic est différente de celle observée sur les sols de La Jaillière. Par exemple dans le cas du dicamba (Illustration 26), la relation n'est pas linéaire. Le Kd diminue de manière de moins en moins importante lorsque le pH augmente. A partir de pH 6, le Kd est presque nul. Sur le sol de Kerlavic, le MSM a un comportement atypique (Illustration 26). Pour les pH acides (pH 2 à pH 7), la variation du Kd ressemble à celle décrite pour le dicamba mais pour un pH supérieur à 7, le Kd du MSM augmente. Ceci peut traduire une augmentation de la sorption due au relargague de matière organique en solution sous l'action de l'attaque par NaOH. Cette augmentation du Kd est sans aucun doute un

artefact de laboratoire, la méthode d'alcanisation utilisée ayant profondément modifié la matière organique du sol. Ceci s'est traduit par des couleurs plus sombres des surnageants dans les tubes d'expérience. Sur les sols de la Jaillière et de Kerlavic, le pH a une influence presque identique sur le Kd du 2,4-D (Illustration 26). Un maximum de sorption est observé autour de pH 3 sur les deux sols bien que la valeur de Kd soit plus importante à Kerlavic (16 l/kg) qu'à La Jaillière (1,3 l/kg). La diminution du Kd dans le sol de Kerlavic est plus linéaire que dans le sol de La Jaillière pour des pH faibles.



Illustration 26 : Influence du pH sur le coefficient d'adsorption du dicamba, du MSM et du 2,4-D sur le sol de Kerlavic. Concentration initiale : 0,5 mol/l.

La valeur maximale de rétention (0,3 l/kg) pour le dicamba sur le sol de Vias est atteinte pour les pH les plus faibles (Illustration 27). La diminution du Kd avec l'augmentation du pH n'est pas aussi importante que sur le sol de Kerlavic. Dans le sol de Vias, l'influence de pH sur la rétention du MSM (Illustration 27) ressemble à celle observée pour le dicamba même si les valeurs maximum de rétention sont différentes (2 l/kg pour le MSM contre 0,3 l/kg pour le dicamba). Pour tous les pesticides, le Kd augmente pour des pH supérieurs à 6. A partir de pH 8, la rétention du 2,4-D augmente de façon telle qu'elle atteint des valeurs supérieures à celles mesurées pour les pH les plus acides (Illustration 27). Comme pour le sol de Kerlavic, ces augmentations peuvent être provoquées par un relargage de matière organique en solution. Cette particularité mise à part, la courbe présente une diminution presque linéaire jusqu'à pH 5 puis la courbe diminue pour devenir stable à partir de pH 7. L'adsorption pour des pH supérieurs à 7 est pratiquement nulle. Un point représentant une adsorption nulle pour un pH très faible (pH 1,59) a été observé pour le sol de Vias mais il est difficile d'établir si ce point correspond à une réalité ou est lié à une difficulté expérimentale.



Illustration 27 : Influence du pH sur le coefficient d'adsorption du dicamba, du MSM et du 2,4-D sur le sol de Vias. Concentration initiale : 0,5 mol/l.

Sur le sol de Brévilles (Illustration 28), le pH a la même influence sur la rétention que dans les autres sols. La diminution est presque linéaire jusqu'à pH 5, la rétention devenant à des valeurs proches de zéro. L'influence du pH sur l'adsorption du MSM à Brévilles (Illustration 28) est semblable à celle décrite précédemment : la diminution du Kd est linéaire avec l'augmentation du pH jusqu'à pH 5, puis la rétention est stable et proche de zéro. La courbe de l'influence du pH sur la rétention de 2,4-D à Brévilles (Illustration 28) présente une double inflexion. La première inflexion, visible sur la plupart des autres courbes, se situe aux alentours de pH 5. La seconde inflexion, visible aux alentours de pH 2, représente un ralentissement de l'augmentation du Kd avec la diminution du pH. Cette seconde inflexion représente probablement le début d'une courbe en cloche, comme décrit précédemment, mais qui n'a pas pu être achevée expérimentalement.



Illustration 28 : Influence du pH sur le coefficient d'adsorption du dicamba, du MSM et du 2,4-D sur le sol de Brévilles. Concentration initiale : 0,5 mol/l.

3.3. SYNTHÈSE

La valeur maximale du Kd du dicamba est d'environ 3 l/kg sur le sol de Kerlavic et de moins de 0,2 l/kg sur le sol de La Jaillière. Ceci démontre que le pH n'est pas le seul facteur influençant la sorption. En revanche pour des pH supérieurs à 7, la rétention est pratiquement toujours nulle quelque soit le sol et le produit considéré.

Les résultats indiquent que le pH a une influence majeure sur le coefficient de sorption pour les pesticides avec un caractère acide. Dans le cas général, le coefficient d'adsorption augmente à mesure que le pH diminue et ce pour tous les sols et tous les pesticides. La modification du coefficient de sorption peut être très importante. Par exemple dans le cas extrême du 2,4-D sur le sol de Kerlavic, le Kd varie de 0,3 kg/l à pH 7,1 jusqu'à 15,2 kg/l à pH 2,7. Ces résultats sont cohérents avec les données bibliographiques. Les modifications de rétention peuvent être particulièrement importantes à pH peu élevé, domaine où les acides faibles se trouvent sous leur forme neutre (-COOH). Dans cette étude, l'adsorption augmente fortement aux alentours de pH 5 (Illustration 29). Ce seuil de pH 5 ne peut pas être relié aux pKa des molécules étudiées. Cette augmentation de l'adsorption avec la diminution du pH est imputable à la diminution de la fraction de forme ionique (-COO⁻) de la molécule. Les mécanismes expliquant pourquoi la forme neutre des pesticides acides est généralement plus fortement adsorbée que la forme anionique sont précisés dans la partie bibliographie (§1.1.2, p.17).



Illustration 29 : Courbe de l'évolution de l'adsorption de certains acides faibles en fonction du pH. Le coefficient d'adsorption augmente plus fortement à partir de pH 4-6.

Un comportement singulier a été noté pour deux des quatre sols (Illustration 10 et Illustration 13) avec une diminution de la rétention avec la baisse de pH, pour des pH très faibles. Cette observation confirme les hypothèses concernant l'action du pH émises lors de la première phase de l'étude (§2.2.2, p.38). Les raisons pouvant expliquer ce type de comportement ont été décrites dans la partie bibliographique (§1.1.2, p.17). Ce type de comportement a été observé expérimentalement pour le terbutrine (Barrriuso & Calvet, 1992; Barriuso et al., 1992) et l'atrazine (Martin-Neto et al., 2001) sur des substances humiques. Les mêmes observations ont été constatées pour plusieurs acides carboxyliques (Nicholls & Evans, 199), le 2,4-D (Watson et al., 1973) ainsi que pour l'acide salicylique (Dubus et al., 2001).



Illustration 30 : Courbe de l'évolution de l'adsorption de certains acides faibles en fonction du pH. Après un seuil, l'adsorption diminue malgré la diminution de pH.

4. Etude des phénomènes de compétition entre les pesticides ioniques dans les sols

La littérature laisse apparaître que la majorité des acides faibles est retenue dans les sols par des mécanismes spécifiques, essentiellement par échange de ligands (Stumm & Morgan, 1996). Ces phénomènes sont susceptibles de contribuer à une forte compétition pour les sites d'adsorption quand deux molécules ioniques sont en solution. Ces phénomènes de compétition ont été récemment démontrés pour le phosphore (de Jonge et al., 2001 ; Gimsing & Borggaard, 2002), un apport phosphoré réduisant la rétention du glyphosate par les sols. Bien qu'ils n'aient pas encore été étudiés, des processus de compétition entre les pesticides pour les sites d'adsorption sont envisageables, surtout dans le cas d'application simultanée de pesticides (mélange). Les phénomènes de compétition entre les pesticides conduiraient à un relargage de polluants dans la solution du sol et donc une disponibilité accrue pour un lessivage vers les eaux souterraines (de Jonge et al., 2001). Le risque réel associé à l'application de pesticides ioniques pourrait donc être largement supérieur à celui estimé par les techniques typiques d'évaluation du risque qui ignorent cette interaction spécifique aux pesticides ioniques.

Des expériences en laboratoire ont été menées afin de déterminer quel est le degré d'augmentation de la mobilité attendu pour les pesticides ioniques en réponse à des phénomènes de compétition. Dans cette partie, les sols de Kerlavic, Brévilles et Feucherolles ont été retenus et les propriétés de rétention ont été établies pour le 2,4-D et le metsulfuron methyl. Les expériences ont par ailleurs été menées avec du glyphosate et une solution de phosphate car la littérature a déjà rapporté des phénomènes de compétition entre ces deux molécules (de Jonge et al., 2001 ; Gimsing & Borggaard, 2002).

4.1. COMPÉTITIONS ÉTUDIÉES

Les courbes de rétention des pesticides ont été réalisées par la même méthode de "batch" que précédemment (Illustration 24). Les phénomènes de compétition ont été mesurés pour chaque couple de molécules. Chacun des couples a donné lieu à deux expériences selon que l'une ou l'autre des molécules ait été introduite en premier dans le tube. En effet, l'ordre dans lequel les matières actives entrent en contact avec le sol peut avoir une influence sur le coefficient d'adsorption respectif des deux pesticides. Dans chacune des expériences, un délai de 24 H a été observé entre l'ajout des deux molécules pour laisser le temps à la première molécule de se lier au complexe adsorbant (phase d'équilibre) avant l'arrivée de la seconde molécule. En plus des expériences sur les couples de molécules, une expérience avec chacun des composés utilisés seul a été réalisée. 16 expériences ont donc été mises en place lors de cette étude pour chaque sol (Illustration 31).

MSM puis Glyphosate	Glyphosate puis phosphate	Phosphate puis MSM	Glyphosate seul
MSM puis 2,4-D	2,4-D puis phosphate	2,4-D puis Glyphosate	MSM seul
MSM puis phosphate	Glyphosate puis MSM	Phosphate puis Glyphosate	Phosphate seul
Glyphosate puis 2,4-D	2,4-D puis MSM	Phosphate puis 2,4-D	2,4-D seul

Illustration 31 : liste des expériences mises en place lors de l'étude de la compétition entre les matières actives

La modification liée à l'ordre d'injection des molécules exceptée, le même protocole expérimental que celui décrit précédemment (Illustration 24, p.51) a été suivi. Le pH a été mesuré à la fin de chaque expérience, ceci permettra d'apprécier les changements de pH provoqués par les matières actives elles-mêmes.

La technique de mesure au ¹⁴C étant une technique très fiable, les écarts de sorption mesurés, même faibles, peuvent être considérés comme significatifs.

4.2. INFLUENCE DES PHENOMENES DE COMPETITION

L'analyse des résultats a commencé par une comparaison entre les valeurs de coefficients d'adsorption des molécules utilisées seules obtenues dans cette expérience avec les valeurs obtenues lors des manipulations précédentes pour les sols de Kerlavic et Brévilles (§3.2, p.52). L'accord entre ces valeurs souligne la cohérence des mesures et la robustesse des méthodes mises en place. L'ensemble des résultats numériques de cette expérience est consultable sous forme de tableau dans l'Annexe 6.

Dans un souci de lisibilité, les résultats sont exposés sous forme de graphiques présentant des écarts de rétention (Illustration 33) plutôt que des valeurs brutes (Illustration 32). Sur les graphiques (Illustration 33), une valeur négative indique que le Kd mesuré dans l'expérience de compétition est plus petit que le Kd mesuré dans l'expérience où le pesticide a été employé seul. A l'inverse, une valeur positive indique une augmentation du Kd par rapport au Kd mesuré pour le composé seul.

Des graphiques présentant les variations relatives par rapport aux valeurs initiales des Kd ont été réalisés pour chacun des couples de pesticides sur chacun de sols (Illustration 34 à Illustration 45). Dans l'ensemble des graphiques suivants, la phase "compétition de X par Y" signifie que la molécule "X" a été introduite dans le milieu avant la molécule "Y".

Correction



Illustration 32 : Variations des coefficients de sorption des molécules de 2,4-D et de MSM en compétition sur le sol de Kerlavic.



4.2.1. Compétitions entre le MSM et le 2,4-D

Dans le cas de MSM et du 2,4-D dans le sol de Kerlavic, un effet de compétition peut être observé (Illustration 34). Le Kd du 2,4-D diminue de 7% lorsque la molécule est ajoutée avant le MSM. La diminution passe à 11% si le 2,4-D est injecté après le MSM. Le Kd du MSM baisse de 9% si du 2,4-D est injecté après du MSM. La diminution atteint 13% si le MSM est injecté en second. Le pH ne semble pas être l'élément explicatif de la diminution des Kd car les coefficients d'adsorption diminuent dans tous les cas, alors que le pH augmente (+0,3%) ou baisse (-1,1%) légèrement en fonction des expériences. La diminution des Kd est donc peut être attribuable à un effet de compétition.



Illustration 34 : Variations des écarts des coefficients de sorption des molécules de 2,4-D et de MSM en compétition par rapport aux valeurs initiales sur le sol de Kerlavic.

Dans le cas de MSM et du 2,4-D dans le sol de Brévilles, un effet de compétition entre les pesticides n'est pas directement observable (Illustration 35). Les résultats recueillis pour le 2,4-D sont à écarter car les Kd sont trop faibles, voire négatifs, pour être représentatifs et interprétables. Les Kd du MSM sont faibles également (minimum 0,02 l.kg⁻¹). Les diminutions de Kd du MSM vont de 26% lorsque le MSM est injecté en premier jusqu'à 82% lorsque le 2,4-D est injecté en premier. Dans les deux manipulations, le pH augmente de près de 15% ce qui pourrait expliquer la baisse du Kd.



Illustration 35 : Variations des écarts des coefficients de sorption des molécules de 2,4-D et de MSM en compétition par rapport aux valeurs initiales sur le sol de Brévilles.

Dans le cas du MSM et du 2,4-D dans le sol de Feucherolles (Illustration 36), le même effet de compétition qu'à Kerlavic est observable. Le Kd de 2,4-D diminue de 9% si la molécule est injectée avant le MSM. Il devient même nul si le 2,4-D est employé après

le MSM, d'où l'importance de l'écart relatif calculé. La diminution des Kd du MSM dans les deux expériences de compétition est de -15%. Le pH ne semble pas être l'élément explicatif des baisses de Kd puisque la variation du pH est similaire dans les deux expériences (+10% à +14%) tandis que les variations de Kd sont très importantes (-9% à - 100%).



Illustration 36 : Variations des écarts des coefficients de sorption des molécules de 2,4-D et de MSM en compétition par rapport aux valeurs initiales sur le sol de Feucherolles .

Les variations des coefficients d'adsorption du MSM et du 2,4-D tendent à prouver qu'un effet de compétition existe entre ces molécules car l'adsorption est généralement plus importante dans les cas où les deux molécules sont utilisées seules. Les variations de pH de la solution du sol, causées par l'ajout de pesticides acides, ne semblent pas pouvoir expliquer seules les variations des Kd. L'ordre dans lequel les matières actives sont ajoutées ne semble pas influer sur les baisses de Kd, peut être parce que les concentrations en pesticides utilisées pour les expériences n'étaient pas suffisantes pour saturer tous les sites d'adsorption du sol.

4.2.2. Compétition entre le glyphosate et le MSM

Dans le cas des deux expériences sur l'usage du 2,4-D et du glyphosate dans le sol de Kerlavic (Illustration 37), l'ajout d'une molécule en premier lors du mélange résulte en un Kd plus important que celui obtenu quand la molécule est utilisée seule. Cette augmentation est probablement due à un artefact expérimental car le Kd d'une molécule doit théoriquement être constant lorsque les conditions du milieu restent identiques. Une variation de pH pourrait expliquer une augmentation d'adsorption mais ici le pH varie peu entre les manipulations. L'augmentation de l'adsorption est peut-être due aux temps de contact avec les sols plus importants lorsque les molécules sont injectées en premier. En effet, si une molécule est injectée en premier, elle reste 48H en contact avec le sol (24H d'attente d'équilibre après la première injection et 24H après la seconde injection) alors que si elle est employée seule, elle ne reste que 24H en contact avec le sol. Dans ces expériences, si le temps de contact peut expliquer des variations de sorption, alors un effet de compétition peut exister. En effet, à temps

de contact identique (24 H, molécule seule ou injectée en second), les Kd sont plus faibles si les molécules sont ajoutées conjointement.



Illustration 37 : Variations des écarts des coefficients de sorption des molécules de MSM et du glyphosate en compétition par rapport aux valeurs initiales sur le sol de Kerlavic.

Un effet de compétition est observable entre le MSM et le glyphosate dans le sol de Brévilles (Illustration 38). En effet, si le MSM est employé avec du glyphosate, son Kd diminue de 12%. La diminution est de 61% si le MSM est injecté après le glyphosate. Le Kd du glyphosate baisse de 6% si le MSM est injecté en second et la diminution atteint 16% quand l'ordre d'injection est inversé. Le pH ne semble pas être un élément explicatif de la diminution des Kd car le coefficient d'adsorption peut varier fortement tandis que le pH varie dans les mêmes proportions au cours des deux expériences.



Illustration 38 : Variations des écarts des coefficients de sorption des molécules de MSM et du glyphosate en compétition par rapport aux valeurs initiales sur le sol de Brévilles.

