Université du Québec

Mémoire présenté à

# L'INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

comme exigence partielle de la maîtrise ès sciences par Esther Salvano

UTILISATION D'INDICATEURS BIOLOGIQUES POUR PRÉDIRE LA PERSISTANCE D'HERBICIDES EN SOL AGRICOLE

Septembre 1991

#### REMERCIEMENTS

Je désire remercier mon directeur de mémoire, le docteur Jean-Pierre Villeneuve, pour ses encouragements et son expérience. Je me dois de remercier aussi le docteur Pierre Lafrance, qui en tant que mon co-directeur ainsi que mon correcteur interne m'a fournit toute l'aide théorique et expérimentale nécessaire pour mener à terme ce mémoire. Sa patience, sa grande disponibilité ont été grandement appréciées.

Je fais grâce au docteur Lucien Bordeleau, chercheur à Agriculture Canada, d'avoir bien voulu juger mon mémoire comme correcteur externe.

Également merci à Paul Boisvert, Bernard Veilleux et à Valérie Villeneuve pour leur aide au niveau des expériences en laboratoire, ainsi qu'à tout le personnel de l'INRS-Eau pour le soutien technique apporté.

Je remercie aussi mon copain Bernard pour son support moral et ses encouragements tout au long de ce projet. Ces études à la maîtrise furent très enrichissantes tant au niveau académique qu'au niveau personnel.

## RÉSUMÉ

Le présent projet s'inscrit dans la problématique de la contamination des eaux souterraines par les pesticides en milieu agricole. L'importance de cette étude s'explique par le fait qu'au Québec, les eaux souterraines occupent une place prépondérante dans la richesse en eau douce et que l'utilisation de cette ressource est devenue de plus en plus importante. Pour éviter la pollution des aquifères, on doit mettre en place un système de contrôle efficace pour l'utilisation des pesticides: ce contrôle nécessite de bien connaître le destin des pesticides dans la zone nonsaturée du sol. Le projet a pour objectif principal de caractériser, en laboratoire et sur un site expérimental de culture, le destin d'un herbicide abondamment utilisé au Québec: l'atrazine, en relation avec l'activité microbiologique du sol.

Depuis quelques années, on utilise des bio-indicateurs pour représenter l'activité biologique que l'on retrouve dans le sol, activité qui est principalement responsable de la dégradation des pesticides. Les deux bio-indicateurs ou paramètres de l'activité biologique retenus dans cette étude sont le dégagement de  $CO_2$  et l'ammonification de l'arginine. On considère ceux-ci comme étant représentatifs de l'activité de la biomasse du sol; le premier est lié au cycle du carbone et le second au cycle de l'azote. En corrélant les résultats caractérisant l'activité de la biomasse avec ceux de la cinétique de dégradation de l'atrazine, on obtient une relation qui peut être très utile dans l'évaluation indirecte des constantes de dégradation des herbicides et donc dans l'application de modèles mathématiques du transport de ces composés dans le sol. Pour obtenir ce type de corrélations, nous avons utilisé trois paramètres différents que nous avons fait varier à l'intérieur d'un certain domaine de valeurs: la profondeur du sol, la concentration en glucose ajoutée comme substrat et la concentration en atrazine ajoutée.

Les principales conclusions de cette étude sont les suivantes. Dans le cas de la profondeur du sol, l'activité de la biomasse décroît avec la profondeur du sol. Pour l'essai concernant la concentration en glucose, dans l'ensemble les bio-indicateurs sont corrélés positivement avec la concentration en glucose, de même que le temps de demi-vie de l'atrazine. Dans le cas de la concentration en atrazine, les corrélations entre les bio-indicateurs et la concentration en atrazine sont à tendance positive et le temps de demi-vie de l'atrazine est corrélé négativement. Ainsi l'utilisation de bio-indicateurs pour prédire la persistance d'herbicides dans un sol agricole est une voie prometteuse qui pourrait permettre de mieux évaluer les risques de contamination des eaux souterraines par ces composés.

# TABLE DES MATIERES

# Page

RE	MERC		NTS					
RE	SUME	<u> </u>						
TA	TABLE DES MATIERES							
LIS	TE DE	ES FIG	URES	Vii				
LIS	TE DE	ES TAE	SLEAUX	Xi				
1.	INTE	IODUC	TION					
	1.1	Situation de la qualite des eaux souterraines au Québec						
	1.2	Modeles mathématiques de transport des pesticides						
	1.3	Utilisation de bio-indicateurs						
	1.4	Objec	tifs du tra	vail de recherche				
2	тне́							
۲.	21	Modé	lisation du	ransport de pesticides dans le sol 5				
	2.1	Indica	iteurs de l	activité biologique d'un sol				
	2.2	Mohili	té et déar	adation de l'herbicide atrazine				
	2.0	WOOM	to ot dogi					
З.	МАТ	ÉRIEL	ET MÉTH	IODES				
3.1 Méthodologie expérimentale								
	3.2	Techniques d'analyse et de dosage15						
	,							
4.	RES	ULTAT	S ET DISC	CUSSION				
	4.1	Essais	s sur le tei	rrain17				
		4.1.1	Taux d'a	mmonification de l'arginine17				
		4.1.2	Dosage	des pesticides (atrazine et fonofos)18				
			4.1.2.1	Évolution de la concentration résiduelle				
			4.1.2.2	Modèle de dégradation des pesticides19				
		4.1.3	Paramèt	res physico-chimiques22				
			4.1.3.1	Contenu en eau22				
			4.1.3.2	Azote total et carbone total				
			4.1.3.3	pH du sol23				
	4.2	2.2 Paramètres biologiques pour l'incubation en laboratoire						
		4.2.1	Respiron	nétrie23				
			4.2.1.1	Taux de dégagement du CO <sub>2</sub> 23				
			4.2.1.2	Mineralisation du carbone organique				
		0 <u>0</u> 0 arr	4.2.1.3	Evolution du <sup>14</sup> CO <sub>2</sub> dégagé				
	4.2.2 Taux d'ammonification de l'arginine							

# TABLE DES MATIERES (suite)

# Page

×.

<ul> <li>4.3.1 Contenu en eau du sol</li></ul>		4.3	Paramètres physico-chimiques pour l'incubation en laboratoire38							
<ul> <li>4.3.2 Azote total et carbone total</li></ul>			4.3.1	Contenu	Contenu en eau du sol					
4.3.3       Essais d'adsorption       40         4.4       Destin des pesticides pour l'incubation en laboratoire       42         4.4.1       Analyse en chromatographie en phase gazeuse       42         4.4.1.1       Évolution de la concentration résiduelle       42         4.4.1.2       Modèle de dégradation       44         4.4.2       Évolution des résidus d'atrazine radioactifs       48         4.5       Corrélations générales       52         4.5.1       Ammonification de l'arginine et dégagement de CO2       52         4.5.2       Minéralisation du carbone et dégradation de l'atrazine       54         4.5.2.1       Essais avec atrazine non-radioactif       56         5.       CONCLUSION       59         RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES       63         ANNEXES       63			4.3.2	Azote to	Azote total et carbone total					
<ul> <li>4.4 Destin des pesticides pour l'incubation en laboratoire</li></ul>			4.3.3	Essais d	'adsorption	40				
4.4.1       Analyse en chromatographie en phase gazeuse       42         4.4.1.1       Évolution de la concentration résiduelle       42         4.4.1.2       Modèle de dégradation       44         4.4.2       Évolution des résidus d'atrazine radioactifs       48         4.5       Corrélations générales       52         4.5.1       Ammonification de l'arginine et dégagement de CO2       52         4.5.2       Minéralisation du carbone et dégradation de l'atrazine       54         4.5.2.1       Essais avec atrazine non-radioactif       54         4.5.2.2       Essais avec atrazine radioactif       56         5.       CONCLUSION       59         RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES       63         ANNEXES       70		4.4	Destin	n des pest	icides pour l'incubation en laboratoire	42				
4.4.1.1       Évolution de la concentration résiduelle       42         4.4.1.2       Modèle de dégradation       44         4.4.2       Évolution des résidus d'atrazine radioactifs       48         4.5       Corrélations générales       52         4.5.1       Ammonification de l'arginine et dégagement de CO2       52         4.5.2       Minéralisation du carbone et dégradation de l'atrazine       54         4.5.2.1       Essais avec atrazine non-radioactif       54         4.5.2.2       Essais avec atrazine radioactif       56         5.       CONCLUSION       59         RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES       63         ANNEXES       63			4.4.1	Analyse	en chromatographie en phase gazeuse	42				
4.4.1.2       Modèle de dégradation       44         4.4.2       Évolution des résidus d'atrazine radioactifs       48         4.5       Corrélations générales       52         4.5.1       Ammonification de l'arginine et dégagement de CO2       52         4.5.2       Minéralisation du carbone et dégradation de l'atrazine       54         4.5.2.1       Essais avec atrazine non-radioactif       54         4.5.2.2       Essais avec atrazine radioactif       56         5.       CONCLUSION       59         RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES       63         ANNEXES       A       MATÉRIEL ET MÉTHORES       70			4.4.1.1 Évolution de la concentration résiduelle							
<ul> <li>4.4.2 Évolution des résidus d'atrazine radioactifs</li></ul>				4.4.1.2	Modèle de dégradation					
<ul> <li>4.5 Corrélations générales</li></ul>			4.4.2	Évolutior	n des résidus d'atrazine radioactifs					
<ul> <li>4.5.1 Ammonification de l'arginine et dégagement de CO<sub>2</sub></li></ul>		4.5	Corrél	lations gé	nérales	52				
<ul> <li>4.5.2 Minéralisation du carbone et dégradation de l'atrazine</li></ul>			4.5.1	.5.1 Ammonification de l'arginine et dégagement de CO,						
<ul> <li>4.5.2.1 Essais avec atrazine non-radioactif</li></ul>			4.5.2	Minéralis	ation du carbone et dégradation de l'atrazine	54				
4.5.2.2 Essais avec atrazine radioactif			4.5.2.1 Essais avec atrazine non-radioactif							
5. CONCLUSION			4.5.2.2 Essais avec atrazine radioactif							
<ul> <li>5. CONCLUSION</li></ul>										
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	5.	CON	CLUSI	ON						
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES										
ANNEXES	RÉ	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES63								
ANNEXES										
	ANNEXES									
A. MATERIEL ET METHODES										
B. RÉSULTATS (Figures et tableaux)89		В.	RÉSU	LTATS (F	igures et tableaux)					

# LISTE DES FIGURES

4.1	Évolution au cours du temps du taux d'ammonification de l'arginine pour les échantillons du terrain (no. 1 à 5)
4.2	Évolution au cours du temps des concentrations résiduelles en pesticides (atrazine et fonofos) pour les échantillons du terrain (no. 1 à 5)
4.3	Évolution au cours du temps du taux de dégagement de CO <sub>2</sub> pour les trois essais. Les symboles utilisés se réfèrent à la profondeur du sol en (a), aux différentes concentrations en glucose en (b) et aux différentes concentrations en atrazine en (c)
4.4	Évolution au cours du temps de la quantité totale cumulée de CO <sub>2</sub> dégagé pour les trois essais. Les symboles utilisés se réfèrent à la profondeur du sol en (a), aux différentes concentrations en glucose en (b) et aux différentes concentrations en atrazine en (c)
4.5	Évolution au cours du temps de la quantité de <sup>14</sup> CO <sub>2</sub> (% de la quantité appliquée) pour les trois essais. Les symboles utilisés se réfèrent à la profondeur du sol en (a), aux différentes concentrations en glucose en (b) et aux différentes concentrations en atrazine en (c)
4.6	Évolution au cours du temps de la quantité cumulée de <sup>14</sup> CO <sub>2</sub> (% de la quantité appliquée) pour l'ensemble des essais. Les symboles utilisés se réfèrent à la profondeur du sol en (a), aux différentes concentrations en glucose en (b) et aux différentes concentrations en atrazine en (c)
4.7	Évolution au cours du temps du taux d'ammonification de l'arginine pour l'ensemble des essais. Les symboles utilisés se réfèrent à la profondeur du sol en (a), aux différentes concentrations en glucose en (b) et aux différentes concentrations en atrazine en (c)
4.8	Évolution au cours du temps de la concentration résiduelle en atrazine pour l'ensemble des essais. Les symboles utilisés se réfèrent à la profondeur du sol en (a), aux différentes concentrations en glucose en (b) et aux différentes concentrations en atrazine en (c)

# FIGURES (suite)

4.9	Évolution au cours du temps de la concentration résiduelle en fonofos pour les essais: a) profondeur du sol, et: b) de la concentration en glucose				
4.10	Évolution au cours du temps de la quantité totale de résidus d'atrazine radioactifs présents dans le sol pour l'ensemble des essais. Les symboles utilisés se réfèrent à la profondeur du sol en (a), aux différentes concentrations en glucose en (b) et aux différentes concentrations en atrazine en (c)				
A.1	Schéma de la parcelle expérimentale de St-Augustin pour l'échantillonnage du sol dans les différents essais72				
A.2	Schéma d'échantillonnage pour les prélèvements de sol: a) Essai avec la profondeur du sol b) Suivi sur le terrain73				
A.3	Structures chimiques des différents pesticides étudiés: a) Atrazine b) Fonofos c) Propazine d) Dééthylatrazine				
B.1	Variation au cours du temps du contenu en eau pour les échantillons du terrain				
B.2	Variation au cours du temps du contenu en azote total et en carbone total pour les échantillons du terrain90				
B.3	Variation au cours du temps du pH des échantillons du terrain91				
B.4	Évolution au cours du temps du contenu en eau pour les trois essais. Les symboles utilisés se réfèrent à la profondeur du sol en (a), aux différentes concentrations en glucose en (b) et aux différentes concentrations en atrazine en (c)				
B.5	Évolution au cours du temps du contenu en azote total pour les trois essais. Les symboles utilisés se réfèrent à la profondeur du sol en (a), aux différentes concentrations en glucose en (b) et aux différentes concentrations en atrazine en (c)				
B.6	Évolution au cours du temps du contenu en carbone total pour les trois essais. Les symboles utilisés se réfèrent à la profondeur du sol en (a), aux différentes concentrations en glucose en (b) et aux différentes concentrations en atrazine en (c)				

# FIGURES (suite)

# Page

B.7	Isothermes d'adsorption pour l'atrazine95
B.8	Évolution au cours du temps de la concentration en dééthylatrazine pour les trois essais. Les symboles utilisés se réfèrent à la profondeur du sol en (a), aux différentes concentrations en glucose en (b) et aux différentes concentrations en atrazine en (c)
B.9	Courbe d'évolution des DPM pour la vérification du dégazage du <sup>14</sup> CO <sub>2</sub> 97
B.10	Courbe de correction pour le "quench" pour les essais de la profondeur du sol et de la concentration en glucose (dosage du <sup>14</sup> CO <sub>2</sub> )
B.11	Courbe de correction pour le "quench" pour l'essais de la concentration en atrazine (dosage du $^{14}CO_2$ )98
B.12	Courbe de correction pour le "quench" pour le dosage des résidus d'atrazine radioactifs

# LISTE DES TABLEAUX

the second se

3.1	Description des essais d'incubation de sol en laboratoire14
4.1	Variables du modèle de dégradation des pesticides sur le terrain (atrazine et fonofos)
4.2	Variables du modèle de minéralisation du carbone (CO <sub>2</sub> non-radioactif) pour l'ensemble des essais
4.3	Corrélations entre les les variables du modèle de minéralisation du carbone (X) et différents paramètres (Y) pour les essais de respirométrie (CO <sub>2</sub> non-radioactif)
4.4	Variables du modèle de minéralisation du carbone (CO <sub>2</sub> radioactif) pour l'ensemble des essais
4.5	Corrélations entre les variables du modèle de minéralisation (X) du carbone et les différents paramètres (Y) pour les essais de respirométrie (CO <sub>2</sub> radioactif)
4.6	Corrélations entre les taux d'ammonification de l'arginine au cours du temps et les paramètres des essais
4.7	Variables du modèle de cinétique de dégradation de l'atrazine pour l'ensemble des essais
4.8	Corrélations entre les variables du modèle de dégradation de l'atrazine et les différents paramètres pour l'ensemble des essais
4.9	Variables du modèle de disparition des résidus d'atrazine radioactifs pour l'ensemble des essais
4.10	Corrélations entre les variables du modèle de disparition des résidus d'atrazine radioactifs et les différents paramètres pour l'ensemble des essais
4.11	Corrélations entre les variables du modèle de minéralisation du carbone (CO <sub>2</sub> non-radioactif) et les variables du modèle de disparition de l'atrazine55
4.12	Corrélations entre les variables du modèle de minéralisation du carbone (CO <sub>2</sub> radioactif) et les variables du modèle de disparition des résidus d'atrazine radioactifs
B.1	Principales caractéristiques du sol de St-Augustin

# TABLEAUX (suite)

# Page

B.2	Résumé des paramètres physico-chimiques pour les échantillons de sol du terrain
B.3	Corrélations entre les taux de dégagement de CO <sub>2</sub> au cours du temps et les différents paramètres à l'étude pour l'ensemble des essais
B.4	Corrélations entre le <sup>14</sup> CO <sub>2</sub> dégagé au cours du temps (% de la quantité appliquée) et les différents paramètres à l'étude pour l'ensemble des essais 104
<b>B</b> .5	Corrélations entre les pourcentages d'azote total du sol au cours du temps et les différents paramètres à l'étude 105
B.6	Corrélations entre les pourcentages de carbone total du sol au cours du temps et les différents paramètres à l'étude106
B.7	Isothermes d'adsorption de l'atrazine sur le sol agricole de St-Augustin 107
B.8	Corrélations entre les concentrations résiduelles en atrazine au cours du temps et les différents paramètres à l'étude108
B.9	Variables du modèle de cinétique de dégradation du fonofos pour l'ensemble des essais
B.10	Corrélations entre les différents paramètres et les variables du modèle de dégradation du fonofos pour l'ensemble des essais
B.11	Corrélations entre les concentrations de résidus d'atrazine radioactifs et les différents paramètres à l'étude111
B.12	Corrélations entre le taux d'ammonification et le taux de dégagement de CO <sub>2</sub> pour chaque période de prélèvement
B.13	Corrélations entre le taux d'ammonification et le taux de dégagement de CO <sub>2</sub> pour chaque paramètre à l'étude113
B.14	Volumes de HCI nécessaires pour la détermination de la quantité de CO <sub>2</sub> dégagé des sols stérilisés113
B.15	Description et résultats pour la détermination du pourcentage de récupération des pesticides

#### CHAPITRE 1 INTRODUCTION

#### 1.1 SITUATION DE LA QUALITÉ DES EAUX SOUTERRAINES AU QUÉBEC

Au Québec, les eaux souterraines occupent une place prépondérante dans la richesse en eau douce. Quoique imprécises, certaines estimations fixent à 200 kilomètres cubes les réservoirs d'eaux souterraines, dont 10% sous les territoires habités. La proportion exploitable de cette ressource est relativement élevée puisque que 65% des municipalités et 20% de la population s'y alimentent (Ministère de l'Environnement, 1988). Depuis quelques années, l'utilisation des eaux souterraines est devenue de plus en plus importante; phénomène qui s'explique par sa disponibilité et sa qualité. L'eau souterraine n'est cependant pas à l'abri des contaminants: on a qu'à penser à son origine pour constater que cette dernière provient de l'infiltration des précipitations atmosphériques. Ainsi avec l'utilisation croissante de pesticides chimiques en milieu agricole, on arrive à détecter la présence de pesticides dans les eaux souterraines dans quelques régions agricoles du Québec (Fréchette, 1985). Pour éviter ce type de pollution des aquifères, on doit mettre en place un système de contrôle et de réglementation efficace pour l'utilisation des pesticides. Pour implanter de tels systèmes, nous devons bien connaître le destin des pesticides dans la zone non-saturée du sol.