Au cours des expériences sur l'usage du MSM et du glyphosate dans le sol de Feucherolles, un effet de compétition a aussi été observable (Illustration 39). Le Kd du

MSM diminue de 9% lorsqu'il ajouté en premier, il diminue de 10% si le glyphosate est injecté en premier. Le Kd du glyphosate varie à peine si le MSM est injecté le second (+1%), en revanche la diminution est significative (-10%) si le glyphosate est injecté en second. La faible augmentation de Kd est peut-être due à l'augmentation du temps de contact. Dans ces expériences, le pH évolue beaucoup (variation de 0,7 unité) et est peut être une variable explicative des diminutions des Kd du MSM. En effet, le Kd du MSM diminue quand le pH augmente. L'influence du pH ne peut pas être écartée puisque celui-ci augmente au cours des deux expérimentations.



Illustration 39 : Variations des écarts des coefficients de sorption des molécules des MSM et du glyphosate en compétition par rapport aux valeurs initiales sur le sol de Feucherolles.

Les variations des coefficients d'adsorption du MSM et du glyphosate tendent à prouver que des compétitions entre les deux molécules existent. En effet, les Kd des molécules sont généralement plus importants si les deux molécules sont utilisées seules. Pourtant, l'effet de compétition n'est pas clairement identifiable car des variations de pH ont été observées lors des expériences et les temps de contact sont susceptibles d'influer sur les résultats des expériences. Dans le cas des sols comme Feucherolles, même si l'effet de compétition n'existe pas entre les molécules elles-mêmes (interaction directe), l'augmentation du pH (due à la coexistence de deux molécules acides dans le même tube) pourrait suffire à montrer une influence des pesticides les uns sur les autres (interaction indirecte).

4.2.3. Compétition entre le glyphosate et le 2,4-D

Aucun effet de compétition n'est clairement observable lors de l'utilisation du 2,4-D et du glyphosate dans le sol de Kerlavic (Illustration 40). L'artéfact expérimental, causé par les différences de temps de contact avec le sol, peut être une explication à l'augmentation du Kd des matières actives lorsqu'elles sont injectées en premier. Un effet compétition peut être observé si des Kd mesurés après des temps de contact identiques sont comparés. Par exemple, lorsque le 2,4-D est injecté en second et que son temps de contact avec le sol n'est que de 24H alors son Kd est moins élevé que celui de la molécule employée seule.



Illustration 40 : Variations des écarts des coefficients de sorption des molécules de 2,4-D et du glyphosate en compétition par rapport aux valeurs initiales sur le sol de Kerlavic.

Dans le cas de 2,4-D et du glyphosate dans le sol de Brévilles, un effet de compétition est observable pour le glyphosate (Illustration 41). Les valeurs recueillies pour le 2,4-D sont à écarter car elles sont trop faibles (proches de 0,01 l.kg⁻¹) et rendent les écarts très importants. Un Kd négatif a même été calculé pour l'expérience de compétition dans laquelle le 2,4-D a été introduit en second. Les Kd du glyphosate en mélange diminuent de 13% à 16%. L'influence du pH ne peut pas être écartée puisque celui-ci augmente au cours des deux expérimentations.



Illustration 41 : Variations des écarts des coefficients de sorption des molécule de 2,4-D et du glyphosate en compétition par rapport aux valeurs initiales sur le sol de Brévilles .

Dans le cas de 2,4-D et du glyphosate dans le sol de Feucherolles, un effet de compétition est observable seulement pour le 2,4-D (Illustration 42). Le Kd du 2,4-D diminue de 14% si la molécule est injectée avant le glyphosate. La diminution est de 37% si le glyphosate est injecté en premier. Le pH pourrait être une variable explicative

puisque les coefficients d'adsorption du 2,4-D diminuent systématiquement lorsque le pH augmente. Dans le cas du glyphosate, aucun effet de compétition ne semble exister car la présence du 2,4-D augmente le coefficient d'adsorption dans les deux cas. Un effet de compétition entre le glyphosate et le 2,4-D est difficilement identifiable car les résultats diffèrent entre les expériences.



Illustration 42 : Variations des écarts des coefficients de sorption des molécule de 2,4-D et du glyphosate en compétition par rapport aux valeurs initiales sur le sol de Feucherolles .

Un effet de compétition entre le glyphosate et le 2,4-D est difficilement identifiable car les résultats diffèrent entre les expériences.

4.2.4. Compétition entre les pesticides et les phosphates

Des variations de Kd pour les phosphates n'ont pu être mesurées que pour le sol de Feucherolles, dans les deux autres sols les variations de Kd n'ont pas pu être calculées. Dans toutes les expériences de compétition menées sur le sol de Feucherolles, le Kd des pesticides a diminué quand une solution de phosphate était ajoutée sauf dans le cas d'une injection de glyphosate avant la solution de phosphate (Illustration 43 à Illustration 45).



Illustration 43 : Variations des écarts des coefficients de sorption du 2,4-D et d'une solution de phosphate en compétition par rapport aux valeurs initiales sur le sol de Feucherolles.



Illustration 44 : Variations des écarts des coefficients de sorption du MSM et d'une solution de phosphate en compétition par rapport aux valeurs initiales sur le sol de Feucherolles.



Illustration 45 :Variations des écarts des coefficients de sorption du glyphosate et d'une solution de phosphate en compétition par rapport aux valeurs initiales sur le sol de Feucherolles .

Les études des variations des coefficients d'adsorption du 2,4-D, du MSM et du glyphosate sont difficiles compte tenu du faible nombre de données à disposition. La solution de phosphate semble être un élément pouvant baisser le Kd de ces pesticides au caractère acide, en revanche les pesticides ne semblent pas avoir une action unique sur la solution de phosphate. En effet, le Kd de la solution de phosphate augmente lors de l'ajout de MSM mais diminue fortement lors de l'injection de glyphosate quelque soit l'ordre dans lesquelles les molécules sont mises en contact.

4.3. DISCUSSION

Au-delà des résultats obtenus, le dispositif expérimental adopté ne permet pas de statuer de manière franche sur l'existence de phénomènes de compétition entre molécules présentant des fonctions acides faibles. Le protocole expérimental prévoyait en effet un temps de contact différent entre les pesticides. Dans le cas où la molécule est introduite en premier dans le milieu, elle reste 48 heures en contact avec le sol (24 heures d'attente d'équilibre après la première injection et 24 heures après la seconde injection) alors que si elle est employée seule, elle ne reste que 24 heures en contact avec le sol. L'augmentation de l'adsorption observée dans certaines des expériences est peut-être imputable aux temps de contact avec les sols plus importants lorsque les molécules sont injectées en premier. Le protocole expérimental avait été retenu pour reproduire l'activité en plein champ (les produits sont appliqués les uns après les autres) mais il empêche de statuer clairement sur l'effet compétition. Toutefois, il est intéressant de noter que dans les expériences à temps de contact identiques (24 heures, molécule seule ou injectée en second), les Kd sont généralement plus faibles si les molécules sont ajoutées conjointement ce qui laisse supposer que les pesticides peuvent entrer en compétition.

Un autre facteur susceptible de masquer un effet compétition tient dans les différences de pH résultant de l'introduction de différentes solutions d'acides faibles. Un contrôle fin du pH dans ces conditions est difficilement envisageable.

5. Modélisation de l'adsorption des molécules acides faibles dans les sols

Les expériences de rétention rapportées dans les trois chapitres précédents ont mis en évidence une variation du Kd en fonction du pH. Des travaux de modélisation ont donc été entrepris afin de tenter de prédire le potentiel de rétention des acides faibles en fonction du pH, et ce, pour n'importe quel pesticide. Plusieurs modèles ont été développés en intégrant d'autres propriétés du sol et/ou certaines caractéristiques de conformation de pesticides.

L'étude des expériences précédentes (§2.2.3, p.39 et §3.2, p.52) indique que des relations curvilinéaires peuvent exister entre le Kd et certaines propriétés du sol. Des modèles de régression curvilinéaire ont donc été appliqués en priorité aux données à l'aide d'un logiciel de statistique SAS. Le but de ce travail étant d'obtenir un modèle aisément utilisable dans le cadre de l'homologation, la facilité d'utilisation a été privilégiée.

Dans le cadre de la mise au point du modèle, une moyenne de deux coefficients de sorption (Kd1 et Kd2) mesurés à deux concentrations différentes (§2.2.2, p.38) a été faite.

5.1. MODELE DE REGRESSION CURVILINEAIRE BASE SUR LES PROPRIETES DES SOLS

Le modèle le plus simple pouvant être mis au point est un modèle linéaire reliant le Kd à certaines propriétés du sol dont le pH. 31 propriétés des sols ont été étudiées pour mettre au point le modèle de régressions (Illustration 46).

Propriété
Teneur en argile (g/kg).
Teneur en limon (g/kg).
Teneur en sable (g/kg).
Teneur en matière organique (g/kg).
Azote total (g/kg)
рН _{ксі}
pH _{eau}
pH _{CaCl2}
Teneur en CaCO ₃ (g/kg).
CEC Metson (cmol+/kg).
Teneur en Ca (AAF) (g/kg)
Teneur en Mg (AAF)
Teneur en K (AAF) (g/kg)
Teneur en Na (AAF) (g/kg).
Teneur en Mn (AAF) (g/kg)
Densité (g/ml)

Propriété					
Teneur en Al (KCI) (cmol+/kg					
Teneur en P Dyer (g/kg).					
Teneur en Si (Tamm) (g/kg).					
Teneur en Al (Tamm) (g/kg).					
Teneur en Fe (Tamm) (g/kg)					
Teneur en Si (Mehra-Jackson) (g/100g)					
Teneur en Al (Mehra-Jackson) (g/100g)					
Teneur en Fe (Mehra-Jackson) (g/100g)					
Teneur en Al (Total) (g/100g)					
Teneur en Ca (Total) (g/100g)					
Teneur en Fe (Total) (g/100g)					
Teneur en K (Total) (g/100g)					
Teneur en Mg (Total) (g/100g)					
Teneur en Mn (Total) (mg/kg)					
Teneur en Na (Total) (g/100g)					

Illustration 46 : Propriétés du sol prises en compte lors de la mise au point du modèle linéaire.

Aucun modèle significatif de ce type n'a pu être identifié et les valeurs de Kd ont ainsi été transformées en valeurs logarithmiques (In(Kd)) afin de représenter la curvilinéarité des données observées. Cette transformation logarithmique n'a pas permis de mettre au point un modèle pouvant prédire le Kd pour tout pesticide mais elle a néanmoins permis de développer des modèles de régression linéaire valables pour chacun des pesticides étudiés. Dans chaque cas, la forme du modèle de régression est :

$$ln (Kd) = a + b \times ln (MO) + c \times ln (pH_{eau}) \qquad Eq. 4$$

Avec a, b, c = coefficients du modèle de régression linéaire MO = Taux de matière organique du sol (g/kg)

 $pH_{eau} = pH$ de la solution du sol

La figure suivante (Illustration 47) résume pour chaque molécule étudiée les coefficients des paramètres et le coefficient de corrélation (r²) pour chaque molécule considérée dans les expériences.

Molécule	а	b	С	r²
2,4,5-T	1,35	0,79	-1,88	0,55
2,4-D	3,13	0,83	-3,3	0,90
MPCA	2.94	0,91	-3,41	0,89
Dicamba	11,51	1,77	-11,48	0,53
Dichlorprop	2,87	0,84	-3,44	0,89
Metasulfuron methyl	5,36	0,58	-4,76	0,82
Mecoprop-P	3,29	0,78	-3,56	0,90

Illustration 47 : Coefficient du modèle log-linéaire pour l'ensemble des molécules étudiées

Par exemple, l'équation suivante permet de calculer le Kd du 2,4-D :

$$\ln \text{Kd}_{2,4-D} = 3,13 + 0,83 \times \ln(\text{MO}) - 3,3 \times \ln(\text{pH}_{eau})$$
 Eq. 5

Aucun modèle n'a été statistiquement mis au point pour le glyphosate, l'acide benzoïque et l'acide salicylique, compte tenu de leur comportement singulier (§2.3, p.45).

L'exploitation des propriétés de sols seules n'a pas permis de développer un modèle pouvant prédire le Kd pour tout pesticide, ce qui indique que d'autres paramètres interviennent dans l'explication des différences de coefficient de sorption entre les pesticides.

5.2. MODELE DE REGRESSION LINEAIRE BASE SUR LES CARACTERISTIQUES DES PESTICIDES

La façon la plus simple de développer un modèle pouvant prédire le Kd de n'importe quel pesticide est d'intégrer dans le modèle des caractéristiques propres à chaque molécule. Au-delà des paramètres classiques (solubilité, poids moléculaire, pKa), il est possible de considérer des descripteurs moléculaires qui permettent de rendre compte de la conformation des différentes molécules. Compte tenu du fait qu'il existe un très grand nombre de descripteurs moléculaires, une première étape du travail mené a consisté à effectuer une pré-analyse statistique de façon à ne retenir dans les analyses statistiques principales que les principales variables explicatives.

Les caractéristiques moléculaires des pesticides utilisés dans nos expériences ont été fournies par l'Université de York, qui dispose du logiciel Dragon Web Version 3.0 (Talete srl, Milan, Italy) qui permet de générer ces descripteurs (Kah, 2007) sur la base des numéros CAS. L'utilisation des numéros CAS a été préférée aux appellations des molécules du fait du risque de confusion possible avec ces dernières. 444 descripteurs moléculaires ont ainsi été obtenus pour chacun des pesticides considérés (Annexe 7).

Comme indiqué ci-dessus, les caractéristiques des pesticides à étudier ont d'abord été présélectionnées pour réduire le nombre de variables à introduire dans le modèle statistique. Cette présélection a été réalisée en créant un tableau de corrélation, basé sur la méthode de Spearman, entre les caractéristiques des pesticides et les logarithmes des Kd (Illustration 48). Les 63 variables avec les meilleures corrélations obtenues ont été retenus à l'issue de cette phase.

Caractéristique	Abréviation	Cœfficient de corrélation avec Log(Kd)
Moran autocorrelation - lag 7 / weighted by atomic van der Waals volumes	MATS7v	-0,70
2D Petitjean shape index	PJI2	0,69
Moran autocorrelation - lag 7 / weighted by atomic polarizabilities	MATS7p	-0,68
Moran autocorrelation - lag 7 / weighted by atomic masses	MATS7m	-0,68
Moran autocorrelation - lag 8 / weighted by atomic masses	MATS8m	0,67
Geary autocorrelation - lag 7 / weighted by atomic van der Waals volumes	GATS7v	0,66
mean topological charge index of order1	JGI1	0,64
Geary autocorrelation - lag 7 / weighted by atomic polarizabilities	GATS7p	0,63
path/walk 4 - Randic shape index	PW4	-0,63
path/walk 3 - Randic shape index	PW3	-0,61

Illustration 48 : Partie du tableau décrivant les coefficients de corrélation de Spearman entre les caractéristiques des pesticides et les logarithmes des coefficients de sorption. Seules les dix plus fortes corrélations sont présentées.

La construction du modèle de régression log-linéaire a nécessité un ajustement mathématique. Les logarithmes ne pouvant être calculés à partir de valeurs négatives ou nulle, une constante de +1 a dû être ajoutée à toutes les valeurs de caractéristiques pouvant être négative ou nulle (comme les auto-corrélations, Illustration 48).

L'utilisation des caractéristiques des pesticides a permis de développer des modèles pouvant prédire le coefficient de sorption de n'importe quel pesticide ionique. La forme de l'équation de régression est dans chaque cas :

$$ln (Kd) = a + b \times ln (coef1) + c \times ln (coef2) + d \times ln (coef3)$$
 Eq. 6

Avec : a, b, c = coefficients du modèle de régression linéaire coef1, coef2, coef3 = caractéristiques des pesticides utilisées dans la régression

Le logiciel SAS a calculé plusieurs modèles de régression possibles ayant des performances identiques. L'Illustration 49 présente les meilleurs modèles et indique pour chacun les caractéristiques utilisées, les coefficients des caractéristiques et le coefficient de corrélation.

а	b	coef1	С	coef2	d	coef3	r²	RMSE
-33,62	15,06	MATS8m	21,37	Jhetp	-	-	0,52	1,58
-40,47	15,90	MATS8m	32,36	Jhetv	-7,90	Yindex	0,52	1,58
-40,35	15,97	MATS8m	26,48	Jhetp	75,33	JGI7	0,52	1,58

Illustration 49 : Coefficient du modèle log-linéaire pour la relation entre Kd et caractéristiques des pesticides. (MATS8m = Moran autocorrelation - lag 8 / weighted by atomic masses ; Jhetp = Balaban-type index from polarizability weighted distance matrix ; Yindex = Balaban Y index ; JGI7 = mean topological charge index of order7)

Les coefficients de corrélation (r²) de ces modèles sont peu élevés mais cette étape de modélisation prouve que l'utilisation d'une liste réduite de caractéristiques chimiques peut permettre de développer des modèles pouvant prédire le Kd de n'importe quel pesticide.

5.3. MODELES DE REGRESSION CURVILINEAIRE BASES SUR UNE COMBINAISON DE PROPRIETES DES SOLS ET DES PESTICIDES

5.3.1. Modèle de régression curvilinéaire à trois variables

Le logarithme du pH_{eau} et du taux de matière organique (§5.1, p.68) et les logarithmes de 63 caractéristiques de sols (§5.2, p.69) ont été réunis en un seul jeu de données pour développer un modèle de régression curvilinéaire pouvant prédire le Kd des pesticides dans différents types de sols. Le modèle a été développé de telle façon que seuls les modèles comportant au maximum trois variables explicatives soient retenus, ceci afin de limiter la complexité de l'équation finale et de faciliter son utilisation ultérieure. Lors de l'élaboration de ce modèle, tous les Kd dont la moyenne était négative ont été écartés du jeu de données. La meilleure valeur du coefficient de corrélation (r^2) pour un modèle de régression avec trois variables est de 0,81. L'équation est :

 $\ln (\text{Kd}) = 3.32 + 0.76 \times \ln (\text{MO}) - 3.37 \times \ln (\text{pH}_{eau}) - 2.67 \times \ln (1 + \text{MATS7v})$ Eq. 7

- Avec : MATS7v = auto-corrélation de type MORAN MO = Taux de matière organique du sol (g/kg)
 - $pH_{eau} = pH de la solution du sol$

La variable MATS7v représente l'auto-corrélation de type MORAN (Gupta et al., 2005). La figure suivante (Illustration 50) confronte les Kd calculés grâce à la formule précédente aux Kd mesurés sur les sols étudiés dans les phases précédentes du projet. Une bonne corrélation existe entre les données prédites et les données effectivement mesurées.



Illustration 50 : confrontation des Kd mesurés et des Kd calculés par le modèle de régression linéaire contenant des variables des sols et des variables des pesticides.

L'équation 7 a été testée sur des données disponibles dans la littérature (Dubus et al., 2001) afin d'évaluer son pouvoir prédictif en dehors du contexte de la présente étude. L'Illustration 51 regroupe les valeurs de pH, les taux de matière organique, les ln(Kd) mesurés au cours de ces expériences et les ln(Kd) prédits par le modèle. Dans les expériences où seul les taux de carbone organique étaient rapportés, un facteur de 1,72 a été appliqué pour obtenir le taux de matière organique. Toutes les expériences présentes dans l'Illustration 51 sont relatives au 2,4-D.

Sol*	MO (g/kg)	рН	MATS7v	In Kd prédit	In Kd mesuré
Cambisol 1	104	7,5	-0,13	0,43	0,60
Cambisol 2	70	6,3	-0,13	0,74	0,95
Cambisol 3	50	6,3	-0,13	0,48	0,67
Cambisol 4	16	8,3	-0,13	-1,36	-1,17
Cambisol 5	18	7,8	-0,13	-1,06	-0,82
Cambisol 6	17	7,0	-0,13	-0,72	-0,63
Cambisol 7	14	6,6	-0,13	-0,66	-0,32
Cambisol 8	11	6,2	-0,13	-0,63	-0,52
Cambisol 9	13	6,6	-0,13	-0,72	-0,91
Cambisol 10	19	7,6	-0,13	-0,92	-0,44

Illustration 51 : Application du modèle à des données tirées de Dubus et al. (2001). Comparaison des In Kd mesurés et des In Kd prédits. (*désignation de l'auteur)
L'Illustration 52 confronte les valeurs prédites aux valeurs mesurées obtenues dans Dubus et al. (2001). Le coefficient de corrélation ($r^2 = 0.86$) montre une bonne corrélation entre les valeurs prédites par ce modèle et les valeurs mesurées et permet de disposer d'une première évaluation du caractère prédictif du modèle.



Illustration 52 : Confrontation des In Kd mesurés et des In Kd prédits par le modèle de régression linéaire en utilisant des données de la littérature.

L'utilisation d'une transformation logarithmique est une limite pour ce modèle (Equation 7) car les résultats ne sont pas exprimés dans leur unité origine. Le modèle perd ainsi de sa simplicité. La transformation logarithmique a aussi tendance à amoindrir les différences entre les valeurs ce qui diminue la valeur prédictive du modèle. D'autres modèles de prédiction du Kd ont donc été développés avec le jeu de donnée construit précédemment mais en évitant l'utilisation de données log-transformées. Le meilleur modèle obtenu fut :

 $\ln (\text{Kd}) = 1,999 + 0,030 \times (\text{MO}) - 0,529 \times (\text{pH}_{eau}) - 1,880 \times (\text{MATS7v})$ Eq. 8

Avec : MATS7v = auto-corrélation de type MORAN MO = Taux de matière organique du sol (g/kg) $pH_{eau} = pH$ de la solution du sol

Le modèle ci-dessus, développé avec une transformation logarithmique uniquement sur un des côtés de l'équation, donne des résultats moins satisfaisants (r^2 =0,75) que ceux apportés par l'équation à double transformation logarithmique (Equation 7) tout en n'exprimant pas les résultats en unités conventionnelles.

Puisqu'aucun modèle pouvant directement exprimer les résultats en unités conventionnelles (l/kg) n'a pu être développé, le modèle utilisant une double transformation logarithmique (Equation 7) a été modifié pour convertir ses résultats en unités conventionnelles. Le modèle devient alors :

Kd = exp $[3,32 + 0.76 \times \ln (MO) - 3,37 \times \ln (pH_{eau}) - 2,68 \times \ln (1+MATS7v)] \times 1,173$

Eq. 9

Avec : MATS7v = auto corrélation de type MORAN MO = Taux de matière organique du sol (g/kg) $pH_{eau} = pH$ de la solution du sol 1,173 = facteur de correction

Un facteur de correction apparaît dans l'équation pour exprimer les résultats sur une l'échelle conventionnelle (Helsel & Hirsch, 1992). Ce facteur de correction, qui permet de ne pas sous-estimer les valeurs transformées, est obtenu en divisant la somme des résidus du modèle exponentiel par son nombre d'individus. La sous-estimation est due à la différence entre la médiane et la moyenne de la distribution logarithmique.

Une conversion à l'aide d'une fonction exponentielle est une transformation qui a tendance à agrandir les erreurs surtout quand les valeurs des variables sont élevées avant la transformation. L'utilisation du modèle avec conversion sur les données de Dubus et al., 2001 met en évidence les erreurs dues aux valeurs extrêmes de matière organique (Illustration 53). Les différences les plus importantes entre les Kd mesurés et les Kd prédits interviennent pour les trois sols aux taux de matière organique les plus élevés (179 g/kg, 121 g/kg et 86 g/kg), avec une sur-estimation de la rétention.



Illustration 53 : Confrontation des Kd mesurés et des Kd prédits par le modèle de régression linéaire en utilisant les données de Dubus et al. 2001.

Les équations 7 et 9 ont été générées à partir de sols agricoles dont les pH les plus bas avoisinaient 5. Ces équations ne doivent pas être utilisées pour des sols dont les pH sont plus acides. Ces équations étant de forme exponentielle, plus le pH sera bas, plus le Kd prédit sera élevé. Une surestimation est possible pour des pH inférieurs à 5. Cette limite ne remet pas en cause la pertinence du modèle car rares sont les sols agricoles français présentant un pH inférieur à 5.

5.3.2. Modèle de régression linéaire à plus de trois variables

L'utilisation dans le modèle 9 d'une variable descriptive qui ne peut être générée que par un logiciel spécifique (l'auto-corrélation de type Moran) est un frein potentiel à l'utilisation de ce modèle. De plus, l'auto-corrélation reflète un concept sur lequel il est peu aisé de communiquer. Un modèle curvilinéaire a donc été développé en utilisant le jeu de données précédent (§5.3, p.71) auquel les caractéristiques qui n'étaient pas facilement disponibles ont été ôtées (auto-corrélations, indices de conformation). Aucun modèle satisfaisant n'ayant pu être mis au point avec seulement trois variables, le nombre de variables explicatives a été augmenté jusqu'à obtenir des résultats de simulation satisfaisants. Le meilleur modèle obtenu fut :

 $\begin{array}{l} \ln (\text{Kd}) = 14,90 + 0,77 \times \ln (\text{MO}) - 3,38 \times \ln (\text{pH}) - 0,25 \times \ln (\text{Sol}) - 4,163 \times \ln (\text{MM}) + 5,99 \times \ln (\text{pKa}) + 16,31 \times \ln (\text{den}) \\ \end{array} \right. \\ \left. \begin{array}{l} \text{Eq. 10} \end{array} \right.$

Avec : MO = Taux de matière organique du sol (g/kg) pH = pH de la solution du sol Sol = solubilité dans l'eau (mg/l) MM = poids moléculaire (g/mol) pka = constante de dissociation den = densité du sol (g/ml)

Le r² de ce modèle est meilleur (r² = 0, 85) que celui basé sur l'équation 7 (r² = 0,81) mais six variables sont nécessaires au lieu de trois. Ce nombre élevé de variables à renseigner peut être une gêne à l'utilisation courante de ce modèle.

Ce modèle est basé sur une transformation logarithmique ce qui entraîne des problèmes de lisibilité des résultats comme expliqué précédemment. Un autre modèle a donc été développé à partir du jeu de donnée simplifié dans le but d'éviter les transformations logarithmiques sur les variables. La meilleure équation obtenue est :

Avec : MO = Taux de matière organique du sol (g/kg)

pH = pH de la solution du sol

Sol = Solubilité dans l'eau (mg/l)

MM = poids moléculaire (g/mol)

pka = Constante de dissociation

den = densité (g/ml)

LogP = Coefficient de partition Eau/Octanol

1,157 = facteur de correction

Le r² est du même ordre de grandeur que pour le modèle utilisant la variable MATS7v (r² = 0,82), mais sept variables sont nécessaires pour atteindre cette corrélation. Le choix entre les deux modèles (Equation 9 ou Equation 11) dépend donc des données disponibles pour l'utilisateur.

5.4. DEVELOPPEMENT D'UN MODELE NON BASE SUR UNE APPROCHE DE TYPE REGRESSION LINEAIRE

La littérature faisant état de modèle non linéaire (§1.2.2, p.23), ce type de modélisation a fait l'objet de développement dans ce projet. Des modèles basés sur des fonctions puissances ont tout d'abord été confrontés aux données expérimentales mais aucun d'entre eux n'a permis de prédire de manière satisfaisante les valeurs mesurées. Les modèles ont dû être développés molécule par molécule. Le modèle non linéaire le plus satisfaisant pour décrire la rétention des molécules individuelles dans les différents sols a pour équation générale :

$$Kd (kg/l) = \frac{coef1 \times MO}{(1+10^{pH-coef2})}$$
 Eq. 13

Avec : MO = Taux de matière organique du sol (g/kg) pH = pH de la solution du sol coef1, coef2 = coefficient d'ajustement du modèle

L'avantage de ce modèle est de donner directement les valeurs attendues de Kd sans nécessiter de facteur de correction. Le coefficient coef1 a une gamme de variation importante et doit être ajusté pour chaque nouvelle molécule étudiée. Le coefficient coef2 en revanche varie peu (entre 5,1 et 5,7) en fonction de la molécule. Sa valeur ne semble pas dépendre de la valeur du pKa de la molécule, ni d'aucune autre de ses propriétés. Les optimisations réalisées indiquent que de bonnes corrélations entre les valeurs observées et les valeurs mesurées peuvent être obtenues pour une valeur de coef2 de 5,4 quelque soit la molécule étudiée. L'équation 13 n'a donc qu'une seule variable. L'Illustration 54 décrit les valeurs de coef1 pour les molécules étudiées ainsi que les r² des modèles obtenus.

Molécule	Valeur de coef1	r² du modèle				
Dichlorprop	0,16	0,78				
2,4-D	0,24	0,76				
MPCA	0,21	0,76				
MSM	0,06	0,77				
Mecoprop	0,15	0,79				
Dicamba	0,02	0,60				
2,4,5-T	0,83	0,46				

Illustration 54 : Tableau des valeurs de coef1 et des r² des modèles basés sur une fonction puissance en fonction des molécules étudiées

La confrontation des prédictions de ce modèle non linéaire avec des données de la littérature (Dubus et al., 2001) montre que le modèle donne de bonnes prédictions pour les Kd élevés, mais pour des Kd faibles ou moyens les simulations sont moins précises (Illustration 55).



Illustration 55 : Confrontation des Kd mesurés et des Kd prédits par le modèle de régression linéaire utilisant des données de la littérature.

5.5. SYNTHÈSE

Le jeu de données généré dans le cadre de la présente étude se distingue par le nombre élevé de combinaisons de pesticides et de sols étudiées et se prête donc particulièrement bien au développement et à l'évaluation de modèles mathématiques. Les travaux de modélisation entrepris ici se sont focalisés sur le développement et l'évaluation de trois modèles, deux faisant appel à une régression linéaire utilisant des variables log-transformées.

Ces deux premiers modèles linéaires semblent en mesure de prédire les variations de Kd pour l'ensemble des molécules sur l'ensemble des sols et revêtent donc un caractère potentiellement universel. Un des modèles n'a besoin que de trois variables mais l'une d'elles, l'auto-corrélation de type Moran, est peu commune. Il est toutefois parfaitement envisageable de calculer et de mettre à disposition les valeurs d'autocorrélation pour toutes les substances actives pesticides figurant dans une base de données de type FOOTPRINT PPDB ou Agritox. A défaut, il serait possible de mettre au point un petit outil permettant de calculer l'auto-corrélation de type Moran sur la base de la formule chimique d'une molécule. Le second modèle développé s'affranchit de cette variable d'autocorrélation mais fait appel à sept variables. Bien que le caractère prédictif des 2 équations ait été abordé dans la présente étude, il devra être confirmé sur d'autres données issues de la littérature et sur des données d'homologation.

Le troisième modèle considéré, qui fait appel à une fraction, ne donne pas des résultats aussi satisfaisants que les deux premiers modèles mais ne nécessite pas de transformation pour obtenir des valeurs dans les unités conventionnelles. Toutefois, le caractère prédictif de ce modèle est discutable car il doit être calibré substance par substance.

6. Impact de la prise en compte du caractère ionique des pesticides sur le potentiel de lixiviation

La décision d'homologation d'une substance active à l'échelle européenne ou à l'échelle nationale repose sur l'interprétation de résultats d'expériences de laboratoire et de plein champ ainsi que sur des résultats d'études de modélisation. Les études de devenir d'une substance en plein champ ou en semi-champ étant typiquement longues et coûteuses à acquérir et tributaires de l'aléa climatique, les évaluations de risque font largement appel à la modélisation. Bien que l'influence du pH sur la rétention et sur la dégradation des pesticides soit reconnue comme significatif pour les pesticides ioniques, cette influence n'est que peu connue et prise en compte dans les évaluations de risque menées.

6.1. INFLUENCE DE LA PRISE EN COMPTE DES EFFETS PH SUR LA PREDICTION DE LA LIXIVIATION POUR LA FRANCE

Les expériences menées au laboratoire ont permis de préciser l'action du pH sur la rétention. Ces informations ont été utilisées pour prédire le transfert de différents pesticides à 1 mètre de profondeur en prenant en compte - ou non – une influence du Kd sur le pH. La modélisation a été réalisée à l'aide du modèle de transfert MACRO pour trois types de sols (Illustration 56) Les sols simulés sont un sol sableux, un sol limoneux et un sol argileux afin de rendre compte d'une certaine diversité de texture et de comportements associés.

Horizon 1	Horizon 2	Horizon 3	Horizon 4
0-30	30-50	50-70	70-100
10	7	10	7
18	14	14	11
72	79	76	82
1,7	0,6	0,4	0,2
	Horizon 1 0-30 10 18 72 1,7	Horizon 1 Horizon 2 0-30 30-50 10 7 18 14 72 79 1,7 0,6	Horizon 1Horizon 2Horizon 30-3030-5050-70107101814147279761,70,60,4

Propriétés du sol Sableux

Propriétés du sol Limoneux

	Horizon 1	Horizon 2	Horizon 3	Horizon 4
Profondeur (cm)	0-25	25-50	50-75	75-100
Argile (%)	22	22	28	27
Limon (%)	40	42	36	36
Sable (%)	38	36	34	37
Mat. Organique	2,2	0,9	0,5	0,3

Propriétés du sol Argileux

	Horizon 1	Horizon 2	Horizon 3	Horizon 4
Profondeur (cm)	0-25	25-50	50-70	70-100
Argile (%)	39	40	35	35
Limon (%)	42	46	45	42
Sable (%)	19	14	20	23
Mat. organique	3,9	1,6	0,9	0,8

Illustration 56 : tableau récapitulatif des principales propriétés des sols utilisés dans la modélisation.

Quatre types de données d'entrée sont nécessaires pour renseigner les fichiers d'entrée MACRO : données pédologiques, données météorologiques, pesticides et données liées à la culture Pour les données sols, trois cartes ont été établies en considérant une répartition homogène de chaque sol sur l'ensemble de la France. Les données météorologiques (pluie, ETP et température) utilisées dans la modélisation proviennent des quatre grandes zones climatiques FOOTPRINT (Blenkinsop et al, 2008) qui couvrent la France. Un ajustement des limites de ces zones a été opéré de façon à ce qu'elles correspondent aux limites des départements (Illustration 57).