En général, les contaminants proviennent soit de sources ponctuelles (par exemple un site d'enfouissement de déchets industriels) ou de sources diffuses (par exemple l'épandage de pesticides, de fumiers et d'engrais en milieu agricole ainsi que le "landfarming" de résidus d'huiles industrielles). Les différents facteurs influençant la vulnérabilité des eaux souterraines face à la contamination sont ceux liés aux phénomènes de pénétration et propagation dans l'aquifère, ou différemment, à l'émission (sources et types de contamination), au transport (hydrogéologie), à la persistance et/ou rétention (bio-physico-chimie), et à l'utilisation de la ressource. L'étude de la vulnérabilité d'un système d'eau souterraine à la contamination nous fournit le potentiel et le degré de risque de contamination (Villeneuve <u>et al.</u>, 1987). Pour une évaluation complète du risque, on peut entre autre, utiliser des modèles mathématiques du transport des contaminants. Ces modèles sont construits en se servant des lois et des processus généraux décrivant le cheminement et le destin des contaminants. L'application de tels modèles nous permet de mieux connaître et de prédire le comportement de divers contaminants dans le sol. Dans le choix d'un modèle, les deux éléments qui nous intéressent le plus dans l'optique de la contamination potentielle des aquifères par les pesticides, sont le transport (advection, dispersion) et les réactions (adsorption/désorption, dégradation). Une estimation précise de l'adsorption et de la dégradation d'un pesticide est nécessaire pour prédire le mouvement et le destin du pesticide dans le sol (Moorman et Harper, 1989).

#### **1.2 MODELES MATHÉMATIQUES DE TRANSPORT DES PESTICIDES**

Pour utiliser des modèles de prédiction du transport des pesticides, nous devons acquérir certains paramètres quantifiant la persistance et la rétention de ces contaminants. Le degré de persistance est en fait la capacité pour un composé à demeurer dans le milieu sans subir aucune transformation, dégradation ou autre. C'est une caractéristique très importante lorsque l'on parle des pesticides: elle affecte son efficacité en tant que pesticide et elle a un impact sur la qualité du milieu. La persistance est caractérisée notamment par la constante de dégradation du contaminant. Cette constante indique la vitesse de disparition de la concentration en contaminant dans le sol. Associé à cette constante, on retrouve le temps de demi-vie, c'est-à-dire le temps nécessaire pour dégrader 50% de la quantité initiale rencontrée (Cheng et Lehman, 1985). Cela signifie que si un composé possède un temps de demi-vie très court, il ne représente pas une grande menace pour l'environnement souterrain car peu de temps après son application, on le retrouve en majeure partie, souvent (mais pas toujours) sous une autre forme moins toxique. Ces propriétés ne dépendent pas seulement du contaminant, elles sont aussi influencées par des facteurs tels que le type de sol et les conditions de température après l'épandage. Sachant que ces facteurs sont propres pour chaque site et pour chaque année, les résultats d'une étude sur le terrain sont très spécifiques. Ainsi pour prédire ou estimer la persistance d'un contaminant pour différentes situations, nous devons connaître comment sa constante de dégradation est affectée par le sol et les facteurs environnementaux. Parmi ces facteurs, on retrouve la concentration et le taux d'application du pesticide, le type de sol, le taux d'adsoption, le pH et la composition du sol, ainsi que la température et l'humidité (Torstensson, 1987). La mesure de la dégradation telle qu'influencée par ces différents paramètres est difficile à obtenir, les expériences étant souvent longues et très coûteuses.

## **1.3 UTILISATION DE BIO-INDICATEURS**

Depuis quelques années, on utilise des bio-indicateurs pour représenter l'activité biologique que l'on retrouve dans le sol, activité qui est principalement responsable de la dégradation des pesticides. Une corrélation a déjà été proposée entre le niveau de l'activité biologique générale d'un sol et sa capacité à décomposer des pesticides: il s'agit du cas de la respirométrie du sol (Torstensson et Stenstrom, 1986). Le taux respiratoire est proposé comme la meilleure mesure de l'activité microbienne globale (Neilson et Pepper, 1990). Par ailleurs, l'ammonification de l'activité microbienne dans les sols (Alef <u>et al.</u>, 1988). En considérant ces deux bio-indicateurs, l'un lié au cycle du carbone et l'autre au cycle de l'azote, comme étant représentatifs de l'activité de la biomasse, on peut penser corréler les résultats obtenus avec ceux de la cinétique de dégradation d'un pesticide. Cette relation serait des plus utiles dans l'évaluation des constantes de dégradation, et donc dans l'application de modèles mathématiques du transport des pesticides dans le sol.

## 1.4 OBJECTIFS DU TRAVAIL DE RECHERCHE

Le présent projet s'inscrit dans la problématique de la contamination des eaux souterraines par les pesticides en milieu agricole, et vise plus particulièrement l'étude de la persistance de ces composés dans le sol. Il aura pour objectif de caractériser, en laboratoire et sur un site expérimental de culture, le destin d'un herbicide abondamment utilisé au Québec: l'atrazine. De telles études pourront trouver application au niveau de la prédiction du transport d'herbicides vers les eaux souterraines, en proposant d'une part une méthode indirecte de quantification de la persistance de ces composés, et d'autre part une description possible du comportement de la biomasse du sol qui conditionne le devenir des pesticides dans le sol.

Dans une première partie, le taux de dégradation de l'atrazine dans le sol (i.e. sa disparition au cours du temps) sera quantifié en conditions contrôlées de laboratoire et à partir de prélèvements réalisés sur le terrain. Dans une deuxième partie et parallèlement à l'étude de la biotransformation de cet herbicide, l'activité microbienne du sol sera quantifiée dans le but d'établir des relations entre des indicateurs de l'activité biologique facilement mesurables sur les échantillons de sol (taux de dégagement de  $CO_2$  et taux d'ammonification de l'arginine) et le taux de dégradation de l'herbicide.

# CHAPITRE 2 THÉORIE

#### 2.1 MODÉLISATION DU TRANSPORT DE PESTICIDES DANS LE SOL

Pour protéger les ressources en eau souterraine en milieu agricole, on doit être en mesure de prédire et d'évaluer les dangers et les risques de contamination. Un schéma effectif de prévention doit être basé sur l'évaluation de la quantité de pesticides qui peut atteindre la nappe d'eau sous des conditions spécifiques. Le développement de modèles de simulation pour la prédiction du comportement des pesticides est une méthode intéressante pour l'application de solutions aux problèmes environnementaux (Wagenet et Rao, 1990).

Un modèle, au sens large, est un outil cognitif permettant de comprendre le fonctionnement d'un système réel. C'est une représentation abstraite et simplifiée de la réalité. Le modèle, qui découle de certaines hypothèses, sert à vérifier celles-ci et lorsqu'elles se révèlent exactes, il permet de formuler des prédictions fiables et d'élaborer de nouvelles hypothèses. A l'intérieur des modèles mathématiques, les phénomènes à l'étude sont décrits à l'aide de relations mathématiques précises. Ce type de modèle a l'avantage de pouvoir représenter des phénomènes très complexes ou très simples et de permettre des prédictions quantitatives. Il existe plusieurs types de modèles mathématiques. Les modèles déterministes utilisent des équations mathématiques décrivant des processus ayant cours dans le milieu souterrain. Ce type de modèle permet des prédictions quantitatives dont l'exactitude dépent de la pertinence des équations, de la précision et de la représentativité des données d'entrée. Dans cette classe, on retrouve des modèles empiriques (plus descriptifs que prédictifs) et des modèles conceptuels qui sont composés d'expressions mathématiques qui décrivent le plus correctement possible le fonctionnement d'un système (prédictions quantitatives). Pour ce qui est des modèles stochastiques, ils utilisent les relations mathématiques et des distributions de valeurs d'entrée afin de prédire la probabilité de réalisation d'un évènement donné. Ce type de modélisation est de plus en plus utilisé dans la prédiction du transport des contaminants dans le sol. La modélisation stochastique est souvent basée sur un modèle déterministe. La variabilité spatiale des paramètres d'entrée y

est introduite en considérant ces paramètres comme des variables ayant des distributions connues. L'approche stochastique pour la simulation du devenir d'un pesticide dans la zone non-saturée constitue une bonne alternative pour tenir compte de l'hétérogénéité des caractéristiques du sol et donc de la variabilité des paramètres liés à l'écoulement de l'eau et au transport du contaminant (Villeneuve <u>et al.</u>, 1989).

Les facteurs guidant le choix d'un modèle sont les processus importants concernant les phénomènes à l'étude et leur modélisation, les méthodes de solution des systèmes d'équations, la disponibilité des données. On considère généralement quatre processus déterminants pour modéliser le destin des composés organiques dans le sol: l'advection, la dispersion, l'adsorption-désorption et la dégradation. Chacun des processus peut être décrit par une ou plusieurs lois et par des représentations mathématiques. La plupart des modèles mathématiques de simulation du transport utilisent l'équation différentielle du transport couplée avec celle de l'écoulement en milieux poreux: cette équation intègre les quatre processus mentionnés ci-haut. Par exemple, le modèle VULPEST, qui est un outil d'évaluation de la contamination des eaux souterraines par les pesticides, utilise une approche stochastique de la simulation du transport (type Monte Carlo) pour prendre en compte la variabilité spatiale des caractéristiques physiques, chimiques et biologiques du sol à l'échelle du site (Villeneuve et al., 1987). Ce modèle stochastique utilise l'équation différentielle du transport unidimensionnel en milieu poreux:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial z} - \beta C$$
$$R=1+\rho K_{d}/\theta$$
$$\beta=\lambda+\mu\rho K_{d}/\theta$$

où

R: facteur retard (adsorption)
C: concentration du composé en phase dissoute (g cm<sup>-3</sup>)
K<sub>d</sub>: coefficient de partition solide-liquide (cm<sup>-3</sup> g<sup>-1</sup>)
t: temps (jr)
v: vitesse de pore (cm jr<sup>-1</sup>)
z: profondeur du sol (cm)
ρ: densité apparente du sol sec (g cm<sup>-3</sup>)

 $\theta$ : contenu en eau du sol (cm<sup>3</sup> cm<sup>-3</sup>)

Comme on peut le constater dans cette équation du transport, on retrouve des paramètres décrivant la dégradation:  $\lambda$  et  $\mu$  représentent les constantes de dégradation respectivement en phase liquide et sur la phase solide. La modélisation mathématique de la dégradation sert à déterminer le taux de disparition du composé-parent (ex.: pesticide) et le taux de production de ses sous-produits éventuellement toxiques. Cette modélisation est importante pour l'estimation de la persistance des composés dans l'environnement (Anderson, 1986). Les modèles de transport nécessitent notamment l'évaluation de paramètres liés aux caractéristiques du sol et à celles du contaminant. Une estimation précise de l'adsorption et de la dégradation d'un pesticide est nécessaire pour prédire le mouvement d'un pesticide dans le sol (Moorman et Harper, 1989).

Tout phénomène ou mécanisme physique, chimique ou biologique susceptible de diminuer la mobilité, la concentration ou la toxicité d'un contaminant dans les sols, est considéré comme un facteur d'atténuation de ce contaminant en regard de son potentiel de contamination des eaux souterraines ou de ses utilisateurs. Dans notre étude et dans le but de prédire le destin de composés organiques dans la zone nonsaturée, les paramètres qui sont importants sont ceux qui interviennent dans la quantification de la persistance (temps de demi-vie ou constante de dégradation, k) et de la rétention (constante de l'adsorption, K<sub>d</sub>) du pesticide dans les sols. La constante de l'adsorption est en fait un coefficient de partition sol-eau, obtenue lorsque l'adsorption est linéaire, c'est-à-dire proportionnelle à la concentration de soluté en phase liquide. Le degré de persistance représente la capacité pour un composé à demeurer dans le milieu sans subir de transformation ou de dégradation. La persistance d'un herbicide dans le sol est une conséquence de sa vitesse de dégradation (représentée par la constante k). Le taux de dégradation est fonction de la bio-disponibilité de l'herbicide, de la quantité et de l'activité des microorganismes dans le sol (Torstensson, 1987). La vitesse de dégradation n'est pas seulement liée aux propriétés du contaminant, mais elle est aussi influencée par des facteurs tels que le type de sol et les conditions climatiques.

Généralement les processus de disparition (hydrolyse, biodégradation, volatilisation, photolyse) des contaminants dans l'environnement sont considérés comme des réactions de "pseudo-ordre" 1. On parle de cinétique d'ordre 1 lorsque la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration du composé. Une telle cinétique

s'applique généralement dans ces études, car le sol, l'humidité et les microorganismes sont déjà en abondance ou non-limitants: le composé limitant serait alors la concentration de l'herbicide et une cinétique de premier ordre pourrait être observée (Cheng et Lehman, 1985). Avec une telle simplification de l'ordre des réactions, on peut définir un temps de demi-vie  $(t_{1/2})$  qui est indépendant de la concentration initiale du contaminant dans le milieu. Il représente le temps requis pour la disparition de la moitié de la concentration du pesticide sur le site d'application. La valeur d'une demi-vie est spécifique pour les conditions particulières des sites étudiés.

 $t_{1/2} = (ln 2)/k$  k = constante de dégradation (jr<sup>-1</sup>)

# 2.2 INDICATEURS DE L'ACTIVITÉ BIOLOGIQUE D'UN SOL

Comme nous avons pu le constater, pour étudier les principaux processus biophysico-chimiques contrôlant la persistance des contaminants organiques dans le sol, nous devons absolument considérer l'aspect de la biotransformation des contaminants. La détermination des concentrations résiduelles dans le sol qui permet de déterminer la persistance est souvent longue et très coûteuse. Il ne faut pas oublier que la caractérisation de la persistance de contaminants est spécifique pour un seul site et pour une seule année: ainsi il est très important de développer des moyens pour obtenir ces différentes caractéristiques efficacement et rapidement. C'est pourquoi l'aspect important de cette étude est la recherche d'indicateurs de l'activité microbiologique du sol pouvant être utilisés pour quantifier la capacité du sol à dégrader les contaminants potentiels, étant donné que peu de travaux ont été faits dans ce domaine. Il existe une corrélation directe entre les niveaux d'activité de la biomasse du sol et ceux des taux de dégradation (Avidov et al. 1985). La dégradation d'herbicides dans le sol est fréquement reliée à la biomasse microbienne du sol. On utilise la respiration en présence de produits toxiques (pesticides ou autres contaminants) pour évaluer les dommages possibles et les effets physiologiques sur le sol (Anderson, 1982). Le niveau de l'activité biologique générale du sol tel que mesuré par la consommation d'oxygène ou l'évolution du CO<sub>2</sub>, devrait être un bon indicateur de la capacité du sol à dégrader un pesticide (Torstensson, 1987). La biodégradation par l'action d'organismes vivants

est l'un des processus majeurs qui détermine le destin des produits chimiques organiques dans l'environnement. Les microorganismes jouent un rôle très important à cause de leur abondance, de la diversité des espèces, leur versatilité catabolique, leur grande activité métabolique et leur capacité à s'adapter à une grande variété de conditions environnementales (Klecka, 1985). Des indicateurs de l'activité de la biomasse peuvent être utilisés pour établir des relations avec certains paramètres de la modélisation du transport de contaminants (ex.: constante de dégradation). De telles corrélations seraient particulièrement utiles pour favoriser l'application pratique de la modélisation à l'ensemble des sites agricoles peu caractérisés pour ces paramètres.