Illustration 57 : Les quatre grandes zones climatiques FOOTPRINT

Une rotation culturale blé sur blé a été modélisée. Les données de développement du couvert végétal ont été obtenues dans le rapport du groupe FOCUS (FOCUS, 2001). Les données pesticides ont été calculées à partir de deux bases de données. La base de données du projet européen FOOTPRINT (FOOTPRINT, 2007) a fourni le K_{oc} des pesticides sous leurs formes neutres et le temps de demi-vie des deux formes de chaque pesticide. Pour déterminer les Kd sans prise en compte du pH, les K_{oc} ont été croisés avec les taux de carbone organique moyens pour chaque département (Illustration 58), ces derniers provenant de la base de donnée BDAT (Base de Données Analyse des Terres ; Saby et al, 2004). Ces Kd calculés à partir des taux de carbone organique moyen le premier horizon des sols. Les Kd des horizons plus profonds ont été calculés proportionnellement aux taux de matière organique de chaque horizon (Illustration 56).



Illustration 58 : Taux de carbone organique départemental

Les valeurs de Kd prenant en compte l'influence du pH ont été calculées grâce à l'équation 9 qui se base le 'MATS7v' du pesticide (§5.3, p.71) le pH_{eau} du sol et le taux de matière organique. Le pH_{eau} moyen de chaque département a également été dérivé à l'aide de la base de données BDAT (Illustration 59)



Illustration 59 : pH moyens départementaux

La modélisation a été réalisée pour une période de 20 ans (entre 1980 et 2000) avec une période de pré-run de 5 années pour faciliter l'équilibration des flux du modèle. Les résultats des différentes simulations entreprises sont exprimés en concentrations moyennes sur 20 ans calculées à partir des valeurs quotidiennes de concentrations à 1 mètre de profondeur (μ g/l).

6.1.1. Simulation du transfert de 2,4-D dans le sol

Une dose d'application de 116g/ha a été considérée pour les simulations du 2,4-D. L'application a été réalisée tous les ans, le 30 avril.

Les résultats des simulations sont présentés sous forme de cartes nationales. Le climat apparaît comme la variable explicative la plus importante pour le transfert des pesticides sous forme ionique ou sous forme neutre (Illustration 60). En effet, la géométrie des zones climatiques (Illustration 57) ressort particulièrement bien sur les cartes de résultats. Le climat des zones climatiques 3 et 4 entraine des transferts de pesticides plus importants que celui des deux autres zones. La limite entre la zone 2 et la zone 3 est particulièrement visible sur la carte où l'ionicité n'est pas prise en compte.



Illustration 60 : Concentration moyenne de 2,4-D à 1 m de profondeur pour un sol sableux. A gauche, le Kd a été calculé à partir du K_{oc} seulement. A droite, le pH et la conformation de la molécule ont aussi été pris en compte dans le calcul du Kd.

Pour les transferts de pesticides indépendants du pH (cartes de gauche), le taux de carbone organique est la deuxième variable explicative. Ainsi, les transferts dans les sols sableux et limoneux dans les départements [12], [48] et [43] (qui ont des taux de matière organique élevés ; Illustration 58), sont faibles, bien qu'en zone 3. De même, la concentration moyenne annuelle du département [22] est supérieure aux concentrations des départements du [29] et du [56] pour tous les types de sols bien que ces trois département soient rattachés à la même zone climatique. L'Illustration 58 indique que ce département est celui dont le taux de carbone organique est le moins élevé.

Les cartes de transferts simulés en prenant en compte le pH indiquent une augmentation générale des concentrations. Celle-ci est particulièrement visible pour le [45]. Les transferts sont aussi plus importants dans le Nord-Est de la France ([51], [59], [62] et [10]) car les sols y ont un pH élevé. A l'inverse, dans les départements de l'Ouest de la France, ([50], [34], [56], [22]), les transferts de pesticides montrent une tendance à diminuer du fait de l'acidité naturelle des sols. Dans le Sud-Est de la

France ([30], [34], [26] [84], [13]), les concentrations sont maximales car cette zone réunit un climat défavorable, des taux de matière organique faibles et une alcalinité marquée. Ces résultats suggèrent que la non-prise en compte de l'influence du pH sur la rétention sont susceptibles de résulter en une sous-estimation du risque de lixiviation dans le cadre de l'homologation.

Les résultats de la zone climatique 4 ([73] et [74)] sont difficilement exploitables dans le cadre du présent exercice car le climat utilisé diffère de manière significative des autres départements. De nouvelles simulations ont été réalisées en considérant que l'ensemble de la France est soumise à un climat uniforme (climat de la zone 2), ce qui revient à négliger tout effet climatique sur les transferts (Illustration 61). La dose maximale autorisée en France (860 g/ha) a été appliquée chaque année (le 30 avril) sur le sol sableux pour ces simulations.



Illustration 61 : Concentration moyenne de 2,4-D à 1 m de profondeur pour un sol sableux. A gauche, le Kd a été calculé à partir du K_{oc} seulement. A droite, le pH et la conformation de la molécule ont aussi été pris en compte dans le calcul du Kd.

Les cartes réalisées avec un seul jeu de paramètres météorologiques (zone 2) permettent de mieux visualiser l'influence du pH et de la matière organique sur les transferts. L'Illustration 61 concerne le sol sableux ; des cartes semblables ont été obtenues pour les deux autres sols et ne sont pas reprises dans le présent rapport. La prise en compte du pH a tendance à augmenter les concentrations en pesticides simulées à un 1 mètre de profondeur. Les départements où la prise en compte du pH conduit aux pertes les plus importantes sont le Nord de la France ([62], [80], [02], [60], [77], [51], [13], [45]) et le pourtour méditerranéen ([26], [84], [04], [83], [13], [30], [34], [11]). Ces deux pôles géographiques sont particulièrement vulnérables aux transferts car leurs sols combinent des taux de matière organique bas et des pH élevés.

6.1.2. Simulation du transfert du MSM et du dicamba dans les sols

Des simulations avec le metsulfuron-methyl et le dicamba ont été réalisées pour l'ensemble des départements français (Illustration 62 et Illustration 63) en utilisant les données du sol sableux et les paramètres climatiques de la zone 2. Les doses maximales sur céréales d'hiver (6 g/ha pour le MSM et 180g/ha pour le dicamba) ont été appliquées tous les ans, le 30 avril.



Illustration 62 : Concentration moyenne de MSM à 1 m de profondeur pour un sol sableux. A gauche, le Kd a été calculé à partir du K_{oc} seulement. A droite, le pH et la conformation de la molécule ont aussi été pris en compte dans le calcul du Kd.

L'étude des cartes obtenues (Illustration 62) indique que les conclusions établies pour le 2,4-D (§6.1.1, p.81) s'appliquent également au metsulfuron-methyl et au dicamba, à savoir que la non prise en compte de l'influence du pH sur la rétention est susceptible de résulter en une sous-estimation du risque de transfert vers les ressources en eau.



Illustration 63 : Concentration moyenne de dicamba à 1 m de profondeur pour un sol sableux. A gauche, le Kd a été calculé à partir du K_{oc} seulement. A droite, le pH et la conformation de la molécule ont aussi été pris en compte dans le calcul du Kd.

6.2. INFLUENCE DE LA PRISE EN COMPTE DES EFFETS PH SUR LA PREDICTION DE LA LIXIVIATION PAR LES SCENARIO FOCUS

Dans cette partie, les transferts de 2,4-D, de dichlorprop et de metsulfuron-methyl vers la profondeur ont été simulés avec le modèle PRZM dans les conditions FOCUS. Les scénarios Châteaudun, Okehampton et Piacenza ont été retenus car ils représentent une gamme étendue de variations pédo-climatiques. Les simulations ont été réalisées en considérant une monoculture de céréale d'hiver sur une période de 20 ans pour les trois scénarios. Des Kd ont été calculés grâce à l'équation 9 (§5.3, p.71) pour chaque demi-unité de pH entre pH 5 et pH 9, chaque pesticide et chacun des sols (Illustration 64).

Die	clorprop / Piacenza	Dicl	orprop / Châteaudun		Dicl	orprop / Okehampton
рН	Kd prédit	рΗ	Kd prédit		рН	Kd prédit
5	0,71	5	0,92		5	1,30
5,5	0,51	5,5	0,66		5,5	0,94
6	0,38	6	0,50		6	0,70
6,5	0,29	6,5	0,38		6,5	0,54
7	0,23	7	0,29		7	0,42
7,5	0,18	7,5	0,23		7,5	0,33
8	0,14	8	0,19		8	0,27
8,5	0,12	8,5	0,15		8,5	0,22
9	0,10	9	0,13		9	0,18
	2,4-D / Piacenza	2	4-D / Châteaudun		2	4-D / Okehampton
рΗ	Kd prédit	рΗ	Kd prédit		pН	Kd prédit
5	1,73	5	2,25		5	3,18
5,5	1,26	5,5	1,63		5,5	2,31
6	0,94	6	1,21		6	1,72
6,5	0,71	6,5	0,93		6,5	1,31
7	0,56	7	0,72		7	1,02
7,5	0,44	7,5	0,57		7,5	0,81
8	0,35	8	0,46		8	0,65
8,5	0,29	8,5	0,37		8,5	0,53
9	0,24	9	0,31		9	0,44
				-		
	MSM / Piacenza	N	ISM / Châteaudun		N	ISM / Okehampton
рΗ	Kd prédit	рΗ	Kd prédit		pН	Kd prédit
5	0,69	5	0,90		5	1,28
5,5	0,50	5,5	0,65		5,5	0,92
6	0,38	6	0,49		6	0,69
6,5	0,29	6,5	0,37		6,5	0,53
7	0,22	7	0,29		7	0,41
7,5	0,18	7,5	0,23		7,5	0,32
8	0,14	8	0,18		8	0,26
8,5	0,12	8,5	0,15		8,5	0,21
9	0,10	9	0,12		9	0,18

Illustration 64 : Ensemble de Kd calculés grâce à l'équation 9 pour les demi-unités de pH entre pH 5 et pH 9 pour les couples sol/pesticide définis.

Les graphiques suivants indiquent pour chaque scénario et pour chaque pesticide la variation de 80^{ème} centile de la concentration à 1 m de profondeur en μ g/l en fonction du pH. La dose maximale autorisée pour chacun des pesticides a été considérée pour chaque simulation, c'est-à-dire 860 g/ha pour le 2,4-D, 1400 g/ha pour le dichlorprop et 6 g/ha pour le metsulfuron-methyl



Illustration 65 : Variation du 80^{ème} centile de la concentration en 2,4-D simulée par PRZM à 1 m de profondeur pour trois scénarios FOCUS.



Illustration 66 : Variation du 80^{ème} centile de la concentration en dichlorprop simulée par PRZM à 1 m de profondeur pour trois scénarios FOCUS.



Illustration 67 : Variation du 80^{ème} centile de la concentration en metsulfuron-methyl simulée par PRZM à 1 m de profondeur pour trois scénarios FOCUS.

Le 80^{ème} centile de la concentration à 1 m de profondeur est toujours plus important pour des pH élevés (Illustration 65, Illustration 66 et Illustration 67), car le Kd diminue avec l'augmentation du pH. L'augmentation du 80^{ème} centile de concentration n'est pas linéaire et s'intensifie avec l'augmentation du pH.

Pour les scénarios de Piacenza et d'Okehampton, les augmentations du 80^{ème} centile sont à peu près identiques pour le 2,4-D (Illustration 65). Pour le dichlorprop l'augmentation du 80^{ème} centile est la plus rapide pour le scénario de Piacenza (Illustration 66) tandis que pour le MSM cette augmentation est la plus rapide pour le scénario d'Okehampton (Illustration 67).

Ces simulations indiquent que la prise en compte d'un effet pH dans la modélisation induit de grandes variations en termes de prédictions des transferts. Les transferts s'amplifient avec l'augmentation du pH de manière presque exponentielle et ceci dans une gamme de pH fréquemment retrouvée dans les sols agricoles français. Des pesticides jugés comme peu mobiles peuvent ainsi devenir fortement mobiles pour des pH particulièrement basiques.

Il est important de noter que les sols basiques sont relativement mal représentés par les scénarios FOCUS. Le scénario de Châteaudun (le plus basique des scénarios FOCUS) a un pH de 8 mais la base de données BDAT indique que 361 cantons français ont un pH médian supérieur à cette valeur, soit 15% de la surface agricole utile des cantons de la base. L'Illustration 68 présente la distribution des pH cantonaux français avec une indication des pH des différents scénarios FOCUS. Cette indication permet de replacer les conditions FOCUS dans un contexte français. Quarante pourcents des cantons français ont un pH médian supérieur à 7,3 mais seuls deux scénarios FOCUS possèdent un pH supérieur à cette valeur (Kremsmünster et

Châteaudun). Ces informations suggèrent que du fait des pH retenus par les groupes de travail FOCUS pour les différents sols, l'approche FOCUS est susceptible de sousestimer la mobilité des substances actives présentant un caractère acide faible et donc de minimiser le risque de contamination des eaux par ce type de molécules.



Illustration 68 : Distribution cumulée des pH cantonaux français (source : BDAT) avec indication des pH des scénarios FOCUS.

La base de données BDAT a été utilisée pour cartographier les pH médians de chaque département et les comparer avec les pH des scénarios FOCUS (Illustration 69) et ainsi identifier les zones en France qui sont relativement mal représentées par les conditions pH des scénarios FOCUS (zones figurées en noir). L'Illustration 69 démontre que la seule utilisation des scénarios FOCUS ne permet pas de retranscrire la variété de pH des sols français, ce qui susceptible de résulter en une sous-estimation du risque de lessivage pour les molécules acides faibles (§6.1).





Illustration 69 : Cartes présentant les départements dont les pH médians sont inférieurs aux pH des 9 scénarios FOCUS. Les zones en noir indiquent les départements dont la moyenne des pH médians sont supérieurs aux pH des 9 scénarios FOCUS

7. Discussion et perspectives

7.1. PRINCIPAUX ENSEIGNEMENTS DES EXPERIMENTATIONS AU LABORATOIRE

Un nombre conséquent d'expérimentations en batch en laboratoire ont permis d'établir les caractéristiques de rétention de 10 pesticides sur 51 sols présentant des caractéristiques variées (phase de 'screening'). Ces expériences ont permis de mettre en évidence la relative similarité de comportement de 7 de ces pesticides vis-à-vis de la rétention : dichlorprop, 2,4-D, 2,4,5-T, dicamba, MCPA, mecoprop-P et metsulfuronmethyl. L'acide salicylique et l'acide benzoïque, qui ne sont pas des pesticides, ont montré des comportements singuliers vis-à-vis de l'adsorption. Le glyphosate, qui est un triacide, a lui aussi montré un profil d'adsorption différent. Il n'a pas été possible de mettre en évidence les raisons de ces comportements différents. Il est à noter que bien que les comportements de rétention sur les différents sols soient similaires, le degré d'adsorption est largement variable selon les molécules (rétention la plus faible pour le dicamba, et la plus forte pour le 2,4,5-T). La mise en relation des propriétés des sols avec les constantes de rétention a permis de mettre en évidence l'importance des variables matière organique et pH, cette dernière influence se manifestant soit par une décroissance de type exponentielle avec le pH, soit par une courbe 'en cloche' avec un maximum d'adsorption entre pH 5 et pH 5,5.

L'étude de l'influence de variations forcées de pH a démontré la forte influence de ce paramètre sur la rétention. Les courbes obtenues montrent de manière générale une diminution importante de l'adsorption avec une augmentation du pH, la rétention pouvant être considérée comme quasi-nulle pour beaucoup de produits pour des pH supérieurs à 7. Une étude de la distribution cantonale des pH métropolitains suggère qu'environ 50 pourcents des sols français présentent des pH basiques supérieurs à cette valeur. Il est par ailleurs à noter que les pH basiques ne sont que peu représentés dans les différents scénarios FOCUS et que ces scénarios auront donc une tendance à sous-estimer le risque de transfert de molécules anioniques présentant des fonctions acides faibles dans les conditions françaises.

Les expériences menées sur les phénomènes de compétition n'ont pas permis de mettre en évidence de manière claire un effet des phénomènes de compétition entre pesticides anioniques. Le protocole expérimental utilisé a notamment porté sur l'influence d'un apport successif de matières actives ce qui a entrainé des difficultés dans l'interprétation des résultats. Un apport des deux matières actives au même moment dans les milieux d'étude devra être privilégié si des expériences complémentaires sont réalisées.

7.2. PRINCIPAUX ENSEIGNEMENTS DES TRAVAUX DE MODELISATION

Les travaux de modélisation entrepris se sont focalisés sur i) une analyse statistique détaillée des résultats des expériences de screening et ii) le déploiement de modèles de transfert des pesticides vers les eaux.

Une relation curvilinéaire mettant en relation la constante de rétention et une série de deux variables sol (pH, taux de matière organique) et d'une variable pesticides (autocorrélation de type Moran) a été mise en évidence. La relation dérivée permet d'estimer de manière satisfaisante la rétention de différentes molécules anioniques dans des sols divers. L'autocorrélation de type Moran ne figure pas par défaut dans les bases de données regroupant les propriétés des pesticides mais il serait relativement aisé de compiler les valeurs d'autocorrélation pour toutes les molécules anioniques faibles homologuées et de fournir un outil permettant d'établir la valeur dans le cas de nouvelles substances. Les capacités prédictives de l'équation établie ont été démontrées sur le jeu de données généré dans le cadre de l'étude mais devront être précisées pour des données issues de la littérature ou des dossiers d'homologation.

Les travaux de modélisation ont été effectués à l'aide des modèles MACRO et PRZM dans sa version FOCUS. Les travaux avec MACRO ont consisté à simuler le transfert vers la profondeur de trois pesticides anioniques (2,4-D, metsulfuron-méthyl et dicamba) dans trois types de sols de texture contrastée sous deux hypothèses de travail : soit avec prise en compte d'un effet de variation de la rétention en fonction du taux de carbone uniquement (approche classiquement adoptée dans l'homologation), soit avec prise en compte d'effets pH et taux de matière organique permettant de refléter les variations spécifiques de rétention des pesticides anioniques. Les modélisations ont été effectuées pour tous les départements métropolitains en se basant sur les statistiques pédologiques de la Base de Données des Analyses de Terre (pH et taux de carbone organique). Une différentiation climatique en trois zones a été considérée sur la base des travaux menés sur ces aspects par le consortium FOOTPRINT dans un premier temps. Un climat uniforme a été considéré pour l'intégralité de la France dans un second temps afin de mettre en évidence l'influence des facteurs pédologiques sur les prédictions du modèle. Les résultats obtenus sont cohérents pour les différents types de sol et de pesticides. La prise en compte d'un effet d'ionisation des molécules à travers les variabilités inter-départementales du pH et du taux de carbone organique résulte en des cartes nationales qui sont d'une part différentes de celles obtenues par une approche classique (sur la base du K_{oc}). La réalisation des différentes cartes pour les trois pesticides suggère que le risque de transfert des substances actives vers les ressources en eau est sous-estimé de manière significative par la méthodologie basée sur un calcul des constantes de rétention sur la base du Koc et du taux de carbone organique (approche classique). La prise en compte des valeurs de pH dans l'évaluation du risque se justifie d'autant plus que les zones géographiques françaises présentant des pH élévés sont également celles où le taux de carbone organique sont les plus bas (bassin parisien, sud-ouest, pourtour méditerranéen).

Les travaux entrepris avec PRZM ont consisté à modéliser le transfert vertical de trois pesticides à différents pH, sur la base des scénarios FOCUS Châteaudun, Okehampton et Piacenza. L'influence du pH sur les concentrations prédites est plus ou moins importante selon les combinaisons scénarios/pesticide mais reste globalement élevée. Les effets sont particulièrement marqués pour des pH au-delà de 7 pour lesquels une augmentation conséquente des concentrations prédites est constatée.

7.3. IMPLICATION DES TRAVAUX MENES SUR LES PROCEDURES D'EVALUATION DE RISQUE UTILISEES EN HOMOLOGATION DES SUSBTANCES ACTIVES

Les travaux menés, qu'ils soient de nature expérimentale ou de modélisation, démontrent que des variations de pH influencent de manière significative la rétention des pesticides de type acides faibles et que cette influence est susceptible de résulter en une mobilité accrue des substances actives dans les sols. Les résultats suggèrent un risque de sous-estimation du risque environnemental pour ces produits.

Dans ce contexte, il apparaît important que les études de rétention produites par les firmes agrochimiques pour des pesticides ioniques soient produites sur des sols présentant des pH représentatifs des conditions françaises. Plus spécifiquement, il semble désirable que la soumission inclut des études sur des sols présentant des taux de carbone organique faibles (<2%) et des pH élevés (pH compris entre 7 et 8,5) compte-tenu du fait que ces situations sont loin d'être inhabituelles (Illustration 7). Il est à noter que les scénarios sols FOCUS apparaissent comme peu représentatifs des conditions de pH françaises.

L'analyse statistique des données de rétention a permis de dégager une relation générale permettant de prédire la rétention des molécules acides faibles sur la base de données pédologiques et d'une variable liée à la conformation de la molécule. Bien que cette relation ait été validée sur les données acquises et sur quelques valeurs issues de la littérature, son utilisation dans le cadre de l'homologation nécessiterait une évaluation préalable sur des données d'homologation.

Compte-tenu de la détection de produits de type acides faibles dans les eaux et des résultats des présentes recherches, il semble indispensable que l'ionicité des molécules et les influences pédologiques associées soient prises en compte dans la définition de scénarios nationaux pour le transfert des pesticides vers les eaux superficielles et souterraines. Cette prise en compte pourra se faire soit par un examen attentif des conditions de pH dans la définition de sols et de profils représentatifs, soit par le développement d'une série spécifique de sols couvrant la gamme de pH rencontrés dans les sols agricoles.

8. Bibliographie

- Autio S., Siimes K., Laitinen P., Rämö S., Oinonen S. & Eonen L. (2004). Adsorption of sugar beet herbicides to Finnish soils. Chemosphere 55:215–226.
- Barriuso E. & Calvet R. (1992). Soil type and herbicide adsorption. Journal of Environment Analytical Chemistry, 46:117-128.
- Barriuso E. & Calvet R. (1992). Soil type and herbicide adsorption. Journal of Environment Analytical Chemistry, 46:117-128.
- Barriuso E., Feller C., Calvet R;. & Cerri C. (1992) Sorption of atrazine terbutryn and 2,4-D herbicides in two brazilian oxisols. Geoderma, 155-167.
- Baskaran S., Bolan N. S., Rahman A. & Tillman W. (1996). Pesticide sorption by allophanic and non-allophanic soils of New Zealand. New Zealand Journal of Agricultural Research 39: 297-310.
- Blenkinsop S., Fowler H.J., Dubus I.G., Nolan B.T. & Hollis J.M. (2008). Developing climatic scenarios for pesticide fate modelling in Europe. Environmental Pollution, 154:219-231.
- Benoit P. (1994). Rôe de la nature des matières organiques dans la stabilisation des résidus de polluants organiques dans les sols. Thèse Doct. INA-PG, 194p.
- Boivin A., Cherrier R. & Schiavon M. (2005) A comparison of five pesticides adsorption and desorption processes in thirteen contrasting field soils. Chemosphere, 61:668-676.
- Bradl H.B. (2004) Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. Journal of Colloid and Interface Science, 277:1–18
- Broholm, M.M., Tuxen, N., Rugge, K. & Bjerg, P.L. (2001). Sorption and degradation of the herbicide 2-methyl-4,6-dinitrophenol under aerobic conditions in a sandy aquifer in Vejen, Denmark. Environmental Science and Technology, 35:4789-4797.
- Burchill S., Hayes M.H.B. & Greenland D.J. (1981). Adsorption. In: The chemistry of soil processes, Greenland et Hayes Eds, 714 p.
- Calvet R. (1989). Adsorption of organic chemicals. Environmental Health Perspectives, 83:145-177.
- Calvet R., Barriuso E. & Dubus I.G. (2006). Application of two surface complexation models to the adsorption of three weak organic acids by five soils. Soumis à European Journal of Soil Science.

- Calvet R., Terce M. & Arvieu J.C. (1980a). Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. II : Les facteurs de l'adsorption. Annale d'agronomie 31:125-162.
- Calvet R., Terce M. & Arvieu J.C. (1980b). Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. I: Description du phénomène d'adsorption. Annale d'agronomie 31:33-62.
- Cea M., Seaman J.C., Jara A.A., Mora M.L. & Diez M.C. (2005). Describing chlorophenol sorption on variable-charge soil using the triple-layer model. Journal of Colloid and Interface Science, 292:171–178.
- Clausen L. & Fabricius I. (2001) Atrazine, Isoproturon, Mecoprop, 2,4-D, and Bentazone Adsorption onto Iron Oxides. Journal of Environmental Quality, 30:858-869.
- De Jonge H., de Jonge L.W., Jacobsen O.H., Yamaguchi T. & Moldrup P. (2001). Glyphosate sorption in soils of different pH and phsophorus content. Soil Science, 166:230-238.
- Di Vincenzo J.P. & Sparks D.L. (2001). Sorption of the neutral and charged forms of pentachlorophenol on soil: evidence for different mechanisms. Arch Environt Contam Toxicol, 40:445-450.
- Djafer M. (1990). Etudes des propriétés électriques interfaciales d'un oxyde de fer: application à l'adsorption d'ions. Thèse Doct, Université de Paris VI, 102p.
- Dubus, I.G., Barriuso, E. & Calvet, R. (2001). Sorption of weak organic acids in soils: Clofencet, 2,4-D and salicylic acid. Chemosphere. 45:767-774
- Duchaufour P. (1995). Pédologie, sol végétation environnement. Massan, Paris, 324p.
- Dyson J.S., Beulke S., Brown C.D. & Lane M.C.G. (2002). Adsorption and degradation of the weak acid mesotrione in soil and environmental fate implications. Journal of Environmental Quality 31:613-618.
- Fall C., Chavarie C. & Chaouki J. (2001). Generalized model of pentachlorophenol distribution in amended soil-water systems. Water Environmental Resources. 73:110-117.
- Farenhorst A., Muc D., Monreal C. & Florinski I. (2001). Sorption of herbicides in relation to soil variability and landscape position. Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes, 36:379-387.
- Ferreira J.A., Nascimento O.R. & Martin-Neto L. (2001). Hydrophobic interactions between spin-label 5-SASL and humic acid as revealed by ESR spectroscopy. Environmental Science and Technology, 35:761-765.

- Figueroa R.A. & Mackay A.A. (2005) Sorption of oxytetracycline to iron oxides and iron oxide-rich soils. Environmental science and technology, 39:6664-6671.
- Gennari M, Negre M. & Raimondo E. (1994). Effect of the soil properties on adsorption and desorption of acifluorfen. Journal of agricultural and food Chemistry, 42:2329-2332.
- Gerstl Z. (2000). An update on the Kow concept in regard to regional scale management. Crop Protection, 19: 643-648
- Gessa C., Pusino A., Solinas V. & Petretto S. (1987). Interaction of fluazifop-butyl with homoionic clays. Soil Science, 144:420-424.
- Gimsing A.L. & Borggaard O.K. (2001). Effect of KCl and CaCl2 as background electrolytes on the competitive adsorption of glyphosate and phosphate on goethite. Clays and Clay Minerals, 49:270-275
- Harper S.S. (1994). Sorption-desorption and herbicide behaviour in soil. Reviews of Weed Science, 6:207-225.
- Hermosin M.C. & Cornejo J. (1993). Binding mechanism of 2.4-dichlorophenoxyacetic acid by organo-clays. Journal of Environmental Quality, 22:325-331.
- Hizal J. & Apak R. (2006) Modeling of copper(II) and lead(II) adsorption on kaolinitebased clay minerals individually and in the presence of humic acid. Journal of Colloid and Interface Science, 295:1–13.
- Højberg A.L., Engesgaard P. & Bjerg P.L. (2005). Pesticide transport in an aerobic aquifer with variable pH Modeling of a field scale injection experiment. Journal of Contaminant Hydrology, 78:231-255
- Huang P.M. & Violante A. (1986). Influence of organic acids on cristallization and surface properties of precipitation products on aluminium. In: Interactions of soil minerals with natural organics and microbes. Huang and Schnitzer ED., Proceeding SSSA, 15-19 Aug. 1983.
- Huang P.M., Wang T.S.C., Wang M.K., Wu M.H. & HSU N.W. (1977). Retention of phenolic acids by noncrystalline hydroxyaluminium and iron compounds and slay minerals of soils. Soil sciences, 123:213-219.
- Hyun S. & Lee L. (2004) Hydrophilic and Hydrophobic Sorption of Organic Acids by Variable-Charge Soils: Effect of Chemical Acidity and Acidic Functional Group. Environmental Sciences and Technology, 38:5413-5419.
- Hyun S., Lee L.S. & Rao P.S.C. (2003). Significance of anion exchange in pentachlorophenol sorption by variable-charge soils. Journal of Environmental Quality, 32:966-976.

- INRA, (2006). Site du Laboratoire d'Analyses des Sols, Inra, Arras. Disponible sur internet à : http://www.arras.inra.fr/pages/methode_du_las_sols3.htm#Groupe8
- International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC. (1972). Manual of symbols and Terminology for Physico-chemical Quantities and Units, Appendix II, Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. D.H. Evereet Ed., Butterworths, London, 579-621.
- Jabusch T.W. & Tjeerdema R.S. (2005) Partitioning of penoxsulam, a new sulfonamide herbicide. Journal of Agricultural and Food Chemistry., 53:7179-7183.
- Johnson R.M. & Sims J.T. (1993). Influence of surface and subsoil properties on herbicide sorption by atlantic coastal plain soils. Soil sciences, 155:339-348.
- Jones A.D., Bruland G.L., Agrawal S.G. & Vasudevan D. (2003). Factors influencing the sorption of oxytetracycline to soils. Environmental Toxicology and Chemistry, 24:761–770.
- Kah M. (2007). Behaviour of ionisable pesticides in soils. PhD thesis. University of York.
- Kah M. & Brown C.D. (2008). LogD: Lipophilicity for ionisable compounds. Chemosphere, 72: 1401-1408.
- Kah M. & Brown C.D. (2007). Prediction of the Adsorption of ionizable pesticides in soils. Journal of agricultural and food chemistry, 55:2312-2322.
- Kah M. & Brown C.D. (2006). Adsorption of ionisable pesticides in soils. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 188:149-217
- Khan S.U. (1978). The interaction of organic matter with pesticides. in Developments in soil science, Soil organic matter. Schnitzer et Khan eds., 319p.
- Koskinen W.C. & Harper S.S. (1990). The retention process: Mechanisms. In: H.H. Cheng (ed.) Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts and Modeling. SSSA, Madison, WI, USA pp 51-79.
- Lee L.S., Rao P.S.C., Nkedi-Kizza P. & Delfino J.J. (1990). Influence of solvent and sorbent characteristics on distribution of pentachlorophenol in octanol-water and soil-water systems. Environmental Science and Technology, 24:654-661.
- Leroy P. & Revil A. (2004). A triple-layer model of the surface electrochemical properties of clay minerals. Journal of Colloid and Interface Science, 270:371–380
- Li K., Liu W., Xu D. & Lee S. (2003) Influence of organic matter and pH on bentazone sorption in soils. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51:5362-5366.

- Loke M.-L., Tjornelund J. & Halling Sorensen B. (2002). Determination of the distribution coefficient (log Kd) of oxytetracycline, tylosin A, olaquindox and metronidazole in manure. Chemosphere 48:351–361.
- Martin-Neto L., Traghetta D.G. & Vaz C.M.P (2001). On the interaction mechanisms of atrazine and hydroxyatrazine with humic substances. Journal of Environmental Quality, 30:520-525.
- McConnell J.S. & Hossner L.R. (1989) X-ray diffraction and infrared spectroscopic studies of adsorbed glyphosate. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 37:555-560.
- Mersie W. & Foy C.L. (1985). Phytotoxicity and adsorption of chlorsulfuron as affected by soil properties. Weed Sciences, 33:564-568.
- Moreau-Kervevan C. & Mouvet C. (1998). Adsorption and desorption of atrazine, deethylatrazine, and hydroxyatarzine by soil components. Journal of Environmental Quality, 27:46-53.
- Nicholls P.H. & Evans A.A. (1991). Sorption of ionisable organic compounds by field soils. Part. 1. Pesticide Science, 33:319-330.
- Nicholls P.H. (1988). Factors influencing entry of pesticides into soil water. Pesticide Science, 22:123-137.
- Ochs M., Lothenbach B., Wanner H., Sato H. & Yui M. (2001). An integrated sorptiondiffusion model for the calculation of consistent distribution and diffusion coefficients in compacted bentonite. Journal of Contaminant Hydrology, 47:283–296.
- Pignatello J.J. (1989). Sorption dynamics of organic compounds in soils and sediments. In: B.L .Sawhney & K. Brown (eds) Reactions and movement of organic chemicals in soils. SSSA, Madison, WI, USA, SSSA Special Publication no 22 pp 45-79.
- Pinna M.V., Pusino A. & Gessa C. (2004). Sorption and degradation of azimsulfuron on Iron(III)-rich soil colloids . Journal of Agricultural and Food Chemistry, 52:8081-8085.
- Polubesova T., Nir S., Rabinovitz O. & Rubin B. (2001). Mepiquat–acetochlor formulations: sorption and leaching. Applied Clay Science, 18:299–307.
- Pusino A., Fiori M.G., Braschi I. & Gessa C. (2003). Adsorption and Desorption of Triasulfuron by Soil. Journal of Agricultural and food chemistry, 51:5350-5354.
- Pusino A., Micera G. & Gessa C. (1991). Interaction of the herbicide aciflorfen with montmorillonite : formation of insoluble Fe(III), Al(III), Cu(II) and Ca(ii) complexes. Clays and clay minerals; 39:50-53.