Par ailleurs, les microorganismes du sol contribuent de façon importante à la dynamique des processus du sol, tels que la décomposition de la matière organique, la respiration du sol et le recyclage des éléments nutritifs. L'activité biologique du sol est importante dans le maintien de la fertilité du sol et peut être affectée par des produits chimiques tels que les herbicides. C'est pourquoi l'effet des herbicides sur l'activité des microorganismes doit également être étudié (Edwards, 1989).

Toute technique utilisée pour déterminer l'activité microbienne générale dans le sol doit être non-spécifique pour idéalement prendre en compte la contribution de tous les microorganismes du sol (Alef et Kleiner, 1986). Parmi les méthodes les plus utilisées, on retrouve la technique de fumigation (Chaussod <u>et al.</u>, 1986), la mesure de la respiration induite par ajout de substrat (Anderson et Domsch, 1978), le contenu en adénosine-triphosphate (Eiland, 1983), la mesure du dégagement de chaleur (Sparling, 1981) et l'ammonification de l'arginine (Alef et Kleiner, 1988). Les indicateurs de l'activité biologique globale retenus dans ce travail sont la respirométrie (dégagement de  $CO_2$ ) et l'ammonification de l'arginine (ajoutée au sol): ceux-ci sont considérés comme parmi les plus représentatifs de l'activité microbienne dans le sol et sont décrits ci-après. Il est important de noter que le taux de  $CO_2$  dégagé traduit le résultat cumulé de l'activité microbiologique en évolution sur de longs intervalles de temps, alors que le taux d'ammonification de l'arginine réflète une réponse ponctuelle (en 3 heures) de l'activité biologique du sol à un moment donné.

L'ammonification de l'arginine est une méthode simple et peu coûteuse, basée sur la libération d'ammonium à partir de l'arginine ajouté, pour estimer l'activité microbienne dans le sol. La grande majorité sinon toutes les bactéries hétérotrophes du sol sont capables d'ammonifier l'arginine et cette réaction est effectuée seulement par les microorganismes actifs métaboliquement. Le taux d'ammonification demeure linéaire pour plus d'une heure, ce qui signifie que les organismes réalisent immédiatement l'ammonification sans changer leur métabolisme. Ce taux est exprimé en  $\mu$ g de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> libéré par gramme de sol par heure (Alef et Kleiner, 1987). L'ammonification est un indicateur du dégagement de l'azote lié à la matière organique et de sa disponibilité pour la nutrition des plantes. La quantité d'azote minéralisable dépend de la température, de la disponibilité en eau, du taux de ravitaillement en oxygène, du pH, de la quantité et de la nature des résidus de plante et du niveau de concentration des autres éléments nutritifs (Stanford et Smith, 1972). L'importance de la biomasse microbienne et son activité contrôlent les taux de transformation de l'azote dans le sol (Smith <u>et al.</u>, 1986).

La respiration du sol représente, quant à elle, la consommation d'O<sub>2</sub> et/ou le dégagement de CO, par les organismes vivants dans le sol. C'est un paramètre global non-sélectif. Elle est utilisée pour mesurer la minéralisation complète du carbone organique. La respiration est l'une des méthodes la plus commune pour déterminer l'activité microbienne du sol parce qu'elle se corrèle bien avec les autres activités du sol; transformation du carbone, du phosphore et de l'azote (Edwards, 1989). L'évolution du CO<sub>2</sub> et de la consommation d'oxygène sont des paramètres reliés à plusieurs processus dynamiques du sol et particulièrement à la décomposition de la matière organique. La respiration est considérée comme étant l'un des meilleurs paramètres pour quantifier l'activité microbienne du sol (Kale et Raghu, 1989). Selon Nicolardot (1988), la minéralisation du carbone organique peut être décrite par un modèle qui fait intervenir deux compartiments pour le carbone, l'un facilement minéralisable qui se dégrade selon une cinétique du 1<sup>er</sup> ordre (formation de CO<sub>2</sub>), et l'autre difficilement minéralisable qui se décompose selon une cinétique d'ordre 0 (humification). Dans notre étude, nous allons seulement considérer le premier compartiment, aussi appelé la minéralisation primaire. Nous avons choisi a priori ce modèle étant donné la courte durée d'incubation des sols dans notre étude. La courte période d'incubation est la raison pour ne pas prendre en compte la dégradation d'une fraction du carbone organique du sol difficilement minéralisable qui survient durant plusieurs mois d'incubation. Le modèle de minéralisation choisi s'écrit comme suit (Nicolardot, 1988):

$$C-CO_2 = C_t(1-e^{-kt})$$

C-CO<sub>2</sub>: quantité cumulée de carbone minéralisé ( $\mu$ g g<sup>-1</sup>) C<sub>t</sub>: carbone organique total minéralisable ( $\mu$ g g<sup>-1</sup>) k: constante de vitesse de disparition du carbone organique (jr<sup>-1</sup>) t: temps (jr)

# 2.3 MOBILITÉ ET DÉGRADATION DE L'HERBICIDE ATRAZINE

Pour caractériser adéquatement la dégradation des herbicides dans le sol, il est nécessaire de connaître comment et à quelle vitesse le composé est dégradé, et quels sont les facteurs qui affectent les processus de dégradation. Cela nécessite l'étude des mécanismes et chemins de dégradation, de la cinétique tout autant que des facteurs tels que la nature de l'herbicide, du sol, des conditions environnementales et du type de culture (Cheng et Lehmann, 1985). Une variété de processus physiques, chimiques et biologiques déterminent le destin des pesticides dans l'environnement. Ce sont les vitesses à lesquelles se produisent ces processus qui vont déterminer la mobilité et la persistance des pesticides (Wagenet et Rao, 1990).

Le destin d'un herbicide dans le sol est contrôlé notamment par son adsorptiondésorption sur les constituants du sol, et par sa persistance ou dégradation (Raman, 1988). Pour ce qui est de l'adsorption, les auteurs s'accordent pour dire que la matière organique et le contenu en argile du sol sont les principaux constituants contrôlant la mobilité et la disponibilité des pesticides face au métabolisme microbien (Kearney et Kellogg, 1985). L'adsorption est un paramètre essentiel dans la caractérisation du transport de pesticides: il affecte directement le mouvement de ceux-ci dans le sol. L'équation de Freundlich est le modèle le plus fréquemment utilisé pour décrire la distribution de l'herbicide entre le sol et la solution aqueuse (Clay <u>et al.</u>, 1988). A l'aide de cette équation, on obtient un coefficient de partition sol-eau qui nous permet de calculer le facteur retard (R) que l'on retrouve dans l'équation différentielle du transport. On utilise aussi l'isotherme de Langmuir pour décrire la répartition à l'équilibre des composés entre les phases dissoutes et adsorbées. Ce type d'isotherme nous permet de déterminer la capacité maximale d'adsorption du sol pour un composé organique.

L'herbicide à l'étude est l'atrazine ( $C_{g}H_{14}CIN_{5}$ ), composé qui fait partie de la famille des s-triazines. C'est un herbicide sélectif de pré- et de post-émergence largement utilisé sur les cultures, notamment: le maïs, la canne à sucre et l'ananas pour lutter contre les dicotylédones et les graminées annuelles (Weed Science Society of America, 1983). L'atrazine a été introduit pour la première fois au Canada vers 1960 afin de lutter contre les mauvaises herbes dans des champs de maïs. A notre époque, l'atrazine est l'un des pesticides les plus utilisés au Canada (Environnement Canada / Agriculture Canada, 1987). La structure chimique de cet herbicide se retrouve à la figure A.3, en annexe. L'atrazine est un herbicide possédant une demivie modérée et très variable sur le terrain, qui se situe entre 20 et 100 jours (Spark, 1989). Pour ce qui est du taux de dégradation, il est contrôlé par des facteurs tels que la disponibilité du pesticide, la dégradabilité de sa structure, la quantité d'organismes capables de le dégrader et l'activité de ces organismes. Ces facteurs sont sous l'influence de la température, de l'humidité du sol, de l'aération, du pH et de la disponibilité des éléments nutritifs (Hance, 1987). Il existe principalement trois mécanismes de dégradation des chloro-s-triazines: la déalkylation (dégradation microbienne), l'hydroxylation (dégradation chimique) et la coupure de l'hétérocycle azoté (Kaufman et Kearney, 1970). La dégradation microbienne mène à une déalkylation qui produit principalement du dééthylatrazine et/ou du déisopropylatrazine. Le produit majeur de cette réaction est le dééthylatrazine, composé plus persistant dans le sol que l'atrazine (Masse et al., 1989). La dégradation chimique est une réaction d'hydrolyse, le composé résultant est l'hydroxyatrazine (substitution du CI par un groupe OH) (Wehtje et al., 1983). L'hydrolyse chimique est apparemment catalysée par l'adsorption sur le sol, et est contrôlée par le pH et le contenu en matière organique du sol (Armstrong et al., 1967).

Il existe plusieurs types de modèles de biodégradation (Klecka, 1985). Le modèle retenu dans notre étude est celui d'une cinétique de premier ordre:

$$C = C_o e^{-kt}$$

C: concentration résiduelle en pesticide (mg kg<sup>-1</sup>) C<sub>o</sub>: concentration totale en pesticide minéralisable (mg kg<sup>-1</sup>) k: constante de vitesse de disparition du composé (jr<sup>-1</sup>) t: temps (jr)

# CHAPITRE 3 MATÉRIEL ET MÉTHODES

L'étude se divise en deux parties: l'une réalisée en laboratoire sur des échantillons de sol incubés, et l'autre réalisée à partir d'un échantillonnage continu de sol sur le terrain. Le sol pour l'ensemble des essais provient de la même parcelle expérimentale cultivée pour le maïs sucré: il fait partie du groupe podzol humo-ferrique et régosol orthique et correspond à un loam sableux fin à graveleux. Les principales caractéristiques du sol sont données en annexe, au tableau B.1. La parcelle expérimentale de culture (52 m X 18 m) est située sur la ferme agronomique de l'Université Laval à St-Augustin-de-Desmaures, à 25 km à l'ouest de Québec.

# 3.1 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

La partie de l'échantillonnage continu sur le terrain est composée de 11 campagnes d'échantillonnage en 5 points de la surface (0-10 cm), sur une période de 72 jours (juin à août 1990). Le schéma d'échantillonnage est précisé en annexe (Figures A.1 et A.2). Avant le début des campagnes d'échantillonnage, la parcelle a été fertilisée à l'aide d'une dose de 567 kg ha<sup>-1</sup> d'engrais 8-16-8 (N-P-K). Au même moment, le fonofos (Dyfonate 10G), un insecticide organo-phosphororé, est appliqué à un taux de 1 kg ha<sup>-1</sup> de matière active (m.a.). L'atrazine (chloro-2 éthylamino-4 ispropylamino-6 s-triazine), un herbicide systémique du groupe des s-triazines, est pulvérisée sur le site sous forme de poudre mouillable à un taux de 1.8 kg ha<sup>-1</sup> m.a., généralement environ 1 semaine après les semailles. La première campagne d'échantillonnage (indiquée à t=0 dans les résultats) a eu lieu immédiatement suite à l'épandage au champs de l'atrazine, soit le 6 juin 1990. Pour chaque campagne sur le terrain, la quantité résiduelle d'atrazine présente dans le sol est déterminée ainsi qu'un paramètre de l'activité biologique: l'ammonification de l'arginine. Aussi sur ces échantillons, nous avons déterminé quelques paramètres physicochimiques: le pH du sol, le contenu en eau, en azote total et en carbone total. Ceci permet de quantifier la persistance (taux de dégradation) de l'atrazine sur le terrain et d'évaluer la contribution de l'activité biologique à la dégradation de l'atrazine.

La partie en laboratoire est réalisée sur le sol du site prélevé avant l'épandage

d'atrazine, puis placé en flacons d'incubation à la demi-obscurité à une température constante de 21°C  $\pm$  2°C. Elle est composée de trois essais (voir tableau 3.1), à l'intérieur desquelles un seul paramètre varie soit:

- 1. la profondeur du sol échantillonné (5 profondeurs différentes de 0 à 25 cm);
- la concentration en glucose ajouté pour stimuler l'activité biologique du sol prélevé en surface: 0-10 cm (5 concentrations de 0 à 100 mg kg<sup>-1</sup>);
- la concentration en atrazine appliquée sur le sol prélevé en surface: 0-10 cm (5 concentrations de 0 à 54 mg kg<sup>-1</sup>).

CARACTERISTIQUES **PROFONDEUR DU SOL** CONCENTRATION EN GLUCOSE **CONCENTRATION EN ATRAZINE** Voir Figure A.1 Origine du sol Voir Figure A.1 Voir Figure A.1 Profondeur du sol 0-5, 5-10, 10-15, 0-10 0-10 (cm)15-20, 20-25 ATRAZINE 20 20 0; 3.8; 12.7; 23; 27; 54 (mg/kg) Solution En suspension (eau) En suspension (eau) En solution (methanol) Methode d'application Vaporisation sur le sol Vaporisation sur le sol Goutte a goutte 14C-ATRAZINE 25 25 0; 4.4; 10.4; (uCi) 20.8; 31.2; 41.7 En solution (methanol) Solution En solution (methanol) En solution (methanol) Methode d'application Goutte a goutte Goutte a goutte Goutte a goutte FONOFOS 6.25 ... .... (mg/kg) En suspension (eau) Solution ... Methode d'application Vaporisation sur le sol .... GLUCOSE 5 0; 10; 20; 50; 100 5 (mg/kg) Solution En solution (eau) En solution (eau) En solution (eau) Methode d'application Vaporisation sur le sol Vaporisation sur le sol Vaporisation sur le sol

Tableau 3.1	Description des essa	is d'incubation de sc	l en laboratoire
-------------	----------------------	-----------------------	------------------

Ces essais nous permettent d'effectuer des prélèvements au cours du temps pour déterminer le taux de dégradation ainsi que l'activité biologique de ces échantillons de sol. On explique le choix de paramètres différents par le désir d'obtenir un grand domaine de variations pour les valeurs des constantes de dégradation, ceci pour faciliter l'établissement de corrélation entre ces paramètres et la constante de dégradation de l'atrazine. Pour les deux premiers essais, la concentration d'atrazine appliquée est la même, soit 20 mg kg<sup>-1</sup> de sol. Une concentration de glucose (5 mg kg<sup>-1</sup>) a été ajoutée aux essais 1 et 3, ceci dans le but de stimuler la biomasse du sol. La quantité de sol incubé pour chaque essai est de 1 kg (poids humide). Tous les essais sont en duplicata. Avant l'incubation, le sol est débarassé de tout débris et tamisé à 2 mm, puis laissé à l'obscurité, à la température de la pièce pendant 21 jours, ceci pour revenir à un état d'équilibre microbiologique (Johnen et Drew, 1977). Dans le cas de la profondeur du sol (1) et de la concentration en glucose (2), les duplicatas sont composés d'un échantillon contenant de l'atrazine non-radioactif et d'un échantillon contenant un mélange d'atrazine radioactif et non-radioactif. Dans ce dernier cas, une fraction de la concentration en atrazine est marquée au carbone-14 (25  $\mu$ Ci, activité spécifique de 4.5  $\mu$ Ci/ $\mu$ mole d'atrazine). Le mélange d'atrazine radioactif et non-radioactif est utilisé pour nous permettre de suivre la dégradation ultime de l'atrazine au cours du temps (clivage du noyau marqué de l'hétérocycle azoté et dégagement de <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>). Dans le cas de la concentration en atrazine (3), la concentration en <sup>14</sup>C-atrazine est environ 5% de la concentration totale en atrazine appliquée au sol. Il y a homogénéisation du sol après l'application de l'atrazine et de la solution de glucose.

## 3.2 TECHNIQUES D'ANALYSE ET DE DOSAGE

Les mesures de respirométrie (dégagement de  $CO_2$ ) sont faites selon la méthode de Anderson (1982). Une solution de NaOH (1,0 N) est placée à l'intérieur des flacons d'incubation pour piéger le  $CO_2$  dégagé par le sol. Le dosage du  $CO_2$  est fait par titrage à l'aide d'une solution de HCI en présence de phénolphthaléine, après avoir fait précipiter les carbonates à l'aide d'une solution de BaCl<sub>2</sub>. Afin d'évaluer la cinétique de dégradation totale de l'atrazine, on effectue un comptage de la solution de NaOH au compteur à scintillation pour mesurer la quantité de <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> dégagé au cours du temps. Les pièges à soude sont renouvelés à chaque dosage de  $CO_2$ . A la fin de chaque période d'incubation, après 1, 2 ou 3 semaines, on prélève environ 15 grammes de sol pour déterminer le taux d'ammonification de l'arginine ainsi que la concentration résiduelle en atrazine. Le taux d'ammonification de l'arginine dans le sol est déterminée selon la méthode de Alef et Kleiner (1986) ainsi que Alef <u>et al.</u> (1988). On ajoute une solution d'arginine-L sous forme basique (2%) à 2 portions d'un même échantillon de sol. La première portion est congelée immédiatement et la seconde après 3 heures d'incubation. On extrait l'ammonium produit ( $NH_4^+$ ) à l'aide d'une solution de KCI 2 N et celui-ci est dosé par colorimétrie. Le sol nécessaire pour l'extraction et le dosage de l'atrazine est, dans un premier temps, séché puis conservé au congélateur jusqu'à l'analyse. L'extraction de l'atrazine et de ses sous-produits de dégradation se fait en présence d'acétate d'éthyle. Une partie de l'extrait est utilisée pour déterminer la quantité résiduelle dans le sol de composés marqués au carbone-14. Une autre partie est utilisée pour le dosage, par chromatographie en phase gazeuse, de l'atrazine, de son sous-produit le dééthylatrazine et du fonofos, ceci à l'aide de détecteurs qui sont sensibles spécifiquement à l'azote et au phosphore. La description détaillée des méthodes et matériel est donnée en annexe A.