- Saby N., Schvartz C., Walter C., Arrouays D., Lemercier B., Roland N. & Squividant H. (2004). Base de Données des Analyses de Terre : Procédure de collecte et résultats de la campagne 1995-2000. Etude et gestion des sols, 11:235-253.
- Sassman S. & Lee L.S. (2005). Sorption of Three Tetracyclines by Several Soils: Assessing the Role of pH and Cation Exchange. Environmental Science and Technology, 39:7452-7459.
- Senesi N. & Testini C. (1987). Physico-chemical investigations of interaction mechanisms between s-triazine herbicides and soil humic acids. Geoderma, 28:129-146.
- Senesi N. (1992). Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. Science of the total Environment, 123-124:63-76.
- Sheals J., Persson P. & Hedman B. (2001). IR and EXAFS spectroscopic studies of glyphosate protonation and Copper (II) complexes of glyphosate in Aqueous solution. Inorganic Chemistry, 40:4302-4309.
- Shimizu Y., Yamazaka S. & Terashima Y. (1992). Sorption of anionic pentachlorophenol (PCP) in aquatic environments : the effect of pH. Water Science and technology, 25:41-48.
- Si Y., Wang S., Zhou D. & Chen H. (2004). Adsorption and photo-reactivity of bensulfuron-methyl on homoionic clays. Clays and Clay Minerals, 52:742–748.
- Spadotto C.A. & Hornsby A.G. (2003). Soil sorption of acidic pesticides: Modeling pH effects. Journal of Environmental Quality, 32:949-956.
- Sposito G. (1984). The Surface Chemistry of Soils. Oxford University Press, New York. 234 p.
- Sposito G. (1989). The chemistry of soils. Oxford University. Press Inc., 277p.
- Stevenson F.J. (1982). Organic Matter reactions involving pesticides in soil. In : Humus Chemistry. J. Wisley and sons, 443 p.
- Stumm W. & Morgan J.J. (1996). Aquatic Chemistry, Third Edition, John Wiley and Sons, 1022 pp.
- Stumm W., Kummert R. & Sigg L. (1980). A ligand exchange model for the adsorption of inorganic and organic ligand at hydrous oxide interfaces. Croatica Chemica Acta, 52:291-312.
- Stumm W., Wehrli B. & Wieland E. (1987). Surface complexation and its impact on geochemical kinetics. Croatica Chemica Acta, 60:429-456.
- Surdyk N., Dubus I.G., Crouzet C., Gautier A. & Flehoc C. (2006). Estimation de la mobilité dans les sols de molécules ioniques à caractère acide faible :

application à l'évaluation des risques environnementaux dans le cadre de l'homologation de produits phytosanitaires. Rapport d'avancement du projet BRGM PDR04EAU19, mai 2006, 54 pages

- Tolls J. (2001). Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: A review. Environmental Science and Technology, 35:3397-3406.
- Ukrainczyk L. & Ajwa H.A. (1996). Primisulfuron sorption on minerals and soils. Soil Science Society of America Journal, 60:460-467.
- Vithanage M., Chandrajith R., Bandara A. & Weerasooriya R. (2006) Mechanistic modeling of arsenic retention on natural red earth in simulated environmental systems. Journal of Colloid and Interface Science, 294;265–272
- Von Oepen B., Kördel W. & Klein W. (1991). Sorption of nonpolar and polar compounds to soils: Processes, measurements and experience with the applicability of the modified OECD-Guideline 106. Chemosphere, 22:285-304.
- Wang Z., Gamble D. & Langford C.H. (1992) Interaction of atrazine with Laurentian soil. Environmental Science and Technology, 26:560-565.
- Watson J.R., Posner A.M. & Quirk J.P. (1973). Adsorption of the herbicide 2,4-D on goethite. Journal of soil sciences, 24,503-511.
- Wauchope R.D., Yeh S., Linders J.B.H.J., Kloskowski R., Tanaka K., Rubin B., Katayama A., Kordel W., Gerstl Z., Lane M. & Unsworth J.B. (2002). Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. Pest Management Science, 58:419-445.
- Weber J.B., Wilkerson G.G. & Reinhardt C.F. (2004). Calculating pesticide sorption coefficients (Kd) using selected soil properties. Chemosphere, 55:157-166.
- Zhou P., Yan H. & Baohua G. (2005) Competitive complexation of metal ions with humic substances. Chemosphere, 58:1327–1337.
- Hamaker J.K. & Thomson J.M. (1972). Adsorption in Goring C.A.J. & Hamaker J.W. Organic chemicals in the soil environment, vol1. Marcel Dekker, NY.

Sols retenus pour les études de screening

Références des échantillons	Provenance	Personne contact	Remarques
1-6	Boigneville (91)	Jérôme Labreuche, Benoît Réal (Arvalis-Institut du Végétal)	Echantillons issus de parcelles d'un dispositif expérimental avec et sans labour). Echantillons de surface et de profondeur
7-14	La Jaillère (49)	Alain Dutertre, Benoît Réal (Arvalis-Institut du Végétal)	Echantillons provenant de deux fosses pédologiques ouvertes sur le dispositif expérimental drainage de La Jaillère
15-17	Roujan (34)	Marc Voltz (INRA Montpellier)	Echantillons d'horizons de surface tirés du dispositif expérimental de Roujan
18	Kerlavic (29)	Richard Cherrier (CA de Lorraine)	Horizon de surface issu du dispositif expérimental de cases lysimétriques de Kerlavic
19	Kerguéhennec (56)	Richard Cherrier (CA de Lorraine)	Horizon de surface issu du dispositif expérimental de cases lysimétriques de Kerlavic
20	Rennes (35)	Richard Cherrier (CA de Lorraine)	Horizon de surface issu du dispositif expérimental de cases lysimétriques de Kerlavic
21	La Bouzule (54)	Richard Cherrier (CA de Lorraine)	Horizon de surface issu du dispositif expérimental de cases lysimétriques
22-24	Bignan (56) La Jaillère (49)	Pierre Benoît (INRA Grignon)	Horizons de surface issus de dispositifs de bandes enherbées
25-27	Banyuls (66) Vias (34) Feucherolles (78)	Enrique Barriuso (INRA Grignon)	Echantillons utilisés dans la thèse de N. Dakel. Les échantillons de Banyuls et Vias ont des pH particulièrement acides.
28-36	Angleterre	Mélanie Kah (University of York)	Echantillons sélectionnés afin de couvrir une gamme importante de pH et de taux de matière organique
37-41	Montreuil sur Epte (95)	Nicole Baran (BRGM)	Echantillons de surface et de profondeur issus du dispositif expérimental de Brévilles
42-47	lle de la Réunion	Frédéric Feder (CIRAD La Réunion)	Echantillons de surface et de profondeur proviennant d'une toposéquence flanc ouest du Piton des Neiges
48-51	Brésil	Thierry Becquer (IRD Brasilia)	Echantillons provenant de parcelles en pâturage

Propriétés des sols

		Gr	anulométrie g	/kg			pН	
Sol	Abróviation	Argilo	Limon	Sabla	Matiàra	nЦ	n⊔	nH
301	ADIEVIALION	(<2um)	(2-50 um)	(50-	organique	(paul)	(KCL)	(CaCl2)
		(< 2 µ11)	(2 30µm)	2000um)	(a/ka)	(cau)		(00012)
Boigneville	BOI1	254	664	82	15.40	7.36	6.68	6.79
Boigneville	BOI2	305	641	54	8.41	7.15	5.68	6.35
Boigneville	BOI3	375	598	27	6.02	7.61	6.07	6.82
Boigneville	BOI4	248	679	73	31.20	7.07	6.54	6.58
Boigneville	BOI5	301	649	50	8.36	7.48	6.09	6.74
Boigneville	BOI6	342	627	31	6.82	7.66	6.25	6.92
La Jaillère	LJ1	208	446	346	21.40	6.05	5.28	5.48
La Jaillère	LJ2	259	413	328	7,85	7.21	6.02	6.55
La Jaillère	LJ3	492	353	155	4.64	7.74	6.61	7.11
La Jaillère	LJ4	427	358	215	3.68	7.36	6.11	6.73
La Jaillère	LJ5	262	446	292	26.10	6.05	5.19	5.43
La Jaillère	LJ6	271	450	279	19.60	6.19	5.23	5.52
La Jaillère	LJ/	370	414	216	6.02	6.87	5.55	6.15
La Jaillère	LJ8	337	398	265	3.98	6.09	4.75	5.42
Roujan	ROU1	303	181	516	16.70	8.26	1.57	7.62
Roujan	ROU2	196	256	548	8.37	8.32	7.77	7.70
Roujan	KOU3	176	507	317	13.90	8.60	7.88	1.78
Keraushannaa		170	440	365	49.00	5.29 5.77	4.01	4.95
Rergueriennec		1/0	472	350	35.30	5.77	4.99	5.30
Lorraino		261	510	209	19.00	6.70	0.24 5.55	5.06
		201	445	229	53.60	5.82	5.55	5.90
Bignan	BIG1	243	440	302	82.90	6.41	5.76	5.88
Bignan	BIG2	190	490	329	50 50	6.33	5 55	5 74
Banyuls	BAN	74	318	608	14 40	4 59	3 43	3.90
Vias	VIA	128	259	613	6.96	4.28	3.76	3.87
Feucherolles	FEU	170	770	60	16.10	6.73	6.12	6.28
Analeterre	UK1	385	487	128	30.70	8.20	8.02	7.56
Angleterre	UK2	257	248	495	56.00	7.81	7.54	7.36
Angleterre	UK3	275	210	515	18.60	8.08	7.41	7.45
Angleterre	UK4	345	215	440	34.70	7.91	7.29	7.29
Angleterre	UK5	199	265	536	41.20	6.85	6.27	6.56
Angleterre	UK6	56	46	898	13.20	7.07	6.46	6.61
Angleterre	UK7	236	357	407	29.00	6.86	6.38	6.40
Angleterre	UK8	415	330	255	55.80	5.96	4.87	5.39
Angleterre	UK9	135	201	664	26.00	5.28	4.40	4.68
Brévilles	BRE1	289	546	165	35.20	7.90	7.36	7.32
Brévilles	BRE2	216	439	345	15.10	8.32	7.88	7.66
Brévilles	BRE3	203	678	119	15.50	6.50	5.80	5.90
Brévilles	BRE4	281	525	194	30.50	7.60	7.18	7.11
Brévilles	BRE5	246	612	142	10.20	7.79	1.27	7.21
La Páunian	DELIA	410	245	040	25.20	6.06	6 10	6.41
	REUI	412	345	243 262	21.80	0.90	0.1Z	6.75
	REUS	1/6	200 202	202	46 10	5.26	0.00 1 07	4 93
La Réunion	REU4	97	309	594	38 90	6 10	5 51	5.62
La Réunion	BEU5	174	480	346	242.00	5.97	5 17	5.27
La Réunion	REU6	25	192	783	135.00	5.36	5.19	5.19
Brésil	BRA1	404	218	378	14.30	5.04	5.49	5.00
Brésil	BRA2	356	273	371	42.50	5.74	4.98	4.91
Brácil	BBA3	225	266	500	33.10	5 1 1	4 54	4 53
		225	200	509	10.10	5.11		4.00
Bresil	BRA4	368	1/6	456	12.00	5.63	5.76	5.43
	•	•			•			

					Extractions à l	'acétate d'am	monium	
Abréviation	CaCO3 total	P Dyer	CEC Metson	Ca	Mg	K	Na	Mn
	(g/kg)	(P2O5)	(cmol+/kg)	(g/kg)	(g/kg)	(g/kg)	(g/kg)	(mg/kg)
		(g/kg)						
BOI1	6.46	0.294	12.50	4.14	0.085	0.178	0.012	5.56
BOI2	<1	0.036	14.10	3.06	0.095	0.144	0.014	4.42
BOI3	1.18	0.007	17.40	4.17	0.114	0.179	0.018	1.35
BOI4	5.12	0.481	14.10	3.92	0.081	0.342	0.009	7.25
BOI5	<1	0.027	14.00	3.17	0.076	0.148	0.012	1.87
BOI6	1.18	0.010	16.20	3.83	0.090	0.154	0.014	1.45
LJ1	<1	0.222	7.96	1.28	0.077	0.089	0.021	3.80
LJ2	1.43	0.011	6.09	1.11	0.046	0.039	0.026	1.45
LJ3	1.00	<0.005	9.50	2.07	0.093	0.067	0.045	<1
LJ4 1 15	-1	< 0.005	9.40	2.07	0.137	0.000	0.055	<1 3.51
L00	<1	0.001	8.56	1.37	0.002	0.120	0.013	2 70
1.17	<1	<0.040	7.31	1.39	0.000	0.007	0.012	1 11
1.18	<1	< 0.005	8.44	1.08	0.175	0.054	0.025	<1
ROU1	171.00	< 0.005	14.00	8.83	0.102	0.326	0.015	1.81
ROU2	249.00	0.006	9.04	8.11	0.080	0.220	0.023	3.46
ROU3	341.00	0.029	8.31	8.11	0.128	0.118	0.015	5.81
KERL	<1	0.480	12.40	0.86	0.045	0.214	0.017	17.70
KERG	<1	<15	9.38	1.00	0.090	0.319	0.028	16.00
REN	1.66	0.616	5.97	1.18	0.054	0.276	0.015	3.92
LOR	<1	0.322	12.90	1.97	0.147	0.240	0.011	4.97
LJ9	1.12	0.196	11.20	1.34	0.201	0.359	0.020	137.00
BIG1	1.56	0.334	14.60	2.15	0.206	0.319	0.026	10.10
BIG2	1.10	0.281	11.60	1.57	0.100	0.208	0.017	4.42
BAN	<1	0.157	8.65	0.24	0.042	0.092	0.022	8.43
VIA	<1	0.750	4.91	0.23	0.040	0.110	0.021	21.50
FEU	<1	0.286	9.00	1.70	0.071	0.150	0.007	8.28
	764.00	0.043	0.90	1.60	0.063	0.150	0.007	3.39
	0 02	0.091	12.00	0.00	0.075	0.333	0.012	-1
	7.00	0.000	18.10	6.24	0.112	0.107	0.012	1.47
UK5	<1	0.243	11 60	2 28	0.209	0.108	0.018	1.47
UK6	2.05	0.242	3.41	0.96	0.023	0.099	0.003	<1
UK7	<1	0.225	10.30	2.10	0.060	0.232	0.005	2.79
UK8	<1	0.214	22.30	3.30	0.744	0.178	0.018	2.68
UK9	<1	0.264	6.62	0.61	0.112	0.154	0.002	4.19
BRE1	68.10	0.195	16.50	8.20	0.146	0.307	0.014	21.40
BRE2	553.00	<0.005	7.76	8.19	0.072	0.066	0.009	2.03
BRE3	<1	0.163	10.00	1.90	0.079	0.189	0.008	43.40
BRE4	36.00	0.327	15.50	6.85	0.118	0.362	0.014	34.40
BRE5	21.90	0.023	11.00	6.67	0.106	0.115	0.022	18.60
	1 70	0.000	01.00	0.00	0.440	0 5 40	0.050	10.00
REUI	1.78	0.023	21.20	3.03	0.446	0.543	0.052	12.20
	1.09	0.000	21.00	0.22	0.400	0.427	0.009	5.13 7.07
REI IA	1 78	0.000	20.60	1.28	0.090	0.023	0.027	9.57
REU5	2 46	0.020	48 20	1.20	0.521	0.022	0.000	7.57
REU6	3.37	0.039	43.90	0.09	0.042	0.167	0.009	1.10
BRA1	1.34	0.006	2.11	<0.05	0.007	0.009	0.002	<1
BRA2	1.12	< 0.005	5.84	0.41	0.091	0.071	0.003	<1
BBA3	1 55	0 1 1 4	5 56	0.26	0.070	0 130	0 003	1 24
	1.55	-0.005	1.65	0.20	0.070	0.100	0.000	1.15
	<1	<0.005	C0.1	0.11	0.014	0.030	0.003	1.15