# CHAPITRE 4 RÉSULTATS ET DISCUSSION

#### 4.1 ESSAIS SUR LE TERRAIN

Pour les résultats présentés ci-après, le temps "zéro" (t=0) correspond au premier échantillonnage effectué immédiatement suite à l'application au champs de l'atrazine (6 juin 1990). Pour chacune des figures se rapportant aux essais sur le terrain, les 5 points mentionnés dans la légende font référence aux 5 prélèvements pour les essais sur le terrain (atrazine et paramètres physico-chimiques) identifiés en annexe, sur le schéma de la parcelle expérimentale de St-Augustin (Figure A.1, p.72).

#### 4.1.1 TAUX D'AMMONIFICATION DE L'ARGININE

La Figure 4.1 illustre l'évolution au cours du temps du taux d'ammonification de l'arginine pour les prélèvements effectués en 5 points sur le terrain. On observe une augmentation au cours du temps pour l'ensemble des points de prélèvement. Ce bio-indicateur, qui donne une représentation valable du comportement général de la biomasse du sol, nous indique ainsi qu'au cours du temps l'activité de la biomasse du sol augmente. Divers facteurs peuvent influencer l'ammonification, on pense au rapport C/N, à l'humidité, au pH, à la température, la mise en culture du terrain et à la période de l'année. L'automne est la saison où l'activité microbienne d'un sol est maximale, ce phénomène s'explique par l'augmentation de la disponibilité de la matière organique pendant cette période de l'année (Domergues et Mangenot, 1970). Il est utile de mentionner que la dernière campagne d'échantillonnage a eu lieu le 17 août 1990. Comme on le verra au paragraphe 4.1.3, l'évolution de la majorité des facteurs physico-chimiques mentionnés ci-haut (C, N, pH) n'est pas similaire à celle du taux d'ammonification de l'arginine au cours du temps. Il n'y a donc pas de relations entre ce bio-indicateur et les paramètres physico-chimiques que nous avons mesurés sur le terrain. La dégradation des composés s-triazines peut être considérée comme une source importante d'azote pour la croissance microbienne (Erickson et Lee, 1989), fournissant ainsi un apport en éléments nutritifs, stimulant la biomasse du sol, ce qui se réflèterait par une augmentation de l'activité biologique du sol. Cependant dans notre étude, on ne peut associer les deux phénomènes car la plus grande partie des pesticides disparaît en moins de 30 jours et le taux d'ammonification augmente après 30 jours.



Figure 4.1 Évolution au cours du temps du taux d'ammonification de l'arginine pour les échantillons du terrain (no. 1 à 5)

## 4.1.2 DOSAGE DES PESTICIDES (atrazine et fonofos)

## 4.1.2.1 Évolution de la concentration résiduelle au cours du temps

La Figure 4.2 illustre l'évolution au cours du temps des concentrations résiduelles en pesticides (atrazine et fonofos) pour les 5 points de prélèvements effectués sur le terrain. Pour l'atrazine, on note des variations assez importantes au cours du temps, ceci pour un même point de prélèvement lors des 20 premiers jours de prélèvement. Ces variations peuvent s'expliquer par la technique d'échantillonnage (déplacement d'un prélèvement à un autre dans un rayon de 10 cm autour d'un point central, voir Figure A.2 en annexe), par un épandage inégal de pesticides et par différents facteurs influençant le destin des pesticides sur le terrain (par ex., les conditions pédologiques). Un facteur qui peut avoir un certain effet est le contenu en eau car, selon Erickson et Lee (1989), l'humidité d'un sol affecte la dégradation de l'atrazine. A l'aide des résultats obtenus, on ne peut justifier les variations des

concentrations résiduelles en atrazine par le contenu en eau du sol, car ce dernier est demeuré à peu près constant pour toute la période des prélèvements (voir paragraphe 4.1.3). Un élément important à noter est que ce paramètre n'a été déterminé qu'à chaque prélèvement de sol et les résultats obtenus nous démontrent seulement les contenus en eau à chaque échantillonnage. Nous n'avons ainsi aucune indication sur le patron de variation de l'humidité du sol entre les périodes d'échantillonnage. Ainsi nous ne pouvons conclure en aucune façon sur le lien entre la disparition d'atrazine et le contenu en eau. Pour les points de prélèvements no. 3 et 5, la concentration en atrazine résiduelle est très faible: les concentrations obtenues se rapprochent de celles du sol n'ayant pas reçu d'application d'atrazine (concentration d'atrazine avant l'épandage de pesticides de 0.29 mg kg<sup>-1</sup>). On peut alors penser que pour ces 2 points d'échantillonnage, l'épandage d'atrazine a été inefficace.

Pour le fonofos, l'évolution de sa concentration résiduelle est plus uniforme pour l'ensemble des points d'échantillonnage. Cette concentration résiduelle devient presque nulle 22 jours après l'épandage. En comparant les courbes de disparition des 2 pesticides, on remarque que la concentration résiduelle en fonofos diminue beaucoup plus rapidement que celle de l'atrazine: la persistance de l'atrazine dans ce sol est plus grande que celle du fonofos.

4.1.2.2 Modèle de dégradation des pesticides

Au Tableau 4.1, on retrouve les variables déterminées par le modèle de dégradation  $(C=C_oe^{-kt})$  qui représente une cinétique de réaction d'ordre 1 pouvant caractériser la dégradation de l'atrazine et du fonofos. A l'aide de ce modèle mathématique, on confirme les observations faites au paragraphe précédent concernant l'évolution des concentrations résiduelles en pesticides. Les coefficients de corrélation non-linéaires obtenus sont relativement faibles, étant donné les grandes variations observées des concentrations résiduelles en atrazine au cours du temps pour un même point d'échantillonnage. On note de plus une grande variabilité pour le temps de demi-vie  $(t_{1/2})$ . Pour obtenir une estimation représentative de la valeur de  $t_{1/2}$  pour l'atrazine sur le terrain, nous avons fait une moyenne des concentrations en atrazine au cours du temps, en omettant les points d'échantillonnage 3 et 5 (très peu d'atrazine appliquée), pour ensuite appliquer le modèle de dégradation d'ordre 1.

Comme mentionné précédemment, les concentrations initiales en atrazine (C<sub>o</sub> immédiatement après l'épandage), estimées à l'aide du modèle mathématique, aux points 3 et 5 sont seulement de 0.35 et 0.50 mg kg<sup>-1</sup> respectivement, valeurs qui se rapprochent de celle obtenue avant l'épandage de l'atrazine. La valeur moyenne (points 1, 2, 4) de la constante de dégradation (k) est de 0.018 jour<sup>-1</sup> et la valeur moyenne obtenue pour t<sub>1/2</sub> est de 38 jours (r=0.69).



Figure 4.2 Évolution au cours du temps des concentrations résiduelles en pesticides (atrazine et fonofos) pour les échantillons du terrain (comme Fig. 4.1)

# Tableau 4.1Variables du modèle de dégradation des pesticides sur le terrain<br/>(atrazine et fonofos)

	ATRAZINE				FONOFOS			
POINTS	Co	k	t1/2	r	Co	k	t1/2	r
1 ECART-TYPE	1.3845 0.3159	0.0114 0.0102	60.80	0.1713	0.5219 0.0883	0.0543 0.0123	12.76	0.8447
2 ECART-TYPE	1.3698 0.1669	0.0194 0.0067	35.73	0.5749	0.5236 0.0900	0.0613 0.0133	11.31	0.8625
3 ECART-TYPE	0.3484 0.0664	0.0038 0.0068	182.41	0.0361	0.5200 0.0869	0.0624 0.0131	11.11	0.8721
4 ECART-TYPE	1.8603 0.2213	0.0246 0.0075	28.18	0.6569	0.4966 0.0818	0.0573 0.0123	12.10	0.8577
5 ECART-TYPE	0.4985 0.1046	0.0067 0.0044	103.45	0.2302	0.5842 0.1002	0.0779 0.0150	8.90	0.8941
MOYENNE ECART-TYPE	1.5266 0.1403	0.0183 0.0050	37.88	0.6953	0.5247 0.0790	0.0618 0.0170	11.22	0.8904

Nous avons fait le même traitement des résultats pour la cinétique de dégradation du fonofos, mais pour ce pesticide tous les points de prélèvement (points 1 à 5) sont considérés pour établir la moyenne des concentrations au cours du temps. Pour les courbes d'évolution de la concentration résiduelle en fonofos, nous avons observé moins de variations au cours du temps que dans le cas de l'atrazine, ce qui se traduit par des coefficients de corrélation non-linéaire plus élévés. En comparant les valeurs de  $t_{1/2}$  pour ces deux pesticides, on peut affirmer que le fonofos disparaît plus rapidement que l'atrazine car on obtient une valeur moyenne pour le temps de demi-vie de 11.2 jours (r=0.89).

#### 4.1.3 PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES

En annexe, au Tableau B.1, on retrouve les principales caractéristiques du sol de la parcelle expérimentale de St-Augustin et, au Tableau B.2, les paramètres physicochimiques mesurés sur l'ensemble des échantillons provenant du terrain. Pour chacune des figures se rapportant aux essais sur le terrain, les 5 points mentionnés dans la légende font réference aux 5 points identifiés en annexe, sur le shéma de la parcelle expérimentale de St-Augustin (Figure A.1).

#### 4.1.3.1 Contenu en eau

Comme on peut l'observer en annexe, à la Figure B.1, le contenu en eau augmente de façon radicale au début de l'échantillonnage pour ensuite se stabiliser vers le 20<sup>e</sup> jour d'échantillonnage et demeurer ainsi relativement constant jusqu'à la fin de l'essai. Dans les 10 premiers jours de l'essai, on peut associer l'évolution de ce paramètre avec celle du taux d'ammonification de l'arginine car elles sont toutes les deux similaires. Cependant, ce paramètre n'est pas retenu comme élément pouvant expliquer seul l'évolution au cours du temps du taux d'ammonification de l'arginine ou les variations de concentrations résiduelles en pesticides (atrazine et fonofos). La moyenne du contenu en eau pour la durée des prélèvements (en 5 points où ont eu lieu le dosage des pesticides) est de 17.8% pour l'ensemble des points au cours du temps, avec une variation de 2.4% entre 11.2% et 22.6%.

#### 4.1.3.2 Azote total et carbone total

Pour ce type d'analyse, le problème majeur rencontré en est un de représentativité des résultats: le sol est un matériau qui donne rarement des résultats reproductibles d'un échantillon à un autre, étant donné sa grande hétérogénéité. La Figure B.2, en annexe, illustre l'évolution du contenu en azote total et en carbone total du sol, pour les 5 points à l'étude. Pour le contenu en azote total, on observe des variations de

pourcentage pour l'ensemble des échantillons, mais aucune tendance particulière au cours du temps. Les pourcentages en azote total des échantillons varient entre 0.16% et 0.34% avec une valeur moyenne de 0.22%. Pour le contenu en carbone, on observe un patron d'évolution semblable. Les pourcentages en carbone total des échantillons varient entre 1.48% et 2.74% avec une valeur moyenne de 2.08%.

## 4.1.3.3 pH du sol

En annexe, à la Figure B.3, on observe les variations de pH rencontrées pendant la durée des prélèvements. Pour ce paramètre physico-chimique, une légère décroissance au cours du temps est observable, ce qui signifie une acidification du sol. Le pH des échantillons de sol varie entre 5.8 et 6.8 avec une moyenne de 6.3.

# 4.2 PARAMETRES BIOLOGIQUES POUR L'INCUBATION EN LABORATOIRE

## 4.2.1 RESPIROMÉTRIE

## 4.2.1.1 Taux de dégagement du CO<sub>2</sub>

La Figure 4.3 illustre l'évolution au cours du temps des taux de dégagement du  $CO_2$  pour les trois types d'essais: profondeur du sol, concentration en glucose et concentration en atrazine. Le temps "zéro" (t=0) correspond pour ces essais d'incubation au premier prélèvement de sol effectué immédiatement après l'ajout de pesticides et de glucose au sol. Pour l'ensemble des essais, le patron d'évolution du  $CO_2$  est relativement semblable. Dans le cas de la profondeur du sol et de la concentration en glucose, on retrouve trois phases distinctes au cours du temps. Dans un premier temps, une phase de latence, phase au début de l'essai où le taux de dégagement de  $CO_2$  est le plus faible: cette période peut représenter une période d'adaptation de l'activité du sol. Un changement dans la composition des microorganismes du sol peut se produire après l'application d'un herbicide, ce qui se réflète par un changement au niveau de l'activité du sol (Edwards, 1989). Cette phase est suivie d'une période où les taux sont maximums, ce qui représente une activité maximale du sol. La période suivante en est une de décroissance qui représente un retour à l'équilibre de l'activité des microoganismes. L'augmentation



Figure 4.3 Évolution au cours du temps du taux de dégagement de CO<sub>2</sub> pour les trois essais. Les symboles utilisés se réfèrent à la profondeur du sol en (a), aux différentes concentrations en glucose en (b) et aux différentes concentrations en atrazine en (c).

de la respiration en début d'incubation peut être provoquée par le stress imposé aux populations ou par une stimulation sélective des microorganismes pouvant utiliser l'herbicide comme source de carbone. Un autre fait intéressant est à noter, pour les essais avec les différentes concentrations en glucose, le maximum du dégagement de  $CO_2$  est atteint plus tôt que pour ceux sur la profondeur du sol. Cela peut s'expliquer par la nature du substrat ajouté au sol; dans la préparation de cet essai, nous avons ajouté des plus grandes concentrations de glucose, substrat qui est rapidement minéralisable (Sparling, 1981). Cet ajout peut stimuler l'activité de la biomasse du sol, ce qui ce réflète par un taux de respiration plus élevé, et plus rapide.

Dans le cas de la concentration en atrazine le patron d'évolution est quelque peu différent: dès le début de l'essai, les taux de dégagement de CO<sub>2</sub> sont maximums. On peut expliquer en partie cette évolution par le fait que ce sol avait déjà reçu une application d'atrazine sur le terrain au début de la saison et que le prélèvement du sol n'a eu lieu qu'à la fin de l'été: ceci peut avoir provoqué une adaptation chez la microflore du sol. C'est peut-être pourquoi l'ajout d'atrazine au début de l'essai a plus d'effets que pour les deux autres essais, le maximum du dégagement de CO<sub>2</sub> est atteint dès le début de l'incubation (phase de latence absente). On peut parler ainsi d'une adaptation microbienne au substrat (Henry et Richardson, 1988). La dégradation d'un pesticide par les microorganismes du sol adaptés est bénéfique pour ces derniers car le pesticide sert alors de source de carbone et d'énergie (Racke et Coats, 1988). On peut associer ce phénomène à une augmentation du taux de dégradation de l'atrazine par rapport à un autre taux pour lequel les microorganismes sont en présence de l'herbicide pour la première fois. Une autre explication possible est que l'ajout d'atrazine devient une source de stress qui agit rapidement sur la biomasse, provoquant un dégagement de CO<sub>2</sub> important dès le début de l'incubation. Cette phase, est suivie comme dans l'autre cas d'une période de décroissance. Une caractéristique commune aux trois types d'essais: à la fin de la période d'incubation, les taux de dégagement de CO<sub>2</sub> tendent vers les mêmes valeurs, ce qui signifie un retour à l'équilibre de l'activité des microorganismes, ce suite à l'épuisement du substrat.

Au Tableau B.3 en annexe, on retrouve les corrélations entre les taux de dégagement de  $CO_2$  et les différentes variables (profondeur du sol, concentration en

glucose ajoutée et concentration en atrazine). Dans le cas de la profondeur du sol, la tendance des corrélations est négative; cela signifie que plus la profondeur est grande, plus le taux de dégagement de CO2 est faible. Dans l'ensemble, les taux de respiration les plus élévés proviennent des couches supérieures (0 - 5 cm et 5 - 10 cm) et les plus faibles, de la couche la plus profonde (20 - 25 cm), résultat prévisible car l'activité du sol décroît avec l'augmentation de la profondeur (corrélation à tendance négative). Dans le cas de la concentration en glucose, tout au long de l'incubation, ce sont les essais contenant 10 et 20 mg kg<sup>-1</sup> de glucose qui donnent les taux de dégagement de CO, les plus élevés. Les différences dues aux concentrations en glucose sont très minimes et elles ne semblent pas significatives, ainsi nous ne pouvons conclure en aucune façon. C'est dans le cas de la concentration en atrazine que l'on obtient les différences de taux de dégagement de CO<sub>2</sub> les plus marquées: plus le sol contient une grande concentration en atrazine, plus le taux de respiration est élevé. La corrélation, au cours du temps, entre les taux de dégagement de CO<sub>2</sub> et les concentrations en atrazine, est ainsi positive: la moyenne des coefficients de corrélation (r) pour toute la durée de l'essai est de 0.92. Ces résultats suggèrent que: 1) ou bien la biomasse du sol est adaptée à la présence de l'atrazine, ainsi le pesticide sert de substrat et plus sa concentration est grande, plus les taux de dégagement de CO<sub>2</sub> sont élevés, ce qui représente une activité biologique du sol plus grande; 2) ou bien la présence de l'atrazine est une source de stress ou de stimulation de l'activité biologique provoquant ainsi un dégagement rapide de CO<sub>2</sub> proportionnel à la quantité d'atrazine ajoutée au sol.