Abréviation	Al échangeable par	Extra	action Tamm (g/100g)	Extraction	Mehra-Jackso	on (g/100g)
	ROE (onion/rig)	Si	ΔΙ	Fe	Si	ΔΙ	Fe
BOI1	<0.05	0.063	0 151	0 212	0 154	0 177	1 07
BOI2	<0.05	0.077	0 182	0.218	0 164	0.216	1 25
BOI3	<0.05	0.095	0.230	0.205	0 181	0.286	1.67
BOI4	<0.05	0.055	0 139	0.220	0 164	0.016	1.01
BOI5	<0.00	0.000	0.176	0.192	0.161	0.010	1.01
BOI6	<0.00	0.070	0.224	0.102	0.179	0.249	1 48
1.11	<0.00	0.041	0 112	0.392	0.093	0.224	2 05
1.12	<0.00	0.053	0.127	0.265	0.089	0.300	2.00
1.13	<0.05	0.061	0 162	0.156	0.102	0.482	3 24
1,14	<0.05	0.049	0.140	0.165	0.096	0.393	2.86
1,15	<0.05	0.041	0.117	0.384	0.151	0.251	1.86
LJ6	< 0.05	0.044	0.125	0.418	0.103	0.257	1.91
1,17	<0.05	0.054	0.153	0.182	0.121	0.423	2.45
LJ8	0.107	0.072	0.193	0.354	0.129	0.426	3.03
ROU1	< 0.05	0.075	0.159	0.083	0.142	0.183	1.37
ROU2	< 0.05	0.054	0.091	0.063	0.158	0.091	0.53
ROU3	< 0.05	0.041	0.060	0.063	0.102	0.063	0.64
KERL	0.906	0.037	0.327	0.456	0.087	0.404	1.04
KERG	0.202	0.031	0.204	0.491	0.083	0.384	3.02
REN	<0.05	0.038	0.094	0.348	0.118	0.130	0.92
LOR	<0.05	0.063	0.176	0.956	0.169	0.356	5.27
LJ9	0.053	0.051	0.167	0.410	0.134	0.280	1.89
BIG1	0.078	0.058	0.313	0.628	0.131	0.415	1.76
BIG2	0.055	0.050	0.290	0.685	0.108	0.385	1.95
BAN	1.850	0.048	0.148	0.187	0.119	0.285	2.49
VIA	1.490	0.040	0.142	0.170	0.124	0.214	1.27
FEU	<0.05	0.051	0.100	0.365	0.135	0.122	0.84
UK1	<0.05	0.019	0.036	0.058	0.051	0.075	0.55
UK2	0.067	0.103	0.217	0.437	0.119	0.326	2.52
UK3	0.053	0.172	0.228	0.376	0.211	0.163	1.72
UK4	<0.05	0.179	0.266	0.373	0.218	0.288	2.57
UK5	<0.05	0.102	0.177	0.378	0.202	0.141	0.64
UK6	0.078	0.058	0.153	0.171	0.099	0.159	0.61
UK7	0.064	0.028	0.099	0.288	0.031	0.125	1.33
UK8	0.129	0.045	0.166	0.442	0.166	0.150	0.90
UK9	0.360	0.036	0.132	0.268	0.057	0.147	0.61
BRE1	<0.05	0.075	0.209	0.165	0.123	0.234	1.36
BRE2	<0.05	0.042	0.103	0.061	0.108	0.137	0.70
BRE3	<0.05	0.050	0.145	0.234	0.145	0.173	0.95
BRE4	<0.05	0.114	0.249	0.214	0.180	0.275	1.37
BRE5	<0.05	0.113	0.230	0.263	0.174	0.226	1.11
REU1	<0.05	0.302	0.547	0.900	0.331	0.466	3.83
REU2	<0.05	0.304	0.602	0.777	0.343	0.444	3.16
REU3	0.199	0.843	2.350	1.890	0.050	2.950	9.15
REU4	0.055	0.644	1.810	2.180	0.456	2.630	8.69
REU5	0.273	1.590	6.030	4.060	0.265	4.600	9.31
REŲ6	0.293	2.200	6.950	2.630	0.350	5.310	7.85
BRE1	0.085	0.045	0.586	0.105	0.066	1.490	6.60
BRE2	0.090	0.039	0.661	0.168	0.057	1.500	6.36
BRÉ3	0.324	0.037	0.754	0.194	0.060	1.090	8.36
BRÉ4	<0.05	0.042	0.656	0.147	0.059	1.120	8.92
I					I		

Eléments totaux (g/100g)		I
Abréviation Al Ca Fe K Mg	Mn Na	
BOI1 4.46 0.708 2.42 1.53 0.362 0	0.066 0.596	
BOI2 5.11 0.488 2.86 1.63 0.429 0	0.060 0.584	
BOI3 6.36 0.566 3.68 1.67 0.611 0	0.049 0.556	
BOI4 4.30 0.709 2.38 1.58 0.344 0 BOI5 517 0.405 2.00 0.17 0.424 0	0.608	
BOIS 5.17 0.495 2.90 0.17 0.454 0	0.004 0.010	
LJ1 4.26 0.221 2.95 1.53 0.279 0	0.073 0.349	
LJ2 5.42 0.184 3.11 1.91 0.289 0	0.055 0.322	
LJ3 9.19 0.265 4.65 2.89 0.412 0	0.008 0.232	
LJ4 9.53 0.245 4.35 3.20 0.439 0	0.005 0.210	
LJ5 5.30 0.212 2.95 1.93 0.355 0	0.365	
LJ6 5.29 0.213 3.01 1.91 0.325 0	0.321	
LJ7 7.84 0.153 3.94 2.73 0.430 0	0.018 0.283	
BOILI 473 6960 262 171 0.361 0	0.293	
BOU2 3.24 9.720 1.56 1.49 0.328 0	0.043 0.259	
ROU3 4.00 13.900 1.98 1.38 0.840 0	0.057 0.471	
KERL 5.84 0.256 1.70 2.67 0.214 0	0.030 1.060	
KERG 7.28 0.180 4.11 2.17 0.411 0	0.042 0.449	
REN 3.76 0.333 1.80 1.45 0.273 0	0.044 0.647	
LOR 5.62 0.345 6.90 1.68 0.430 0	0.457	
LJ9 4.64 0.245 2.80 1.67 0.379 0	0.110 0.583	
BIG2 6.08 0.377 3.46 1.68 0.401 0	0.461	
BAN 9.52 0.118 5.62 2.87 1.370 0	0.047 0.929	
VIA 3.52 0.165 1.83 1.82 0.196 0	0.019 0.411	
FEU 3.87 0.420 1.96 1.53 0.313 0	0.060 0.693	
UK1 1.23 30.200 1.07 0.41 0.200 0	0.054 0.056	
UK2 2.89 15.400 3.42 0.75 0.329 0	0.215	
UK3 4.32 0.623 3.26 2.09 1.220 0	0.077 0.273	
UK4 4.79 0.968 3.94 1.48 0.417 0	0.075 0.296	
UK6 2.20 0.251 0.83 1.68 0.098 0	0.037 0.274	
UK7 4.97 0.351 2.59 2.08 0.586 0	0.000 0.309	
UK8 6.25 0.517 3.15 2.57 1.140 0	0.060 0.350	
UK9 4.04 0.157 1.36 3.00 0.317 0	0.053 0.443	
BRE1 4.22 3.400 2.56 1.17 0.387 0	0.080 0.440	
BRE2 2.18 20.300 1.36 0.53 1.440 0	0.041 0.208	
BRE3 4.03 0.394 2.08 1.44 0.311 0	0.064 0.596	
BRE4 4.15 1.950 2.52 1.21 0.323 0	0.072 0.407	
BRE5 4.24 1.300 2.29 1.35 0.350 0	0.000 0.020	
REU1 11.30 1.930 13.00 0.34 1.110 0	0.469	
REU2 12.30 1.810 11.30 0.21 1.130 0	0.344	
REU3 15.10 0.143 14.80 0.12 0.425 0	0.308 0.115	
REU4 13.90 0.201 13.80 0.12 0.415 0	0.129	
REU5 9.33 0.195 11.70 0.12 0.446 0	0.061 0.060	
HEU6 13.50 <0.010 12.00 0.05 0.268 0	0.028	
DREI 13.30 <0.010 8.22 0.07 0.022 0 RDÉ2 13.00 0.052 7.06 0.09 0.020 0		
BRE3 12.50 <0.010 9.59 0.12 0.032 0	.031 <0.010	
BRE4 13.40 <0.010 10.30 0.11 0.023 0	.031 <0.010	

Matrice de corrélation (Pearson) entre les caractéristiques des sols.

Variables	Arg	Lim	Sab	С	МО	pH eau	pH KCI	pH CaCL2	CaCO3	PDYER	CEC	CA _AAF	MG _AAF	K _AAF	NA _AAF	MN _AAF	AL _KCL	SI _TAMM	AL _TAMM	FE _TAMM	SI _MJ	AL _MJ	FE _MJ	AL _TOT	CA _TOT	FE _TOT	К _тот	MG _TOT	MN _TOT	NA _TOT
Arg	1	-0.2	-0.8	-0.5	-0.5	0.4	0.6	0.4	-0.7	-0.5	-0.6	0.4	0.2	0.1	0.1	-0.1	-0.7	-0.8	-0.8	-0.7	-0.5	-0.8	-0.7	0.0	0.5	-0.5	0.5	0.2	-0.4	0.4
Lim	-0.2	1	-0.5	0.4	0.4	0.2	-0.1	0.1	0.3	0.5	0.4	0.3	0.6	0.5	0.3	0.7	0.2	0.3	0.2	0.6	0.6	0.2	0.2	-0.4	0.2	0.6	0.3	0.4	0.4	0.3
Sab	-0.8	-0.5	1	0.2	0.2	-0.5	-0.4	-0.4	0.5	0.1	0.2	-0.6	-0.6	-0.4	-0.4	-0.4	0.5	0.5	0.5	0.3	0.1	0.6	0.5	0.3	-0.6	0.1	-0.6	-0.5	0.1	-0.5
С	-0.5	0.4	0.2	1	1.0	-0.1	-0.3	-0.1	0.7	0.7	0.9	-0.1	0.4	0.6	-0.1	0.2	0.6	0.8	0.9	0.9	0.2	0.8	0.4	-0.6	-0.2	0.2	-0.2	0.0	-0.1	-0.2
MO	-0.5	0.4	0.2	1.0	1	-0.1	-0.3	-0.1	0.7	0.7	0.9	-0.1	0.4	0.6	-0.1	0.2	0.6	0.8	0.9	0.9	0.2	0.8	0.4	-0.6	-0.2	0.2	-0.2	0.0	-0.1	-0.2
pHeau	0.4	0.2	-0.5	-0.1	-0.1	1	0.8	0.9	-0.1	-0.2	0.2	1.0	0.8	0.6	0.9	0.6	-0.6	-0.1	-0.2	0.0	0.4	-0.4	-0.7	-0.5	0.9	0.3	0.8	0.9	0.3	0.9
pHKCI	0.6	-0.1	-0.4	-0.3	-0.3	0.8	1	0.9	-0.3	-0.6	0.0	0.7	0.5	0.3	0.7	0.4	-0.8	-0.2	-0.3	-0.1	0.2	-0.4	-0.7	-0.2	0.8	0.2	0.6	0.7	0.2	0.7
pHCaCL2	0.4	0.1	-0.4	-0.1	-0.1	0.9	0.9	1	-0.1	-0.4	0.2	0.9	0.7	0.5	0.9	0.5	-0.6	-0.1	-0.2	0.0	0.4	-0.4	-0.7	-0.4	0.9	0.3	0.8	0.9	0.3	0.9
CaCO3	-0.7	0.3	0.5	0.7	0.7	-0.1	-0.3	-0.1	1	0.5	0.8	-0.1	0.2	0.3	0.0	0.2	0.7	0.9	0.8	0.8	0.5	0.8	0.2	-0.2	-0.1	0.4	-0.1	0.1	0.2	0.0
PDYER	-0.5	0.5	0.1	0.7	0.7	-0.2	-0.6	-0.4	0.5	1	0.5	-0.2	0.3	0.5	-0.1	0.2	0.8	0.4	0.5	0.6	0.1	0.5	0.5	-0.6	-0.2	0.2	-0.1	-0.1	-0.1	-0.2
CEC	-0.6	0.4	0.2	0.9	0.9	0.2	0.0	0.2	0.8	0.5	1	0.2	0.5	0.6	0.3	0.4	0.5	0.9	0.9	0.9	0.6	0.8	0.1	-0.6	0.1	0.5	0.0	0.4	0.2	0.2
CA2_AAF	0.4	0.3	-0.6	-0.1	-0.1	1.0	0.7	0.9	-0.1	-0.2	0.2	1	0.8	0.6	0.9	0.7	-0.5	-0.1	-0.2	0.0	0.4	-0.4	-0.8	-0.5	1.0	0.4	0.9	1.0	0.3	1.0
MG2_AAF	0.2	0.6	-0.6	0.4	0.4	0.8	0.5	0.7	0.2	0.3	0.5	0.8	1	0.9	0.7	0.7	-0.1	0.2	0.1	0.4	0.4	-0.1	-0.5	-0.8	0.7	0.3	0.7	0.8	0.1	0.7
K2_AAF	0.1	0.5	-0.4	0.6	0.6	0.6	0.3	0.5	0.3	0.5	0.6	0.6	0.9	1	0.4	0.5	0.1	0.3	0.3	0.5	0.2	0.1	-0.3	-0.9	0.6	0.2	0.6	0.7	-0.1	0.6
NA2_AAF	0.1	0.3	-0.4	-0.1	-0.1	0.9	0.7	0.9	0.0	-0.1	0.3	0.9	0.7	0.4	1	0.7	-0.4	0.0	-0.1	0.2	0.7	-0.2	-0.6	-0.3	0.8	0.5	0.7	0.9	0.6	0.8
MN_AAF	-0.1	0.7	-0.4	0.2	0.2	0.6	0.4	0.5	0.2	0.2	0.4	0.7	0.7	0.5	0.7	1	-0.2	0.1	0.0	0.5	0.7	0.0	-0.2	-0.4	0.6	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7
AL_KCL	-0.7	0.2	0.5	0.6	0.6	-0.6	-0.8	-0.6	0.7	0.8	0.5	-0.5	-0.1	0.1	-0.4	-0.2	1	0.6	0.7	0.5	0.0	0.7	0.5	-0.2	-0.5	0.0	-0.5	-0.4	-0.2	-0.5
SI_TAMM	-0.8	0.3	0.5	0.8	0.8	-0.1	-0.2	-0.1	0.9	0.4	0.9	-0.1	0.2	0.3	0.0	0.1	0.6	1	1.0	0.9	0.5	0.9	0.3	-0.3	-0.2	0.5	-0.3	0.1	0.1	-0.1
AL_TAMM	-0.8	0.2	0.5	0.9	0.9	-0.2	-0.3	-0.2	0.8	0.5	0.9	-0.2	0.1	0.3	-0.1	0.0	0.7	1.0	1	0.9	0.4	1.0	0.4	-0.3	-0.3	0.3	-0.4	-0.1	0.0	-0.3
FE_TAMM	-0.7	0.6	0.3	0.9	0.9	0.0	-0.1	0.0	0.8	0.6	0.9	0.0	0.4	0.5	0.2	0.5	0.5	0.9	0.9	1	0.6	0.8	0.4	-0.5	-0.1	0.6	-0.1	0.2	0.3	0.0
SI_MJ	-0.5	0.6	0.1	0.2	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	0.1	0.6	0.4	0.4	0.2	0.7	0.7	0.0	0.5	0.4	0.6	1	0.4	0.0	0.0	0.3	0.9	0.3	0.6	0.8	0.5
AL_MJ	-0.8	0.2	0.6	0.8	0.8	-0.4	-0.4	-0.4	0.8	0.5	0.8	-0.4	-0.1	0.1	-0.2	0.0	0.7	0.9	1.0	0.8	0.4	1	0.6	-0.1	-0.5	0.3	-0.5	-0.2	0.1	-0.4
FE_MJ	-0.7	0.2	0.5	0.4	0.4	-0.7	-0.7	-0.7	0.2	0.5	0.1	-0.8	-0.5	-0.3	-0.6	-0.2	0.5	0.3	0.4	0.4	0.0	0.6	1	0.1	-0.9	0.2	-0.7	-0.7	0.1	-0.8
AL_TOT	0.0	-0.4	0.3	-0.6	-0.6	-0.5	-0.2	-0.4	-0.2	-0.6	-0.6	-0.5	-0.8	-0.9	-0.3	-0.4	-0.2	-0.3	-0.3	-0.5	0.0	-0.1	0.1	1	-0.4	-0.1	-0.5	-0.4	0.2	-0.4
CA_TOT	0.5	0.2	-0.6	-0.2	-0.2	0.9	0.8	0.9	-0.1	-0.2	0.1	1.0	0.7	0.6	0.8	0.6	-0.5	-0.2	-0.3	-0.1	0.3	-0.5	-0.9	-0.4	1	0.3	0.9	0.9	0.2	1.0
FE_TOT	-0.5	0.6	0.1	0.2	0.2	0.3	0.2	0.3	0.4	0.2	0.5	0.4	0.3	0.2	0.5	0.8	0.0	0.5	0.3	0.6	0.9	0.3	0.2	-0.1	0.3	1	0.4	0.5	0.8	0.5
K_TOT	0.5	0.3	-0.6	-0.2	-0.2	0.8	0.6	0.8	-0.1	-0.1	0.0	0.9	0.7	0.6	0.7	0.7	-0.5	-0.3	-0.4	-0.1	0.3	-0.5	-0.7	-0.5	0.9	0.4	1	0.8	0.2	0.9
MG_TOT	0.2	0.4	-0.5	0.0	0.0	0.9	0.7	0.9	0.1	-0.1	0.4	1.0	0.8	0.7	0.9	0.7	-0.4	0.1	-0.1	0.2	0.6	-0.2	-0.7	-0.4	0.9	0.5	0.8	1	0.4	1.0
MN_TOT	-0.4	0.4	0.1	-0.1	-0.1	0.3	0.2	0.3	0.2	-0.1	0.2	0.3	0.1	-0.1	0.6	0.7	-0.2	0.1	0.0	0.3	0.8	0.1	0.1	0.2	0.2	0.8	0.2	0.4	1	0.3
NA_TOT	0.4	0.3	-0.5	-0.2	-0.2	0.9	0.7	0.9	0.0	-0.2	0.2	1.0	0.7	0.6	0.8	0.7	-0.5	-0.1	-0.3	0.0	0.5	-0.4	-0.8	-0.4	1.0	0.5	0.9	1.0	0.3	1

Sélection de propriétés physico-chimiques des 10 substances actives étudiées

Nom	Référence CAS	рКа	Famille	Formule semi-développée	Poids moléculaire (g/mol)
Acide Benzoïque	65-85-0	4.2	Acide Benzoïque	ОН	122.1
Acide Salicylique	69-72-7	2.97	Acide Salicylique	ОН	138.1
Dichlorprop	120-36-5	2.86	Acide Chlorophenoxy		235.1
2,4-D	94-75-7	2.8	Acide Chlorophenoxy		221.0
2,4,5-T	93-76-5	2.85	Acide Chlorophenoxy		255.5
Glyphosate	1071-83-6	2.34/5.7 3/10.2	Phosphonoglycine		169.1
dicamba	1918-00-9	1.95	Acide Benzoïque		221
МСРА	94-74-6	3.73	Acide Chlorophenoxy		200.6
Metsulfuron- methyl	74223-64-6 5585-64-8	3.75	Sulfonylurée		381.4
Mecoprop-P	16484-77-8	3.78	Acide Chlorophenoxy		214.6

Caractéristique de sorption des 10 pesticides sur les 51 sols étudiés

	Kd (l/ka)									
Abréviation	acide benzoïque	acide salicylique	dichlorprop	2,4-D	2,4,5 T	glyphosate	dicamba	MPCA	Methylsulfuron -methyl	Mecoprop-P
BOI1	6.1	8.4	0,17	0,29	0.7	36.5	0,00	0.2	0,09	0.2
BOI2	1.2	88.2	0,16	0,24	0.6	44.3	-0,03	0.2	0,09	0.2
BOI3	0.7	222.4	0,09	0,10	0.2	34.7	0,00	0.1	0,03	0.1
BOI4	4.8	8.6	0,39	0,62	1.5	31.4	0,06	0.5	0,12	0.4
BOI5	1.8	31.3	0,12	0,20	0.5	37.0	-0,02	0.2	0,06	0.1
BOI6	1.0	113.8	0,07	0,16	0.3	30.1	-0,01	0.1	0,01	0.1
LJ1	14.0	17.6	0,55	0,83	1.9	56.9	0,06	0.8	0,20	0.5
LJ2	2.3	74.5	0,14	0,31	0.6	33.7	0,03	0.3	0,04	0.2
LJ3	0.5	218.8	0,07	0,07	0.2	40.5	0,00	0.1	0,01	0.1
LJ4	0.5	167.0	0,08	0,08	0.2	39.0	-0,02	0.1	0,02	0.1
LJ5	24.7	16.5	0,65	1,04	2.0	54.1	0,06	0.9	0,28	0.6
LJ6	8.7	15.1	0,44	0,79	1.7	46.6	0,04	0.7	0,20	0.3
LJ7	0.9	154.4	0,10	0,24	0.4	40.7	0,00	0.2	0,04	0.2
LJ8	1.1	164.6	0,19	0,34	0.6	45.0	0,01	0.3	0,21	0.2
ROU1	9.2	9.7	0,19	0,33	0.7	27.6	-0,03	0.4	0,06	0.2
ROU2	7.9	8.2	0,14	0,27	0.7	24.5	0,00	0.3	0,08	0.2
ROU3	7.4	7.7	0,09	0,15	0.3	22.7	0,02	0.2	0,06	0.1
KERL	4.1	11.6	4,87	6,99	16.5	40.8	0,16	6.2	1,24	4.8
KERG	9.7	11.5	1,30	1,88	4.4	48.1	0,10	2.0	0,39	1.4
REN	8.4	11.2	0,33	0,41	0.9	45.3	0,02	0.3	0,08	0.3
LOR	14.3	16.9	0,45	0,55	1.1	60.9	0,08	0.5	0,17	0.4
LJ9	1.2	2.9	0,68	1,09	2.7	35.8	0,06	1.0	0,39	0.6
BIG1	0.8	6.5	0,92	1,53	4.3	41.9	0,02	1.4	0,20	
BIG2	1.4	8.8	0,88	1,56	4.0	49.9	0,04	1.4	0,18	0.8
BAN	2.4	2.1	1,04	1,45	3.1	40.1	0,10	1.4	0,87	1.0
VIA	1.4	2.5	0,54	0,88	1.6	41.8	0,08	0.8	0,56	0.6
FEU	9.7	11.3	0,25	0,43	1.0	49.1	0,03	0.4	0,12	0.3
UK1	11.7	13.2	0,42	0,61	3.5	41.5	0,04	0.5	0,13	0.3
UK2	9.7	13.1	0,74	1,21	1.5	22.1	0,04	1.2	0,19	0.7
UK3	/.4	8.8	0,27	0,34	1.3	26.5	-0,01	0.3	0,07	0.2
UK4	11.3	13.4	0,46	0,95	2.7	20.7	0,03	0.8	0,14	0.4
UK5	11.9	14.1	0,69	1,03	0.8	43.0	0,09	1.0	0,22	0.6
UK6	9.3	8.8	0,21	0,35	2.4	47.4	0,02	0.4	0,06	0.2
	14.1	16.0	0,69	0,98	2.6	31.4	0,06	1.0	0,22	0.6
	13.3	19.3	2,48	4,16	0.8	73.6	0,22	4.0	1,19	2.1
	13.4	17.0	1,43	1,95	2.2	94.7	0,16	1.9	0,65	1.4
	8.9	14.5	0,28	0,46	8.0	39.0	-0,01	0.5	0,07	0.3
BDE2	0.4	14.5	0,13	0,13	4.2	20.0	-0,01	0.2	0,00	0.2
BRE/	2.3	8.6	0,21	0,39	0.4	12.4	0,01	0.5	0,10	0.3
BRE5	0.4	35.6	0,31	0,00	0.4	29.5	-0.01	0.5	0,10	0.5
BELLI	0.0	69.0	0,10	1 47	1.6	36.7	0,01	13	0,00	0.7
BEU2	0.5	96.5	0.33	0.61	0.5	47.3	-0.01	0.6	0,04	0.7
BEU3	12.4	281.7	3.46	7 18	13.2	46.8	0.34	6.3	0.44	27
BEU4	54	325.9	1 11	2.08	37	63.1	0.20	20	0.21	12
BEU5	84	42.2	7.00	10.10	16.3	62.5	0.29	6.4	0.73	4.5
REU6	25.4	207.0	8.78	18.52	28.2	52.1	0.50	13.8	0.44	7.1
BRÉ1	67	1607.7	1.71	5.09	10.6	61.2	0.23	4.8	0.42	17
BRÉ2	6.5	50.8	2.14	4.75	10.0	46.2	0.22	4.5	0.87	2.1
BRÉ3	6.4	28.3	2,84	5,56	11.4	47.4	0.22	5.2	1,21	2.8
BRÉ4	2.7	947.0	0,95	2,19	4.8	41.6	0,17	2.1	0,32	0.9

Pour des concentrations initiales de 0,005 mol/l

Résultats des expériences de compétitions sur le sol de Kerlavic

Expérience	K	рН	
	2.4 D	MSM	
2.4 D seul	3.06		5,05
compét. de 2.4D par MSM	2.84	0.71	5,07
compét. de MSM par 2.4D	2.74	0.74	5,00
MSM seul		0.82	5,05
		_	
	2.4 D	GLYPH	
2.4 D seul	3.06		5.05
compét. de 2.4D par glyph.	3.34	136.6	5.08
compét. du glyph. par 2.4D	2.62	265.8	5.01
glyph. seul		152.1	5.02
	2.4 D	PHOSP	
2.4 D seul	3.06		5.05
compét. de 2.4D par phosphate	3.30	N.M	5.01
compét. du phosphate par 2.4D	2.75	N.M	5.05
phosphate seul		N.M	5.09
		<u></u>	
	MSM	GLYPH	
MSM seul	0.82		5.05
compét. de MSM par glyph.	0.82	144.1	5.04
compét. du glyph. par MSM	0.71	239.3	5.01
glyph. seul		152.1	5.02
	MSM	PHOSP	
MSM seul	0.82		5.05
compét. de MSM par phosphate	0.83	N.M	5.10
compét. du phosphate par MSM	0.84	N.M	5.00
phosphate seul		N.M	5.09
	GLYPH	PHOSP	
glyph. seul	152.1		5.02
compet. du glyph. par phosphate	200.5	N.M	4.96
compet. du phosphate par glyph.	141.2	N.M	5.00
phosphate seul		N.M	5.09

N.M. = non mesuré

Tous les Kd sont exprimés en I/Kg

Résultats des expériences de compétitions sur le sol de Brévilles

Expérience	Kd		рН
	2.4 D	MSM	
2.4 D seul	0.01		6,51
compét. de 2.4D par MSM	0.02	0.09	7,24
compét. de MSM par 2.4D	-0.04	0.02	7,55
MSM seul		0.12	6,28
	2.4 D	GLYPH	
2.4 D seul	0.01		6,51
compét. de 2.4D par glyph.	0.01	53.04	7,72
compét. du glyph. par 2.4D	-0.01	54.39	7,79
glyph. seul		62.78	6,04
		-	-
	2.4 D	PHOSP	
2.4 D seul	0.01		6,51
compét. de 2.4D par phosphate	0.02	N.M	7,54
compét. du phosphate par 2.4D	-0.06	N.M	7,52
phosphate seul		N.M	6,47
	-		
	MSM	GLYPH	
MSM seul	0.12		6,28
compét. de MSM par glyph.	0.11	52.50	7,78
compét. du glyph. par MSM	0.05	59.23	7,88
glyph. seul		62.78	6,04
			1
	MSM	PHOSP	
MSM seul	0.12		6,28
compét. de MSM par phosphate	0.12	N.M	7,19
compét. du phosphate par MSM	0.18	N.M	7,36
phosphate seul		N.M	6,47
			1
	GLYPH	PHOSP	
glyph. seul	62.78		6,04
compét. du glyph. par phosphate	57.58	N.M	7,22
compét. du phosphate par glyph.	56.65	N.M	7,29
phosphate seul		N.M	6,47

N.M. = non mesuré

Tous les Kd sont exprimés en I/Kg
Résultats des expériences de compétitions sur le sol de Feucherolles

Expérience	Kd		рН
	2.4 D	MSM	
2.4 D seul	0.24		6,30
compétition de 2.4D par MSM	0.22	0.15	7,15
compétition de MSM par 2.4D	-0.01	0.15	6,95
MSM seul		0.29	6,24
	2.4 D	GLYPH	
2.4 D seul	0.24		6,30
compét. de 2.4D par glyph.	0.21	64.96	6,94
compét. du glyph. par 2.4D	0.15	69.16	6,78
glyph. seul		59.25	5,99
	2.4 D	PHOSP	
2.4 D seul	0.24		6,30
compét. de 2.4D par phosphate	0.19	40.44	6,41
compét. du phosphate par 2.4D	0.10	44.42	6,41
phosphate seul		42.25	6,40
	T	1	
	MSM	GLYPH	
MSM seul	0.29		6,20
compét. de MSM par glyph.	0.26	53.22	6,91
compét. du glyph. par MSM	0.26	60.08	6,87
glyph. seul		59.25	5,99
	MSM	PHOSP	
MSM seul	0.29		6,24
compét. de MSM par phosphate	0.27	45.85	6,44
compét. du phosphate par MSM	0.26	48.09	6,26
phosphate seul		42.25	6,40
	GLYPH	PHOSP	
glyph. seul	59.25		5,99
compét. du glyph. par phosphate	61.96	31.67	6,21
compét. du phosphate par glyph.	55.05	28.75	6,23
phosphate seul		42.25	6,40

Tous les Kd sont exprimés en I/Kg

Annexe 7

Exemple de descripteurs moléculaires utilisés dans les études de corrélation avec la rétention

Symbol	Definition	Class
MW	molecular weight	constitutional descriptors
AMW	average molecular weight	constitutional descriptors
Sv	sum of atomic van der Waals volumes (scaled on Carbon atom)	constitutional descriptors
Se	sum of atomic Sanderson electronegativities (scaled on Carbon atom)	constitutional descriptors
Sp	sum of atomic polarizabilities (scaled on Carbon atom)	constitutional descriptors
Ss	sum of Kier-Hall electrotopological states	constitutional descriptors
Mv	mean atomic van der Waals volume (scaled on Carbon atom)	constitutional descriptors
Me	mean atomic Sanderson electronegativity (scaled on Carbon atom)	constitutional descriptors
Мр	mean atomic polarizability (scaled on Carbon atom)	constitutional descriptors
Ms	mean electrotopological state	constitutional descriptors
nAT	number of atoms	constitutional descriptors
nSK	number of non-H atoms	constitutional descriptors
nBT	number of bonds	constitutional descriptors
nBO	number of non-H bonds	constitutional descriptors
nBM	number of multiple bonds	constitutional descriptors
SCBO	sum of conventional bond orders (H-depleted)	constitutional descriptors
nCIC	number of rings	constitutional descriptors
nCIR	number of circuits	constitutional descriptors
RBN	number of rotatable bonds	constitutional descriptors
RBF	rotatable bond fraction	constitutional descriptors
nDB	number of double bonds	constitutional descriptors
nTB	number of triple bonds	constitutional descriptors
nAB	number of aromatic bonds	constitutional descriptors

nH	number of Hydrogen atoms	constitutional descriptors
nC	number of Carbon atoms	constitutional descriptors
nN	number of Nitrogen atoms	constitutional descriptors
nO	number of Oxygen atoms	constitutional descriptors
nP	number of Phosphorous atoms	constitutional descriptors
nS	number of Sulfur atoms	constitutional descriptors
nF	number of Fluorine atoms	constitutional descriptors
nCL	number of Chlorine atoms	constitutional descriptors
nBR	number of Bromine atoms	constitutional descriptors
nl	number of lodine atoms	constitutional descriptors
nB	number of Boron atoms	constitutional descriptors
nHM	number of heavy atoms	constitutional descriptors
nX	number of halogen atoms	constitutional descriptors
MATS5p	Moran autocorrelation - lag 5 / weighted by atomic polarizabilities	2D autocorrelations
MATS6p	Moran autocorrelation - lag 6 / weighted by atomic polarizabilities	2D autocorrelations
MATS7p	Moran autocorrelation - lag 7 / weighted by atomic polarizabilities	2D autocorrelations
MATS8p	Moran autocorrelation - lag 8 / weighted by atomic polarizabilities	2D autocorrelations
GATS1m	Geary autocorrelation - lag 1 / weighted by atomic masses	2D autocorrelations
GATS2m	Geary autocorrelation - lag 2 / weighted by atomic masses	2D autocorrelations
GATS3m	Geary autocorrelation - lag 3 / weighted by atomic masses	2D autocorrelations
GATS4m	Geary autocorrelation - lag 4 / weighted by atomic masses	2D autocorrelations
GATS5m	Geary autocorrelation - lag 5 / weighted by atomic masses	2D autocorrelations
GATS6m	Geary autocorrelation - lag 6 / weighted by atomic masses	2D autocorrelations
GATS7m	Geary autocorrelation - lag 7 / weighted by atomic masses	2D autocorrelations
GATS8m	Geary autocorrelation - lag 8 / weighted by atomic masses	2D autocorrelations
GATS1v	Geary autocorrelation - lag 1 / weighted by atomic van der Waals volumes	2D autocorrelations
GATS2v	Geary autocorrelation - lag 2 / weighted by atomic van der Waals volumes	2D autocorrelations
GATS3v	Geary autocorrelation - lag 3 / weighted by atomic van der Waals volumes	2D autocorrelations
GATS4v	Geary autocorrelation - lag 4 / weighted by atomic van der Waals volumes	2D autocorrelations
GATS5v	Geary autocorrelation - lag 5 / weighted by atomic van der Waals volumes	2D autocorrelations

GATS6v	Geary autocorrelation - lag 6 / weighted by atomic van der Waals volumes	2D autocorrelations
GATS7v	Geary autocorrelation - lag 7 / weighted by atomic van der Waals volumes	2D autocorrelations
0.1700		
GAIS8v	Geary autocorrelation - lag 8 / weighted by atomic van der Waals volumes	2D autocorrelations
GATS1e	Geary autocorrelation - lag 1 / weighted by atomic Sanderson electronegativities	2D autocorrelations
GATS2e	Geary autocorrelation - lag 2 / weighted by atomic Sanderson electronegativities	2D autocorrelations
GATS3e	Geary autocorrelation - lag 3 / weighted by atomic Sanderson electronegativities	2D autocorrelations
GATS4e	Geary autocorrelation - lag 4 / weighted by atomic Sanderson electronegativities	2D autocorrelations
GATS5e	Geary autocorrelation - lag 5 / weighted by atomic Sanderson electronegativities	2D autocorrelations
GATS6e	Geary autocorrelation - lag 6 / weighted by atomic Sanderson electronegativities	2D autocorrelations
GATS7e	Geary autocorrelation - lag 7 / weighted by atomic Sanderson electronegativities	2D autocorrelations
GATS8e	Geary autocorrelation - lag 8 / weighted by atomic Sanderson electronegativities	2D autocorrelations
0,11000		
GATS1p	Geary autocorrelation - lag 1 / weighted by atomic polarizabilities	2D autocorrelations
GATS2p	Geary autocorrelation - lag 2 / weighted by atomic polarizabilities	2D autocorrelations
GATS3p	Geary autocorrelation - lag 3 / weighted by atomic polarizabilities	2D autocorrelations
GATS4p	Geary autocorrelation - lag 4 / weighted by atomic polarizabilities	2D autocorrelations
GATS5p	Geary autocorrelation - lag 5 / weighted by atomic polarizabilities	2D autocorrelations
GATS6p	Geary autocorrelation - lag 6 / weighted by atomic polarizabilities	2D autocorrelations
GATS7n	Geary autocorrelation - lag 7 / weighted by atomic polarizabilities	2D autocorrelations
GATS8p	Geary autocorrelation - lag 8 / weighted by atomic polarizabilities	2D autocorrelations



Centre scientifique et technique Service EAU 3, avenue Claude-Guillemin BP 6009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34