#### 4.2.1.2 Minéralisation du carbone organique

A la Figure 4.4, on illustre l'évolution de la quantité totale cumulée de  $CO_2$  dégagé des sols pour les trois types d'essais: profondeur du sol, concentration en glucose et concentration en atrazine. Au Tableau 4.2, on retrouve les résultats obtenus lors de l'utilisation du modèle de minéralisation du carbone d'ordre 1:  $C-CO_2 = 1-C_te^{-kt}$ . Il est intéressant de noter les valeurs élévées des coefficients de corrélation (r) pour l'ensemble des résultats obtenus: ce type de modèle représente bien les résultats expérimentaux des essais d'incubation. En appliquant une régression linéaire entre les variables obtenues du modèle de dégradation du carbone et les paramètres à l'étude, nous avons obtenu des corrélations intéressantes, que l'on retrouve au Tableau 4.3. Dans le cas de la profondeur du sol, en regardant la variable qui


Figure 4.4 Évolution au cours du temps de la quantité totale cumulée de CO<sub>2</sub> dégagé pour les trois essais. Les symboles utilisés se réfèrent à la profondeur du sol en (a), aux différentes concentrations en glucose en (b) et aux différentes concentrations en atrazine en (c).

# Tableau 4.2Variables du modèle de minéralisation du carbone (CO2 non-<br/>radioactif) pour l'ensemble des essais

ESSAIS	PARAMETRES	Ct	k	t1/2	r
	0-5 cm	1510.64	0.0314	22.08	0.9896
	ECART-TYPE	35.03	0.0020		
	5-10 cm	1690.04	0.0279	24.84	0.9919
	ECART-TYPE	32.46	0.0014		
PROFONDEUR DU SOL	10-15 cm	1583.33	0.0307	22.58	0.9920
	ECART-TYPE	35.19	0.0018		
	15-20 cm	1493.11	0.0312	22.22	0.9874
	ECART-TYPE	34.35	0.0019		
	20-25 cm	1355.31	0.0293	23.66	0.9870
	ECART-TYPE	36.31	0.0020		
	0 mg/kg	1001.87	0.0429	16.16	0.9468
	ECART-TYPE	32.34	0.0035		
	10 mg/kg	977.21	0.0535	12.96	0.9529
	ECART-TYPE	41.66	0.0066		
CONCENTRATION	20 mg/kg	972.47	0.0526	13.17	0.9472
EN GLUCOSE	ECART-TYPE	43.49	0.0067		
	50 mg/kg	985.09	0.0489	14.19	0.9462
	ECART-TYPE	38.30	0.0052		
	100 mg/kg	989.40	0.0472	14.69	0.9285
-	ECART-TYPE	39.63	0.0051		
	0 mg/kg	391.26	0.0119	58.25	0.8921
-	ECART-TYPE	82.73	0.0044		
CONCENTRATION	4 mg/kg	434.98	0.0394	17.59	0.9004
EN ATRAZINE	ECART-TYPE	39.00	0.0091		
	13 mg/kg	815.43	0.0564	12.29	0.8392
-	ECART-TYPE	32.32	0.0074		
	23 mg/kg	1409.00	0.0442	15.68	0.8258
	ECART-TYPE	31.14	0.0028		
	27 mg/kg	1350.50	0.0462	15.00	0.8298
t i i i i i i i i i i i i i i i i i i i	ECART-TYPE	29.60	0.0030		
-	54 ma/ka	2154.10	0.0266	26.06	0.9809
	ECART-TYPE	128.68	0.0036		

# Tableau 4.3Corrélations entre les les variables du modèle de minéralisation du<br/>carbone (X) et différents paramètres (Y) pour les essais de<br/>respirométrie (CO2 non-radioactif)

ESSAIS	PARAMETRES	VARIABLES	r
		Ct	-0.9966
PROFONDEUR DU SOL	PROFONDEUR (cm)	k	0.4082
		t1/2	-0.4278
		Ct	0.8962
CONCENTRATION EN GLUCOSE	GLUCOSE (mg/kg)	k	-0.8669
		t1/2	0.9612
		Ct	0.9847
CONCENTRATION EN ATRAZINE	ATRAZINE (mg/kg)	k	-0.6899
		t1/2	0.7804

représente la quantité totale de carbone organique minéralisable ( $C_t$ ): on obtient une relation inverse entre la profondeur et  $C_t$  (r=-0.99). Cela signifie que plus le sol provient de la surface, plus la quantité de carbone minéralisable est grande. Cela confirme les observations faites au paragraphe précédent. Pour le temps de demivie, les valeurs sont sensiblement les mêmes pour l'ensemble des profondeurs. Ceci peut s'expliquer par le fait que les incubations des sols de profondeurs différentes sont effectuées en laboratoire et sont ainsi soumises aux mêmes conditions. Dans le cas de la concentration en glucose: les corrélations entre la concentration de glucose et à la fois  $C_t$  et le temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ) sont positives (r=0.90 et 0.96, respectivement). Ainsi, avec une augmentation de la concentration de glucose appliquée, la quantité de carbone total minéralisable et le temps requis pour minéraliser ce carbone augmentent. Il faut toutefois noter qu'en regardant les valeurs des variables obtenues pour le modèle (voir tableau 4.2), les différences entre ces dernières sont très faibles, ce qui rend difficile une interprétation définitive à ce sujet. Le glucose comme substrat stimule l'activité de la biomasse, et cette stimulation diminue avec l'augmentation des doses de glucose. On remargue ceci en regardant les résultats des temps de demi-vie: les t<sub>1/2</sub> sont plus faibles lorsqu'une certaine quantité de glucose est ajouté (10 et 20 mg kg<sup>-1</sup>) et ils augmentent quelque peu avec des doses plus élevée en glucose (50 et 100 mg kg <sup>1</sup>). On ne parle pas d'inhibition de l'activité biologique du sol, mais plutôt de diminution de stimulation de l'activité car les t1/2 dans les essais contenant du glucose sont tous plus faibles que celui n'en contenant pas (0 mg kg<sup>-1</sup>). Dans le cas de la concentration en atrazine, la relation entre la variable C, et la concentration en atrazine, est positive (r=0.98). Ainsi plus la concentration en atrazine est grande, plus C, est grand, cela démontre que la quantité d'atrazine ajoutée devient une source de carbone minéralisable. Pour ce qui est de la variable  $t_{1/2}$ , la relation est directement proportionnelle (r = 0.78), mais en regardant les valeurs des variables t<sub>1/2</sub>, au tableau 4.2, qui sont uniformes peu importe la concentration en atrazine, on peut qualifier la relation de moins bien définie, ce étant donné les faibles différences entre les valeurs des temps de demi-vie.

### 4.2.1.3 Évolution du <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> dégagé

A la Figure 4.5, on retrouve l'évolution au cours du temps du <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> dégagé (% de la quantité appliquée) pour l'ensemble des essais. Nous avons utilisé une régression linéaire pour déterminer les corrélations existant, au cours du temps, entre le <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> dégagé et les différentes variables: on retrouve les valeurs de ces corrélations en annexe, au Tableau B.4. Dans le cas de la profondeur du sol, les corrélations sont dans l'ensemble négatives, résultats qui confirment ceux obtenus au paragraphe 4.2.1.1 qui indiquaient que plus le sol provient de couche profonde, moins le dégagement de CO<sub>2</sub> est important. Dans le cas de la concentration en glucose ajoutée, les corrélations obtenues sont en majorité positives: ainsi, plus la concentration en glucose est grande, plus la quantité de <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> dégagé est grande. En essayant de comparer ces résultats à ceux obtenus au paragraphe 4.2.1.2, on doit se rappeler de la provenance du CO<sub>2</sub> et du <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>: le CO<sub>2</sub> provient de plusieurs sources (dégradation de la matière organique, de pesticides, etc..), tandis que le <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> provient uniquement de l'atrazine. Ainsi la respiration totale et celle due uniquement à l'atrazine peuvent être affectées différemment en présence d'un substrat carboné facilement minéralisable. Pour la variable concentration en



Figure 4.5 Évolution au cours du temps de la quantité de <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> (% de la quantité appliquée) pour les trois essais. Les symboles utilisés se réfèrent à la profondeur du sol en (a), aux différentes concentrations en glucose en (b) et aux différentes concentrations en atrazine en (c).

atrazine, les corrélations obtenues sont dans l'ensemble négatives: cela signifie que plus la concentration en atrazine est grande plus la quantité de  ${}^{14}CO_2$  dégagé est petite. A la figure 4.5, on remarque qu'après le 20<sup>e</sup> jour d'incubation des sols, les différences observées entre les dégagements de  ${}^{14}CO_2$  des essais sont si faibles que les coefficients de corrélations peuvent ne pas être représentatifs de ce qui ce produit vraiment.

La Figure 4.6 illustre l'évolution au cours du temps du <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> (pourcentage cumulé de la quantité appliquée). Comme pour les résultats du paragraphe 4.2.1.2, le modèle de cinétique de minéralisation du carbone a été utilisé: les résultats obtenus se trouvent Tableau 4.4. Au Tableau 4.5, on retrouve les corrélations obtenues après l'application d'une régression linéaire entre les variables à l'étude et les variables du modèle de minéralisation du carbone. Dans le cas de la profondeur du sol, la variable C<sub>t</sub> est inversement proportionnelle à la profondeur (r = -0.87): ce qui signifie que plus le sol provient d'un horizon profond, plus la quantité de carbone minéralisable est petite. Le temps de demi-vie (t<sub>1/2</sub>) est corrélé positivement (r=0.33), mais en regardant les valeurs des temps de demi-vie au tableau 4.4, on constate que la corrélation n'est pas vraiment significative car les valeurs de t<sub>1/2</sub> obtenues montrent une très faible augmentation en fonction de la profondeur du sol. Dans le cas de la concentration en glucose, pour  $C_t$  et  $t_{1/2}$ , les coefficients de corrélations sont positifs: ceci signifie que plus la concentration en glucose est grande, plus la quantité de carbone minéralisable et plus le temps de demi-vie sont grands. Le résultat pour C, nous indique que l'augmentation de la quantité de glucose a pour effet d'augmenter la quantité de carbone minéralisable; en regardant les valeurs des coefficients au Tableau 4.4, on remarque que les différences entre ces derniers sont plutôt faibles. Pour t1/2, il est logique que l'augmentation de la concentration en glucose (substrat rapidement minéralisable) a pour effet d'augmenter le temps de demi-vie du carbone minéralisable. Dans le cas de la concentration en atrazine, nous obtenons des corrélations positives pour la variable  $C_t$  (r=0.73) et négative pour k (r=0.84), cela signifie que plus la concentration en atrazine est grande, plus la concentration totale de carbone minéralisable est grande et plus le taux de minéralisation du carbone augmente. Les faibles différences entre les valeurs des variables du modèle de minéralisation du carbone pour les essais de la profondeur du sol et de la concentration en glucose sont dues aux faibles différences entre les paramètres de départ (profondeur du sol, concentration de glucose).





# Tableau 4.4Variables du modèle de minéralisation du carbone (CO2 radioactif)pour l'ensemble des essais

ESSAIS	PARAMETRES	Ct	k	t1/2	r
	0-5 cm	2.5679	0.0152	46.60	0.9896
	ECART-TYPE	0.2822	0.0028		
	5-10 cm	2.5577	0.0160	43.32	0.9919
	ECART-TYPE	0.2326	0.0024		
PROFONDEUR DU SOL	10-15 cm	2.1810	0.0156	44.43	0.9 <b>920</b>
	ECART-TYPE	0.2020	0.0024		
- 50	15-20 cm	1.9445	0.0149	46.52	0.9874
	ECART-TYPE	0.2438	0.0031		
	20-25 cm	2.0991	0.0149	46.61	0.9870
	ECART-TYPE	0.2690	0.0032		
	0 mg/kg	1.9281	0.0105	66.01	0.9468
	ECART-TYPE	0.8749	0.0074		
	10 mg/kg	1.9276	0.0109	63.59	0.9529
	ECART-TYPE	0.7817	0.0069		
CONCENTRATION	20 mg/kg	1.9694	0.0104	66.65	0.9472
EN GLUCOSE	ECART-TYPE	0.9059	0.0073		
	50 mg/kg	1.8980	0.0103	67.29	0.9462
	ECART-TYPE	0.8948	0.0074		
	100 mg/kg	2.2211	0.0094	73.74	0.9285
	ECART-TYPE	1.3665	0.0088		
	4 mg/kg	0.0009	0.0405	17.11	0.8921
	ECART-TYPE	0.0001	0.0117		
CONCENTRATION	13 mg/kg	0.0013	0.0530	13.08	0.9004
EN ATRAZINE	ECART-TYPE	0.0001	0.0139		
	27 ppm	0.0021	0.0747	9.28	0.8392
	ECART-TYPE	0.0002	0.0256		
	30 mg/kg	0.0026	0.0782	8.86	0.8258
	ECART-TYPE	0.0002	0.0282		
	54 mg/kg	0.0021	0.0769	9.01	0.8298
	ECART-TYPE	0.0002	0.0273		

# Tableau 4.5Corrélations entre les variables du modèle de minéralisation (X) du<br/>carbone et les différents paramètres (Y) pour les essais de<br/>respirométrie (CO2 radioactif)

ESSAIS	PARAMETRES	VARIABLES	r
		Ct	-0.8743
PROFONDEUR DU SOL	PROFONDEUR (cm)	k	-0.5759
		t1/2	0.3325
		Ct	0.8276
CONCENTRATION EN GLUCOSE	GLUCOSE (mg/kg)	k	-0.9194
		t1/2	0.9257
		Ct	0.7261
CONCENTRATION EN ATRAZINE	ATRAZINE (mg/kg)	k	0.8433
		t1/2	-0.8248

### 4.2.2 TAUX D'AMMONIFICATION DE L'ARGININE

La Figure 4.7 illustre l'évolution au cours du temps du taux d'ammonification de l'arginine pour les trois types d'essais: profondeur du sol, concentration en glucose et concentration en atrazine. Au Tableau 4.6, on retrouve les différentes corrélations entre les taux d'ammonification obtenus au cours du temps et variables à l'étude (régression linéaire). Dans le cas de la profondeur du sol, on note des différences marquées entre les taux pour chacune des profondeurs. La relation entre la profondeur et le taux d'ammonification est négative (r moyen de -0.96): plus le sol provient des couches supérieures, plus le taux est élevé. Cela signifie une activité microbienne plus élévée dans les couches supérieures du sol. Ces résultats confirment ceux obtenus pour les essais de dégagement de  $CO_2$ . Pour ce qui est de la concentration en glucose, la corrélation entre les différentes concentrations de glucose et leurs taux d'ammonification respectifs est positive (r moyen de 0.69):



Figure 4.7 Évolution au cours du temps du taux d'ammonification de l'arginine pour l'ensemble des essais. Les symboles utilisés se réfèrent à la profondeur du sol en (a), aux différentes concentrations en glucose en (b) et aux différentes concentrations en atrazine en (c).

## Tableau 4.6Corrélations entre les taux d'ammonification de l'arginine au cours<br/>du temps et les paramètres des essais

ESSAIS	JOURS	r
	0	-0.9747
	7	-0.9203
	14	-0.9367
	20	-0.9155
	27	-0.9845
PROFONDEUR DU SOL	34	-0.9769
	48	-0.9818
	62	-0.9893
	83	-0.9543
	105	-0.9566
	133	-0.9430
	0	0.8716
	7	0.7706
	14	-0.4705
CONCENTRATION	20	0.6683
EN GLUCOSE	27	0.2015
	34	0.9402
	48	0.7402
	62	0.9438
	83	0.4024
	0	-0.6224
	7	-0.0822
	14	-0.7635
	21	-0.8273
CONCENTRATION	28	0.0237
EN ATRAZINE	35	-0.5300
	49	0.7329
	63	-0.6667
	77	0.5205
	98	-0.1795

ainsi, plus la concentration en glucose est grande, plus le taux d'ammonification de l'arginine est grand. Comme pour le dégagement de  $CO_2$  (voir paragraphe 4.2.1.1), les différences entre les taux d'ammonification pour chaque concentration de glucose sont si faibles, que les corrélations semblent non-significatives. Dans le cas

de la concentration en atrazine, la relation existant entre les concentrations en atrazine et les taux d'ammonification est moins bien définie. Dans l'ensemble, les corrélations sont négatives, mais la Figure 4.7 illustre bien la grande dispersion des résultats au cours de la période d'incubation. Il est ainsi très difficile d'évaluer l'effet de la concentration en atrazine sur l'activité biologique du sol à travers le paramètre de l'ammonification de l'arginine. On remarque aussi que vers la fin de l'essai et pour l'ensemble des essais, tous les taux tendent vers la même valeur: cela représente, comme pour le taux de dégagement de  $CO_2$ , l'obtention de l'équilibre de l'activité des microorganismes.

### 4.3 PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES POUR L'INCUBATION EN LABORATOIRE

### 4.3.1 CONTENU EN EAU DU SOL

Ce paramètre est déterminé à chaque prélèvement de sol pendant toute la durée d'incubation. Ce suivi avait pour but de s'assurer que le contenu en eau du sol demeure constant tout au long de l'expérience. A la Figure B.4, en annexe, on observe que pour les trois essais, le contenu en eau est demeuré sensiblement le même: dans le cas de la profondeur du sol, le contenu moyen en eau est de 18.15%, pour la concentration de glucose, il est de 17.61% et pour la concentration en atrazine, il est de 17.35%. Ainsi ce paramètre ne peut être un facteur pouvant expliquer les tendances observées chez les indicateurs biologiques.

#### 4.3.2 AZOTE TOTAL ET CARBONE TOTAL

Comme nous l'avons mentionné au paragraphe 4.1.3.2, nous rencontrons pour ce type d'analyse un problème de représentativité des résultats. La Figure B.5, en annexe, illustre l'évolution au cours du temps du pourcentage d'azote total (inorganique et organique) contenu dans les différents sols pour les trois types d'essais. Dans le cas de la profondeur du sol, les contenus varient entre 0.12% et 0.20% d'azote. Pour chacune des profondeurs à l'étude, nous obtenons de bonnes variations, cependant aucune tendance particulière au cours du temps n'est observée. Dans le cas de l'essai sur la concentration en glucose, on observe une augmentation du contenu en azote après 30 jours d'incubation: les contenus varient

entre 0.17% et 0.23% d'azote. Cette augmentation du contenu en azote est plutôt difficile à expliquer car les expériences sont effectuées en milieu clos limitant les pertes par évaporation, et aucun élément nutritif n'est ajouté. Un changement au niveau de la biomasse du sol peut se produire au cours du temps. La mesure de l'azote effectuée lors de ces essais est totale et l'on ne fait pas la distinction entre la forme d'azote organique et minérale, donc il est possible que les rapports entre ces dosages effectuée, aucun duplicata n'a été fait. A la lumière des résultats obtenus, on ne peut conclure de façon définitive sur cette augmentation du contenu en azote survenue après le 30<sup>e</sup> jour d'incubation. Dans le cas de la concentration en atrazine, on observe aussi de bonnes variations, ce comme pour les deux autres essais. Au cours du temps, aucune tendance marquée n'est observée. Les pourcentages d'azote varient entre 0.13% et 0.21%.

En annexe, à la Figure B.6, on peut observer l'évolution du pourcentage de carbone total au cours du temps. Dans le cas de la profondeur du sol, on note des variations surtout dans les 60 premiers jours de prélèvement: les contenus varient entre 1.49% et 2.42% de carbone. Comme pour le contenu en azote, aucune tendance particulière au cours du temps n'est observée. Pour la concentration en glucose, les contenus varient entre 1.65% et 2.13%. On observe de bonnes variations du contenu en carbone et une légère augmentation du pourcentage est visible au cours du temps. Cette évolution est similaire à celle de l'azote mais les variations, dans le cas du carbone, sont moins grandes. Dans le cas de la concentration en atrazine, on retrouve aussi de variations importantes et une très faible diminution est observée au cours du temps: les contenus varient entre 1.44% et 2.18% de carbone. Les diminutions observées pour le contenu en carbone peuvent signifier un épuisement du sol en éléments nutritifs. Pour quantifier cet épuisement en substrat, nous devrions calculer le rapport de la quantité de CO, minéralisé sur le contenu en carbone du sol, ceci pour obtenir le pourcentage du carbone total minéralisé. Par la suite, il faudrait comparer ce pourcentage à celui du carbone nonréfractaire à la dégradation; cette dernière donnée étant non déterminée. Cependant nous pouvons quand même affirmer que s'il y a minéralisation du carbone sous forme de CO<sub>2</sub>, il y a nécessairement épuisement du sol, même s'il est très faible.

A l'aide de régression linéaire, nous avons établi les corrélations existant entre d'une part ou bien le pourcentage d'azote total ou bien le pourcentage de carbone, et d'autre part les paramètres des différents essais pour chaque période d'échantillonnage: on retrouve les résultats en annexe, respectivement aux Tableaux B.5 et B.6. Dans le cas de la profondeur du sol, les corrélations pour le pourcentage d'azote et de carbone sont dans l'ensemble négatives, ce qui signifie que plus le sol est profond, plus les contenus en azote et en carbone sont faibles. Cependant en observant les Figures B.5 et B.6 et l'ensemble des coefficients de corrélation, qui sont plutôt faibles, on ne peut conclure de façon définitive sur le comportement de l'azote et du carbone en fonction des différentes profondeurs. Pour la concentration en glucose, aucune corrélation particulière n'est observée pour les deux éléments. Pour la concentration en atrazine, les corrélations sont dans l'ensemble positives, mais plutôt faibles; ce qui peut signifier que plus la concentration en atrazine est grande plus les pourcentages en azote et en carbone sont grands mais les résultats demeurent cependant très dispersés (voir Figures B.5 et B.6) et rend difficile tout conclusion définitive sur les relations existant entre ces éléments et la concentration en atrazine. Les corrélations obtenues entre les pourcentages d'azote et de carbone et les paramètres des essais, confirment celles obtenues entre les variables du modèle de minéralisation du carbone: surtout dans le cas de la profondeur du sol, où l'on obtenait des corrélations de type négatif avec la variable C<sub>+</sub>. Pour les deux autres essais (concentration en glucose et concentration en atrazine), les corrélations moins bien définies pour les contenus en azote et en carbone, ce qui fait que la similarité entre les relations est plus difficile à établir.

### 4.3.3 ESSAIS D'ADSORPTION

En annexe, à la Figure B.7 et au Tableau B.7, on retrouve les résultats pour l'étude de l'adsorption de l'atrazine sur le sol. Nous avons utilisé deux types d'isotherme d'adsorption:

a) Isotherme de Freundlich: S=KC<sup>n</sup>

- S: concentration adsorbée sur la phase solide (µmol g<sup>-1</sup>)
- K: coefficient de distribution solide-liquide (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)
- C: concentration à l'équilibre en solution (µmol cm<sup>-3</sup>)

b) Isotherme de Langmuir:  $1/\Gamma = 1/\Gamma_{\infty} + 1/(K \Gamma_{\infty}) * 1/C$ 

- r: concentration adsorbée sur la phase solide ( $\mu$  mol g<sup>-1</sup>)
- $\Gamma_{\infty}$ : capacité maximale d'adsorption ( $\mu$  mol g<sup>-1</sup>)
- K: coefficient d'adsorption de Langmuir (cm-3)
- C: concentration à l'équilibre en solution (µmol cm<sup>-3</sup>)

Ces résultats nous fournissent deux types d'information; la capacité ultime d'adsorption du sol (r. pour l'isotherme de Langmuir) et le coefficient de partition sol-eau (Kp pour l'isotherme linéaire de Freundlich) qui nous renseignent sur l'ordre de grandeur du facteur retard pour le mouvement de l'atrazine dans le sol. L'adsorption est une caractéristique importante à déterminer car, selon Erickson et Lee (1989), elle peut par ailleurs catalyser la dégradation de certains pesticides. Il est important de noter que ces essais sont des estimations préliminaires: nous n'avons en aucune façon prouvé la linéarité des isothermes d'adsorption (coefficient de Freundlich, n=1), hypothèse nécessaire pour la détermination du  $K_n$  à l'aide de l'isotherme linéaire (S=K<sub>n</sub>C). Le but de cet exercice était purement l'obtention d'estimations nous permettant d'évaluer la rétention de l'atrazine dans le sol à l'étude. La capacité ultime d'adsorption,  $\Gamma_{\infty}$ , est en fait la capacité maximale d'adsorption d'un sol saturé en atrazine. Pour notre sol, nous avons trouvé  $\Gamma = 0.0103 \,\mu$  mol g<sup>-1</sup> (r=0.70). Pour ce qui est du coefficient de partition sol-eau, K<sub>p</sub>, on l'obtient ou bien à partir de la pente de l'isotherme linéaire (Figure B.7), ou bien à partir du coefficient de partition carbone organique du sol-eau (K<sub>oc</sub>) à l'aide de l'équation:  $K_D = K_{oc}$ .  $f_{oc}$  ( $f_{oc}$ : fraction de carbone organique). Dans la littérature, on retrouve principalement deux méthodes pour obtenir K<sub>p</sub>. Il existe des tables qui nous donnent une valeur directe (expérimentale) du Koc. Également, on retrouve des tables donnant une valeur du coefficient de partition octanol-eau (Kow) qui, avec l'aide de l'équation de régression suivante: log K<sub>oc</sub> = 1.00 log K<sub>ow</sub> - 0.212 (Lyman et al., 1982), nous fournit le coefficient K<sub>oc</sub>. Selon les tables, on obtient une valeur de Kow pour l'atrazine de 212 et une valeur de Koc de 163 (Rao et Davidson, 1982). La valeur de Koc calculé à partir du Kow retrouvé dans les tables (Rao et Davidson, 1982) est de 130. Après l'obtention de  $K_{oc}$ , on utilise l'équation:  $K_D = K_{oc} \cdot f_{oc}$ . Pour notre sol, la fraction de carbone organique (foc) est de 0.02 (0-10 cm): on obtient les valeurs respectives pour K<sub>p</sub> de 3.26 et de 2.61.

Expérimentalement (Figure B.7), et dans l'hypothèse non démontrée que n = 1, on obtient à partir de l'isotherme linéaire que  $K_D = 5.16$ , valeur qui se rapproche de celles obtenues par le calcul. Ce dernier coefficient coefficient nous permet d'évaluer l'ordre de grandeur du facteur retard (R) pour l'atrazine dans le sol à l'étude, à l'aide de l'équation suivante:

 $R = 1 + \frac{\rho}{\theta} K_{D}$   $\rho: \text{ densité apparente sèche (g cm<sup>-3</sup>)}$  $\theta: \text{ contenu volumétrique en eau (cm<sup>3</sup> cm<sup>-3</sup>)}$ 

Ce facteur retard évalue la rétention de l'atrazine dans le sol en comparaison de la vitesse de migration de l'eau. Sur le terrain, la densité apparente sèche est en moyenne égale à 1.5 g cm<sup>-3</sup> et le contenu volumétrique en eau varie entre 0.2 et 0.4, selon la période où les échantillonnages sont faits. Ainsi, on obtient des valeurs de R qui se situent entre 10.8 et 20.6: cela signifie que l'atrazine migre entre 11 et 21 fois plus lentement que l'eau. Considérant le temps moyen de demi-vie pour l'atrazine sur le terrain (38 jours, voir paragraphe 4.1.2.2), on peut penser que l'atrazine retenue a beaucoup de temps pour se dégrader dans l'horizon 0-10 cm avant de migrer vers des horizons plus profonds.

## 4.4. DESTIN DES PESTICIDES POUR L'INCUBATION EN LABORATOIRE

## 4.4.1 ANALYSE EN CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

### 4.4.1.1 Évolution de la concentration résiduelle au cours du temps

La Figure 4.8 illustre l'évolution au cours du temps de la concentration résiduelle en atrazine pour les trois types d'essais: profondeur du sol, concentration en glucose et concentration en atrazine. Le patron d'évolution est sensiblement le même pour les trois: on observe des décroissances plus ou moins marquées au cours du temps. La disparition la plus rapide de l'atrazine se produit dans le cas de la concentration en atrazine. Nous avons établi des corrélations entre les concentrations résiduelles en atrazine au cours du temps et les différents paramètres à l'étude: on retrouve ces résultats au Tableau B.8 en annexe. Dans le



Évolution au cours du temps de la concentration résiduelle en atrazine pour l'ensemble des essais. Les symboles utilisés se réfèrent à la profondeur du sol en (a), aux différentes concentrations en glucose en (b) et aux différentes concentrations en atrazine en (c).

cas de la profondeur du sol, l'ensemble des corrélations ne permet aucune conclusion sur cette relation, car les concentrations résiduelles en atrazine montrent de très faibles différences entre chaque profondeur. Pour la concentration en glucose, les corrélations sont en majorité positives, ce qui signifie que plus la concentration en glucose est grande, plus la concentration résiduelle en atrazine est élevée. On peut expliquer cette observation par l'utilisation du glucose comme premier substrat car ce dernier est plus facilement minéralisable que l'atrazine. Les corrélations les plus significatives proviennent de l'essai de la concentration en atrazine, pour les 14 premiers jours d'incubation, on obtient une corrélation fortement positive (r=0.98): cela signifie que plus les concentrations en atrazine appliquées sur les sols sont grandes, plus les concentrations résiduelles en atrazine sont grandes, ce qui est logique. Après cette période d'incubation, la concentration résiduelle en atrazine est trop faible pour obtenir des corrélations significatives.

Nous avons aussi suivi l'évolution de la concentration résiduelle en fonofos pour la profondeur du sol et la concentration en glucose. Les résultats sont illustrés à la Figure 4.9. Pour la variable profondeur du sol, les concentrations initiales en fonofos sont plus élévées car l'application du pesticide a été effectuée en laboratoire, tandis que pour la variable concentration en glucose, cette application a eu lieu lors de l'épandage sur le terrain (prélèvement 0-10 cm).

A la Figure B.8, en annexe, on retrouve l'évolution au cours du temps du dééthylatrazine, sous-produit de la dégradation de l'atrazine, apparaissant suite à la déalkylation par voie microbienne. Pour ce sous-produit et au cours du temps, on observe une augmentation de sa concentration car le dééthylatrazine provient de la dégradation de l'atrazine qui se produit au cours du temps.

4.4.1.2 Modèle de dégradation

Nous avons utilisé le modèle mathématique de dégradation d'ordre 1 pour caractériser la disparition des pesticides ( $C = C_o e^{-kt}$ ). Les variables du modèle obtenues pour l'atrazine et l'ensemble des essais sont données au Tableau 4.7. Comme pour les résultats du modèle de minéralisation du carbone total, nous avons établi à l'aide d'une régression linéaire les relations existant entre les variables du modèle de modèle de dégradation et les différents paramètres à l'étude: les résultats sont

Figure 4.9 Évolution au cours du temps de la concentration résiduelle en fonofos pour les essais: a) profondeur du sol, et: b) de la concentration en glucose



indiqués au Tableau B.5. Dans le cas de la profondeur du sol, la constante de vitesse de dégradation (k) est corrélée de façon positive avec la profondeur; mais les faibles différences entre les valeurs de k nous empêche de conclure de façon définitive cette relation. On peut expliquer ces faibles valeurs des corrélations par les petites différences de profondeur du sol (tous les 5 cm, de 0 à 25 cm) et par le fait que les incubations sont en laboratoire et soumises au même conditions. Pour la concentration en glucose, on observe que le temps de demi-vie de l'atrazine est

ESSAIS	PARAMETRES	Co	k	t1/2	r
	0-5 cm	12.0080	0.0092	75.34	0.9550
	ECART-TYPE	0.3636	0.0008		
	5-10 cm	10.6030	0.0108	64.18	0.9587
	ECART-TYPE	0.3440	0.0009		
PROFONDEUR DU SOL	10-15 cm	11.4710	0.0113	61.34	0.9328
	ECART-TYPE	0.5009	0.0013		
	15-20 cm	12.3700	0.0120	57.76	0.9001
	ECART-TYPE	0.6768	0.0016		
	20-25 cm	11.3975	0.0093	74.53	0.9805
	ECART-TYPE	0.2294	0.0007		
	0 mg/kg	13.9348	0.0103	67.29	0.8615
	ECART-TYPE	0.7121	0.0017		
	10 mg/kg	15.1176	0.0094	73.74	0.8619
	ECART-TYPE	0.7324	0.0016		
CONCENTRATION	20 mg/kg	13.6910	0.0074	93.67	0.6927
EN GLUCOSE	ECART-TYPE	0.8974	0.0020		
	50 mg/kg	14.1977	0.0085	81.55	0.9305
	ECART-TYPE	0.4270	0.0009		
	100 mg/kg	15.1649	0.0088	78.77	0.7307
	ECART-TYPE	1.0337	0.0022		
	4 mg/kg	4.1183	0.0136	50.97	0.8871
	ECART-TYPE	0.2345	0.0019		
CONCENTRATION	13 mg/kg	13.6078	0.0429	16.16	0.9636
EN ATRAZINE	ECART-TYPE	0.7328	0.0042		
	27 mg/kg	23.0513	0.0620	11.18	0.9154
	ECART-TYPE	2.1772	0.0106		
	30 mg/kg	25.8801	0.0738	9.39	0.9770
	ECART-TYPE	1.2421	0.0065		
	54 mg/kg	65.3559	0.0850	8.15	0.9708
	ECART-TYPE	3.7536	0.0092		

# Tableau 4.7Variables du modèle de cinétique de dégradation de l'atrazine pour<br/>l'ensemble des essais

plus grand en présence de glucose, ce qui confirme l'utilisation du glucose en premier étant donné que c'est un substrat plus facilement minéralisable. Pour la variable  $C_o$ , il est tout à fait normal de n'obtenir aucune corrélation significative avec les paramètres de ces deux essais car cette variable représente la concentration initiale en atrazine et, pour ces deux essais, la concentration initiale en atrazine est

## Tableau 4.8Corrélations entre les variables du modèle de dégradation de<br/>l'atrazine et les différents paramètres pour l'ensemble des essais

ESSAIS	PARAMETRES	VARIABLES	, L
х.		Co	0.1284
PROFONDEUR DU SOL	PROFONDEUR (cm)	k	0.1791
		t1/2	-0.1605
		Co	0.5048
CONCENTRATION EN GLUCOSE	GLUCOSE (mg/kg)	k	-0.2959
		t1/2	0.2170
		Co	0.9765
CONCENTRATION EN ATRAZINE	ATRAZINE (mg/kg)	k	0.9289
		t1/2	-0.7389

constante pour tous les paramètres. Dans le cas de la concentration en atrazine donne pour sa part des corrélations intéressantes. Comme prévu, la variable  $C_o$  est directement proportionnelle à la concentration en atrazine appliquée au sol (r = 0.98). Le temps de demi-vie  $(t_{1/2})$  est corrélé négativement avec les concentrations en atrazine: cela signifie que plus la concentration en atrazine est grande, plus le temps nécessaire pour la dégrader est court. On peut expliquer ces résultats par le phénomène d'adaptation et de sélection chez la biomasse, phénomène provoqué par l'exposition d'un produit chimique (pesticide) et qui conduit à une biodégradation plus rapide (Hickman et Novak, 1989). La seule source en éléments nutritifs dans ce cas est l'atrazine (plus une faible concentration en glucose) et, comme nous l'avons vu aux paragraphes 4.2.1.1 et 4.2.1.2, on observe une augmentation du dégagement de CO<sub>2</sub> avec l'augmentation de la concentration en atrazine dans les sols. Il est très important de se rappeler que l'utilisation d'un modèle de cinétique de dégradation de 1<sup>er</sup> ordre implique que le temps de demi-vie

est indépendant de la concentration en atrazine, ce qui n'est pas observé expérimentalement. Ainsi, les résultats obtenus nous amènent à réfléchir sur la fiabilité du modèle utilisé, étant donné la dépendance observée entre le temps de demi-vie et la concentration en atrazine appliquée.

Nous avons aussi réalisé les mêmes traitements de résultats pour la cinétique de disparition du fonofos: les résultats se trouvent au Tableau B.9, en annexe. Toujours en annexe, au Tableau B.10, on retrouve les résultats des corrélations entre les variables du modèle de dégradation du fonofos et les différents paramètres à l'étude. Dans le cas de la profondeur du sol, les variables (k et  $t_{1/2}$ ) du modèle de disparition ne semblent pas être corrélées avec les différentes profondeurs de sol. Pour ce qui est de la concentration en glucose un élément intéressant est à noter: les temps de demi-vie du fonofos sont plus petits en présence de glucose et dans l'ensemble ils sont plus faibles que les temps de demi-vie de l'atrazine. Ce qui signifie que le fonofos est plus facilement métabolisé (disparaît plus rapidement) et on perçoit mieux les effets de la biomasse (qui est stimulée par l'ajout de glucose) sur la dégradation de cet insectide comparativement à l'effet sur l'atrazine.

### 4.4.2 ÉVOLUTION DES RÉSIDUS D'ATRAZINE RADIOACTIFS

A la Figure 4.10, on retrouve l'évolution au cours du temps de la quantité de résidus d'atrazine radioactifs présente dans le sol. Cette quantité correspond, en principe, à la somme des sous-produits de l'atrazine radioactive qui n'ont pas subi de clivage de l'hétérocycle marqué. Dans les faits, une fraction de la radioactivité résiduelle pourrait correspondre à des hétérocycles azotés en partie minéralisés (dégagement de <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>) et qui seraient pris en compte par l'extraction des pesticides. Dans notre étude, nous considérons la concentration de ces résidus totaux comme étant équivalente à des résidus à hétérocycles non-dégradés, c'est-à-dire que l'activité spécifique de ces résidus est considérée être la même que celle de l'atrazine (trois carbone-14 par hétérocycle). Ceci implique que les résultats sont ici présenté en mg kg<sup>-1</sup> de résidus marqués, plutôt qu'en unité de radioactivité (DPM ou µCi). Pour l'ensemble des essais, on remarque la même tendance, soit une décroissance au cours du temps. En annexe, au Tableau B.11, on retrouve les résultats pour les corrélations entre les concentrations résiduelles au cours du temps et les paramètres des essais. Dans le cas de la profondeur du sol, la corrélation entre la quantité rédiduelle de radioactivité et la profondeur du sol est faiblement positive



Figure 4.10 Évolution au cours du temps de la quantité totale de résidus d'atrazine radioactifs présents dans le sol pour l'ensemble des essais.

Les symboles utilisés se réfèrent à la profondeur du sol en (a), aux différentes concentrations en glucose en (b) et aux différentes concentrations en atrazine en (c).

(r moyen de 0.48). On voit ici aussi l'effet de la profondeur sur l'activité de la biomasse du sol: plus elle est grande, plus la guantité de résidus radioactifs est grande: ce qui signifie que l'activité de la biomasse est plus faible dans des horizons plus profonds. Pour la concentration en glucose, on observe aussi une corrélation positive (r moyen de 0.39). Cela signifie que dans les essais contenant le plus de alucose, les résidus radioactifs sont moins bien dégradés. On peut expliquer cette observation par le fait que le glucose est un sucre facilement assimilable: ainsi, le substrat carboné utilisé en premier est le glucose, ce qui laisse ainsi une quantité de résidus d'atrazine radioactifs plus importante. Pour la concentration en atrazine, les corrélations les plus significatives sont celles provenant des 14 premiers jours: on obtient une corrélation positive entre la quantité résiduelle de radioactivité et la concentration en atrazine ajoutée (r moyen de 0.92), ainsi plus la quantité d'atrazine appliquée au début de l'incubation est grande, plus la quantité de résidus radioactifs est grande. Ce résultat est logique et confirme ceux obtenus par chromatographie en phase gazeuse. Comme mentionné au paragraphe 4.4.1.1, les quantités résiduelles de radioactivité après cette période sont trop faibles pour établir des corrélations.

Sur l'ensemble des résultats, nous avons utilisé le modèle de dégradation (disparition) d'ordre 1. L'estimation des variables du modèle est indiquée au Tableau 4.9. Au Tableau 4.10, on retrouve les valeurs des différentes corrélations entre les variables du modèle de disparition des résidus radioactifs et les différents paramètres des types d'essais. Dans le cas de la profondeur du sol, on retrouve une corrélation faiblement négative (r = -0.32) entre la profondeur et  $t_{1/2}$ : cela signifie que plus la profondeur est grande, plus le temps nécessaire pour dégrader les résidus radioactifs est grand. Ce résultat appuie les observations précédentes qui montrent que l'activité de la biomasse est plus grande dans les couches supérieures du sol. Pour la concentration en glucose, la corrélation entre la concentration en glucose et  $t_{1/2}$  est aussi faiblement négative (r = -0.57). Cependant les résultats très dispersés ne permettent pas de conclure à ce stade à une influence significative de la concentration en glucose sur la persistance des résidus radioactifs. Dans le cas de la concentration en atrazine, on observe une corrélation négative entre le t<sub>1/2</sub> des résidus radioactifs et la concentration en atrazine appliquée au sol (r=-0.81). Cela signifie que plus la concentration en atrazine appliquée est grande, plus le temps nécessaire pour dégrader l'ensemble des résidus radioactifs

ESSAIS	PARAMETRES	Co	k	t1/2	r
	0-5 cm	0.0040	0.0076	91.20	0.9043
	ECART-TYPE	0.0002	0.0009		
	5-10 cm	0.0041	0.0057	121.60	0.8585
	ECART-TYPE	0.0002	0.0009		
PROFONDEUR DU SOL	10-15 cm	0.0039	0.0068	101.93	0.7958
-	ECART-TYPE	0.0002	0.0013		
	15-20 cm	0.0043	0.0066	105.02	0.9889
	ECART-TYPE	0.0001	0.0003		
	20-25 cm	0.0043	0.0063	110.02	0.9689
	ECART-TYPE	0.0001	0.0004		
	0 mg/kg	0.0033	0.0083	83.51	0.8340
	ECART-TYPE	0.0002	0.0015		
	10 mg/kg	0.0040	0.0094	73.74	0.6394
	ECART-TYPE	0.0004	0.0029		
CONCENTRATION	20 mg/kg	0.0038	0.0071	97.63	0.8586
EN GLUCOSE	ECART-TYPE	0.0002	0.0012		
	50 mg/kg	0.0037	0.0076	91.20	0.7652
Ī	ECART-TYPE	0.0002	0.0017		
	100 mg/kg	0.0044	0.0116	59.75	0.9510
	ECART-TYPE	0.0001	0.0011		
	4 mg/kg	2.55E-06	0.0138	50.37	0.6751
	ECART-TYPE	3.20E-07	0.0043		
CONCENTRATION	13 mg/kg	6.73E-06	0.0271	25.58	0.9284
EN ATRAZINE	ECART-TYPE	4.90E-07	0.0039		
ľ	27 mg/kg	1.52E-05	0.0685	10.12	0.9533
-	ECART-TYPE	1.07E-06	0.0088		
F	30 mg/kg	2.71E-05	0.0774	8.95	0.9715
ſ	ECART-TYPE	1.51E-06	0.0080		
-	54 mg/kg	3.20E-05	0.0825	8.40	0.9425
-	ECART-TYPE	2.64E-06	0.0127		

# Tableau 4.9Variables du modèle de disparition des résidus d'atrazine radioactifs<br/>pour l'ensemble des essais

est court. Entre la variable  $C_o$  et la concentration en atrazine, on observe une corrélation positive (r=0.82), ce qui est normal que la concentration initiale en composé soit proportionnelle à la concentration en atrazine appliquée. Toutes ces observations sont conformes avec celles obtenues par l'analyse de l'atrazine par chromatographie en phase gazeuse.

# Tableau 4.10Corrélations entre les variables du modèle de disparition des<br/>résidus d'atrazine radioactifs et les différents paramètres pour<br/>l'ensemble des essais

ESSAIS	PARAMETRES	VARIABLES	r
		Co	0.7441
PROFONDEUR DU SOL	PROFONDEUR (cm)	k	0.4246
		t1/2	-0.3184
		Co	0.7638
CONCENTRATION EN GLUCOSE	GLUCOSE (mg/kg)	k	0.6651
		t1/2	-0.5746
		Со	0.9408
CONCENTRATION EN ATRAZINE	ATRAZINE (mg/kg)	k	0.8995
		t1/2	-0.8127

## 4.5. CORRÉLATIONS GÉNÉRALES

## 4.5.1 AMMONIFICATION DE L'ARGININE ET DÉGAGEMENT DE CO2

Pour déterminer le niveau de la relation qui existe entre le taux d'ammonification de l'arginine et le taux de dégagement de  $CO_2$ , nous avons réalisé deux types de régression linéaire: une première calculée pour chaque période d'échantillonnage (en omettant la notion du temps), et une seconde effectuée pour chaque paramètre des essais sur la durée totale de l'essai d'incubation (notion du temps comprise). Pour les deux types de régression, la variable dépendante est le taux de dégagement de  $CO_2$  et la variable indépendante est le taux d'ammonification de l'arginine. En annexe, au Tableau B.12, on retrouve les résultats des corrélations

pour le premier type de régression effectuée. Dans le cas de la profondeur du sol, les coefficients de corrélations obtenus sont en majorité de signe positif (moyenne de 0.72): cela signifie que les bio-indicateurs évoluent dans le même sens sous l'influence de la profondeur du sol. Cependant dans le cas de la concentration en glucose et celle en atrazine, on obtient dans l'ensemble des corrélations négatives (moyennes de -0.45 et de -0.60, respectivement). Les faibles coefficients de corrélations obtenus ne permettent pas de conclure sur une relation entre ces deux bio-indicateurs. On peut expliquer ces résultats notamment par les faibles différences entre ou bien les taux d'ammonification de l'arginine, ou bien entre les taux de dégagement de  $CO_2$  sous l'influence des paramètres de chacun de ces deux essais.

Au Tableau B.13, en annexe, on retrouve les coefficients de corrélation pour le second type de régression linéaire effectuée. Dans le cas de la profondeur du sol, ces coefficients de corrélation sont tous positifs à l'exception d'un seul (moyenne de 0.47). Cela appuie l'observation faite pour le premier type de corrélation, soit que le taux de dégagement de  $CO_2$  est en relation directe avec le taux d'ammonification de l'arginine. Pour la concentration en glucose, les coefficients de corrélation sont tous positifs (moyenne de 0.62), ce qui donne une relation directe entre les deux bio-indicateurs. Dans le cas de la concentration en atrazine, les coefficients de corrélation est semblable à celle obtenue pour le premier type de corrélation.

De manière générale, on peut conclure qu'il existe une corrélation positive entre le taux de dégagement de  $CO_2$  et le taux d'ammonification de l'arginine. Certains auteurs ont aussi démontré qu'il existe une étroite corrélation entre la respiration et le taux d'ammonification de l'arginine (Alef <u>et al.</u>, 1988). Dans notre étude, on doit noter à nouveau que le taux de dégagement de  $CO_2$  traduit le résultat cumulé de l'activité microbiologique en évolution sur de longs intervalles de temps, alors que le taux d'ammonification de l'arginine reflète une réponse ponctuelle de l'activité biologique du sol à un moment donné de l'incubation. Le taux de  $CO_2$  dégagé reflète ainsi davantage la somme des mécanismes et des conditions du milieu liés à la minéralisation du carbone qui évoluent au cours de longs intervalles de temps en présence de substrat (évolution de la structure et de la physiologie de la communauté microbiologique ainsi que des sources en éléments nutritifs). Dans le

cas de la concentration en atrazine, une augmentation de la concentration en atrazine a montré un effet direct sur le taux de dégagement de  $CO_2$ , tandis que pour l'ammonification de l'arginine, le taux d'ammonification varie peu en fonction de l'augmentation de la concentration en atrazine. Cette observation se réflète sur le type de corrélations obtenues à des temps d'incubation donnés qui font apparaître une faible relation inverse entre ces deux variables. C'est ainsi qu'il apparaît qu'une étude des relations, au cours du temps, entre la minéralisation du carbone et celle de l'azote dans un sol soumis à un épandage d'herbicide, nécessiterait de prendre en compte la production totale (cumulée) d'ammonium durant les intervalles d'incubation considérés (1 à 2 semaines), plutôt que le taux d'ammonification mesuré en 3 heures au terme de ces intervalles.

## 4.5.2 MINÉRALISATION DU CARBONE ET DÉGRADATION DE L'ATRAZINE

#### 4.5.2.1 Essais avec atrazine non-radioactif

Les résultats de cette partie proviennent de corrélations entre les valeurs des variables du modèle de minéralisation du carbone (CO<sub>2</sub> non-radioactif) et celles du modèle de dégradation de l'atrazine pour l'ensemble des essais. On retrouve les coefficients de corrélation au Tableau 4.11. Dans le cas de la profondeur du sol, les coefficients de corrélations obtenus sont relativement faibles. Comme mentionné au paragraphe 4.4.1.2, les corrélations obtenues pour la dégradation de l'atrazine en fonction de ce paramètre à l'étude sont peu significatives, ce qui se réflète dans les corrélations entre les variables des deux modèles utilisés. En regardant les différentes valeurs de k obtenues pour la minéralisation du carbone et la dégradation de l'atrazine, on remarque qu'il y a très peu de variation entre les résultats en fonction de la profondeur du sol. L'utilisation d'épaisseurs d'horizon de sol beaucoup plus grandes permettrait d'accentuer les différences entre ces valeurs.

Pour la concentration en glucose, les corrélations sont plutôt faibles. Comme mentionné auparavant lors de l'utilisation du modèle de minéralisation du carbone, on obtient une corrélation faiblement positive entre  $t_{1/2}$  et la concentration en glucose, tandis que pour le modèle de dégradation de l'atrazine: la corrélation entre  $t_{1/2}$  et la concentration en glucose est moins bien définie étant donné que les valeurs des  $t_{1/2}$  sont uniformes peu importe la concentration en glucose. Comme pour

# Tableau 4.11Corrélations entre les variables du modèle de minéralisation du<br/>carbone (CO2 non-radioactif) et les variables du modèle de<br/>disparition de l'atrazine

ESSAIS	VARIABLES DEGRADATION	VARIABLES MINERALISATION	r
	Со	Ct	-0.5073
PROFONDEUR DU SOL	k	k	0.1013
	t1/2	t1/2	0.0472
	Со	Ct	-0.0379
CONCENTRATION EN GLUCOSE	k	k	-0.6217
	t1/2	t1/2	-0.6240
	Co	Ct	0,9608
CONCENTRATION EN ATRAZINE	k	k	0.3436
	t1/2	t1/2	0.0183

l'essai précédent, les différences entre les résultats des deux modèles mathématiques sont faibles en fonction de la concentration en glucose: ces faibles variations peuvent être en partie attribuées aux erreurs expérimentales et d'analyse ainsi qu'au choix des concentrations en glucose. Dans le cas de la concentration en atrazine, les corrélations obtenues sont meilleures. On obtient une bonne corrélation entre les variables  $C_o$  et  $C_t$  (r=0.96): elle s'expliquerait par l'utilisation de l'atrazine comme substrat pour la biomasse ou par la stimulation de l'activité biologique du sol. Plus la concentration initiale en atrazine est grande ( $C_o$ ), plus la quantité de carbone minéralisable ( $C_t$ ) est grande. Pour les variables k et  $t_{1/2}$ , les différences entre les valeurs obtenues sont bien définies pour le modèle de disparition de l'atrazine tandis que pour le modèle de minéralisation, les variables sont peu affectées en fonction des différentes concentrations en atrazine. C'est pourquoi les corrélations obtenues entre les deux modèles sont moins significatives que dans le cas de la variable C<sub>t</sub>.

#### 4.5.2.2 Essais avec atrazine radioactif

Pour cette partie d'analyse des résultats, on retrouve les coefficients de corrélation au Tableau 4.12. Dans le cas de la profondeur du sol, les corrélations obtenues entre les variables des deux modèles sont toutes négatives et relativement faibles. En regardant les résultats des modèles de minéralisation du carbone et de disparition de l'atrazine (Tableau 4.4 et 4.9, respectivement), on remarque que les résultats sont peu affectés pour l'ensemble des profondeurs, ce qui rend les corrélations moins significatives. Dans le cas de la concentration en glucose, pour d'une part les variables  $C_t$  et  $C_o$ , et d'autre part pour les temps de demi-vie des deux modèles, les coefficients de corrélation obtenus sont positifs (r = 0.78 et 0.55, respectivement). En regardant les valeurs pour ces variables, il est cependant difficile de conclure de façon définitive sur les relations entre les deux modèles car les valeurs sont sensiblement constantes pour l'ensemble des concentrations en glucose. Pour la concentration en atrazine, les coefficients de corrélation pour toutes les variables sont positifs et élevés. Cette observation appuie les résultats obtenus pour les essais avec atrazine non-radioactif. Cela signifie que pour cet essai, la minéralisation du carbone (14CO2) est directement reliée à la disparition des résidus d'atrazine radioactifs. Ces résultats sont très encourageants: ils nous permettent d'envisager l'utilisation des variables du modèle de minéralisation du carbone pour l'évaluation des variables du modèle de dégradation de l'atrazine, en ce qui concerne l'utilisation de produits radioactifs.

Pour conclure sur ces corrélations, il est bon de déterminer quel est le type d'essai, ou plus précisément de paramètre, qui permettrait d'obtenir de grandes variations dans les valeurs des variables des modèles, et qui serait aussi le plus représentatif de ce qui peut se produire sur le terrain. Au niveau expérimental, il y aurait lieu de choisir des conditions permettant d'obtenir de plus grandes variations dans l'activité biologique du sol et la dégradabilité de l'atrazine: ceci favoriserait l'établissement de corrélations entre ces deux variables (ex.: en choisissant des profondeurs de sol plus élevées). Pour justifier cette affirmation, il suffit de se rappeler que le principal objectif de ces expériences est de corréler l'activité biologique du sol avec la

# Tableau 4.12Corrélations entre les variables du modèle de minéralisation du<br/>carbone (CO, radioactif) et les variables du modèle de disparition<br/>des résidus d'atrazine radioactifs

ESSAIS	VARIABLES DEGRADATION	VARIABLES MINERALISATION	r.
	Со	Ct	-0.5545
PROFONDEUR DU SOL	k	k	-0.4019
	t1/2	t1/2	-0.6226
	Со	Ct	0.7796
CONCENTRATION EN GLUCOSE	k	k	-0.6154
	t1/2	t1/2	0.5501
	Со	Ct	0.8699
CONCENTRATION EN ATRAZINE	k	k	0.9919
	t1/2	t1/2	0.9946

dégradation, afin d'obtenir des prédictions sur la persistance de pesticides en sol agricole. Cette caractéristique est en effet essentielle pour l'utilisation de modèles de transport dans la zone non-saturée. Ainsi en regardant le type de conditions se trouvant sur le terrain, on retient l'essai de la concentration en atrazine comme étant le plus représentatif. C'est aussi pour ce type d'essai que les résultats obtenus sont les plus positifs, dans l'optique de futur développement et d'utilisation de bioindicateurs pour prédire le destin des pesticides dans les sols agricoles.

### CHAPITRE 5 CONCLUSION

La contamination des eaux souterraines est devenue, au fil des ans, une préoccupation de grande importance. Avec l'utilisation croissante de pesticides en milieu agricole, la présence de ces contaminants dans les eaux n'est pas un phénomène nouveau. Pour tenter d'éviter ce type de pollution, un système efficace de contrôle et de réglementation des pesticides doit être mis en place. Une solution intéressante est le développement de modèles mathématiques nous permettant de mieux connaître le comportement des pesticides dans la zone non-saturée du sol. Pour utiliser ces modèles de prédiction du transport des pesticides, nous devons connaître certains paramètres quantifiant la persistance et la rétention de ces contaminants. La persistance est caractérisée par la constante de vitesse de dégradation du contaminant. Cette caractéristique dépend entre autres conditions du type de sol, de culture et des conditions climatiques. Ainsi, elle est spécifique pour chaque terrain et chaque année. L'acquisition de cette caractéristique est relativement longue et coûteuse. Depuis quelques années, l'utilisation de bioindicateurs est devenue de plus en plus efficace pour représenter l'activité biologique du sol agricole, activité qui est principalement responsable de la dégradation des pesticides. Jusqu'à présent, peu d'études ont été faites sur ce sujet. C'est dans l'optique de l'obtention d'une corrélation entre ces deux paramètres qu'ont eu lieu les travaux de ce mémoire de maîtrise.

Les travaux faits dans le cadre de ce projet nous ont permis de faire ressortir plusieurs points importants. En effectuant un suivi de l'évolution des bio-indicateurs à l'étude, taux de dégagement de CO<sub>2</sub> et taux d'ammonification de l'arginine, nous avons établi certaines corrélations entre les différents paramètres à l'étude et les bio-indicateurs. L'utilisation de bio-indicateurs nous fournit une indication du comportement de la biomasse du sol. Dans le cas de la profondeur du sol, l'activité de la biomasse (taux de dégagement de CO<sub>2</sub>) décroît avec la profondeur, tandis que le temps demi-vie du modèle de minéralisation du carbone organique est uniforme pour l'ensemble des profondeurs. Cette tendance se retrouve au niveau de la cinétique de dégradation de l'atrazine car les temps de demi-vie pour l'ensemble des profondeurs. On explique cette constance au niveau des temps de demi-vie par l'incubation du sol en laboratoire ce qui amène des

conditions constantes pour chacun des sols. Pour ce qui est de la variable concentration en glucose, dans l'ensemble les bio-indicateurs sont corrélés positivement avec la concentration en glucose ainsi que la demi-vie du modèle de minéralisation du carbone. Pour la caractérisation de la cinétique de dégradation de l'atrazine à l'aide d'un modèle mathématique du 1er ordre, la relation entre la demivie et la concentration en glucose est positive, ce qui signifie que plus la concentration en glucose est grande, plus le temps nécessaire pour la disparition de l'atrazine est grand. Cela s'expliquerait par le fait que l'ajout de glucose au sol fournit un substrat rapidement minéralisable à la biomasse. Pour ce qui est de la variable concentration en atrazine, les corrélations entre les bio-indicateurs et la concentration en atrazine sont à tendance positive: cela signifie notamment que le pesticide servirait de substrat à la biomasse. Pour ce qui est du modèle de minéralisation du carbone organique total, les variables Ct et t1/2 sont corrélées positivement avec les différentes concentrations en atrazine. La cinétique de dégradation de l'atrazine donne un temps de demi-vie de l'atrazine corrélé négativement avec la concentration en atrazine. Cette dépendance entre la concentration en atrazine et le temps de demi-vie nous amène à remettre en cause le modèle utilisé pour la caractérisation de la dégradation de l'atrazine. Dans des études futures, l'application de modèles d'ordre différent permettrait de vérifier lequel est le plus approprié pour caractériser la cinétique de dégradation de l'atrazine.

Les essais effectués sur le terrain nous ont permis de comparer le temps de demivie de l'atrazine obtenu avec celui provenant des essais en laboratoire. Dans l'ensemble, les valeurs pour cette variable sont plus élevées en laboratoire que sur le terrain. Ces résultats étaient anticipés car, sur le terrain, l'effet des conditions climatiques est présent et différents phénomènes, absents des essais en laboratoire, peuvent entrer en ligne de compte (photolyse, évaporation, ruisselement).

Les corrélations entre les variables du modèle de minéralisation du carbone et celles du modèle de dégradation de l'atrazine nous ont semblé intéressantes surtout dans le cas de la concentration en atrazine. Pour les deux autres essais (profondeur du sol et concentration en glucose), les paramètres à l'étude ne présentaient pas de différences suffisantes entre eux pour fournir des résultats différents au niveau des bio-indicateurs et de la dégradation en atrazine. Ainsi dans le futur, d'autres essais avec des paramètres plus distincts seront nécessaires pour confirmer les corrélations existantes et établir avec une plus grande précision de quel ordre sont ces relations.

Le développement de bio-indicateurs représentatifs des différents phénomènes se produisant dans le sol est très prometteur. Peu d'études ont été faites sur ce sujet et c'est pourquoi il reste beaucoup à faire et à comprendre au niveau de la complexité des interactions se produisant dans le sol. Une compréhension plus appronfondie de ces interactions est nécessaire pour le développement de modèles mathématiques, ces derniers nous permettant de simuler avec une bonne précision le comportement de différents contaminants au niveau du sol.

### RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ALEF, K. et D. KLEINER (1987) Applicability of arginine ammonification as indicator of microbial activity in different soils. Biol. Fertil. Soils 5: 148-151.
- ALEF, K. et D. KLEINER (1986) Arginine ammonification, a simple method to estimate microbial activity potentials in soils. Soil Biol. Biochem. 18: 233-235.
- ALEF, K., BECK, T., ZELLES, L. et D. KLEINER (1988) A comparison of methods to estimate microbial biomass and n-mineralisation in agricultural and grassland soils. Soil Biol. Biochem. 20: 561-565.
- ANDERSON, A.C. (1986) Calculating biodegradation rates. J. Environ. Sci. Health B21(1): 41-56.
- ANDERSON, J.P.E. (1982) Soil respiration. Pages 831-871 in A.L. Page, R.H. Miller and D.R. Keeny, eds, Methods of soil analysis, Agronomy no.9, Part 2, Am. Soc. Agron. Soil Sci. Soc. Madison, Wis.
- ANDERSON, J.P.E. et K.H. DOMSCH (1978) A physiological method for the quantitative measurement of microbial biomass in soils. Soil Biol. Biochem. 10: 215-221.
- ARMSTRONG, D.E., CHESTERS, G. et R.F. HARRIS (1967) Atrazine hydrolysis in soil. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 31: 61-66.
- AVIDOV, E., AHARONSON, N., KATAN, J., RUBIN, B. et O. YARDEN (1985) Persistence of terbutryn and atrazine in soil as affected by soil disinfestation and fungicides. Weed Sci. 33: 457-461.
- BORGGAARD, O.K. et J.C. STREIBIG (1988) Atrazine adsorption by some soil samples in relation to their constituents. Acta Agric. Scand. 38: 293-301.
- CHAUSSOD, R., NICOLARDOT, B. et G. CATROUX (1986) Mesure en routine de la biomasse microbienne des sols par la méthode de fumigation au chloroforme. Science du sol 2: 201-211.

### **RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES (suite)**

- CHENG, H.H. et R.G. LEHMANN (1985) Characterization of herbicide degradation under field conditions. Weed Sci. 33: 7-10.
- CLAY, S.A., ALLMARAS, R.R, KOSKINEN, W.C. et D.L. WYSE (1988) Desorption of atrazine and cyanazine from soil. J. Environ. Qual. 17: 719-723.
- DOMMERGUES, Y et F. MANGENOT (1970) Écologie microbienne du sol. Masson et C<sup>ie</sup>, Paris, France. 365 p.
- EDWARDS, C.A. (1989) Impact of herbicides on soil ecosystems. Crit. Rev. Plant Sci. 8: 221-256.
- EILAND, F. (1983) A simple method for quantitative determination of ATP in soil. Soil Biol. Biochem. 15: 665-670.
- ENVIRONNEMENT CANADA/AGRICULTURE CANADA (1987) Pesticide registrant survey 1986 report. Document préparé par la Direction des produits chimiques commerciaux, Environnement Canada, janvier 1987.
- ERICKSON, L.E. et K.H. LEE (1989) Degradation of atrazine and related s-triazines. Crit. Rev. in Environ. Control 19: 1-14.
- FRÉCHETTE, R. (1985) Inventaire des cas de contamination de l'eau par les pesticides au Québec. Rapport de stage présenté à Environnement Canada, INRS-Eau, 67p.
- HANCE, R.J. (1987) Some continuing uncertainties in knowledge of herbicide behaviour in the soil. Ann. Appl. Biol. 110: 195-202.
- HENRY, K.M. et C.J. RICHARDSON (1988) Soil biodegradation of carbofuran and furathiocarb following soil pretreatment with these pesticides. Environ. Toxicol. and Chem. 7: 763-774.
- HICKMAN, G.T. et J.T. NOVAK (1987) Microcosm assessment of biodegration rates of organic compounds in soils. Toxic Hazard Wastes 19: 153-162.
- HORROCKS, D.L. (1974) Applications of liquid scintillation counting. Academic Press, New York, p.180-186.
- JOBIDON, J. (1990) Interdépendance des propriétés physiques des sols dans un modèle de contamination des eaux souterraines par des pesticides. Mémoire de maîtrise, INRS-Eau, Université du Québec, MD-250, 115 p.
- JOHNEN, B.G. et E.A. DREW (1977) Ecological effects of pesticides on soil microorganisms. Soil Sci. 123: 319-324.
- KHAFIF, T., GOETZ, N., COSTE, C.M. et J. BASTIDE (1983) Stérilisation thermique des sols et dégradation des herbicides. Soil Biol. Biochem. 15: 205-209.
- KALE, S.P. et K. RAGHU (1989) Effect of carbofuran and its degradation products on microbial numbers and respiration in soils. Chemosphere 18: 2345-2351.
- KAUFMAN, D.D. et P.C. KEARNEY (1970) Microbial degradation of s-triazine herbicides. Residue Rev. 32: 235-265.
- KEARNEY, P.C. et T. KELLOGG (1985) Microbial adaptation to pesticides. Pure Appl. Chem. 57: 389-403.

KLECKA, G.M. (1985) Biodegradation. Environ. Exposure Chem. 1: 128-155.

- LAFRANCE, P., SALVANO, E. et J.P. VILLENEUVE (1991) Effet de l'herbicide atrazine sur la respiration et l'ammonification de l'azote organique dans un sol agricole au cours d'une incubation. Can. J. Soil Sci. (sous presse).
- LONG, E.C. (1976) Liquid scintillation counting: theory and techniques. Sci. Instruments Div., Technical. Report 915-NUC-76-7T P/N 566671, California, 58 p.
- LYMAN, W.J., REEHL, W.F. et D.H. ROSENBLATT (1982) Handbook of chemical property estimation methods. Environmental Behavior of Organic Compounds. McGraw-Hill, New York, p.4.

- MASSE, L., PRASHER, S.O. et S.U. KHAN (1989) Leaching of atrazine and its metabolits in soil and groundwater. Paper presented before the National Hydrology Research Institute symposium: "Ground Water Contamination", June 14-15, Saskatoon, Canada.
- MERCK INDEX (1983). 10<sup>th</sup>ed., M. Winfholz, ed, Merck & Co., Inc., Rathway, NJ, pp.125.
- MINISTERE DE L'ENVIRONNEMENT DU QUÉBEC (1988) L'environnement au Québec, un premier bilan. 276 p.
- MOORMAN, T.B. et S.S. HARPER (1989) Transformation and mineralization of metribuzin in surface and subsurface horizons of a Mississippi delta soil. J. Environ. Qual. 18: 302-306.
- NEAME, K.D. et C.A. HOMEWOOD (1974) Liquid scintillation counting. Catalog no. 74-11613, London, 180 p.
- NEILSON, J.W. et I.L. PEPPER (1990) Soil respiration as an index of soil aeration. Soil Sci. Soc. Am. J. 54: 428-432.
- NICOLARDOT, B. (1988) Évolution du niveau de biomasse microbienne du sol au cours d'une incubation de longue durée: relations avec la minéralisation du carbone et de l'azote organique. Rev. Ecol. Biol. Sol 25: 287-304.
- PARKINSON, D., GRAY, T.R. et S.T. WILLIAMS (1972) Methods for studying the ecology of soil micro-organisms. Int. Biol. Prog. Handbook No.19, Blackwell Sci. Pub. Lippincott, Ed., Philadelphia.
- RACKE, D.K. et J.R. COATS (1988) Enhanced degradation and the comparative fate of carbamate insecticides in soil. J. Agric. Food Chem. 36: 1067-1072.
- RAMAN, S., KRISHNA, M. et P.S.C. RAO (1988) Adsorption-desorption of atrazine on four soils of Hyderabad. Water, Air and Soil Pollut. 40: 177-184.

- RAO, P.S.C. et J.M. DAVIDSON (1982) Retention and transformation of selected pesticides and phosphorus in soil-water systems: a critical review. Report US-EPA/600-3-82-060, May 1982, 321 p.
- SMITH, J.L., McNEAL, B.L., CHENG, H.H. et G.S. CAMPBELL (1986) Calculation of microbial maintenance rates and net nitrogen mineralization in soil at steadystate. Soil Sci. Soc. Am. J. 50: 332-338.
- SPARK, D.L. (1989) Kinetics of soil chemical processes. Academic Press, Inc. New York, pp. 128-145.
- SPARLING, G.P. (1981) Microcalorimetry and other methods to assess biomass and activity in soil. Soil Biol. Biochem. 13: 93-98.
- STANDFORD, G. et S.J. SMITH (1972) Nitrogen mineralization potentials of soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 36: 465-472.
- TORSTENSSON, N.T.L. (1987) Microbial decomposition of herbicides in soil. Prog. Pestic. Biochem. Toxicol. 6: 249-270.
- TORSTENSSON, L. et J. STENSTROM (1986) "Basic" respiration rate as a tool for prediction of pesticide persistence in soil. Toxicity Assessment: An International Quaterly 1: 57-72.
- VILLENEUVE, J.P., BANTON, O. et P. LAFRANCE (1989) A probabilistic approach for the groundwater vulnerability to contamination by pesticides: the Vulpest model. Ecological Modeling. 50: 1-12.
- VILLENEUVE, J.P, BANTON, O. et P. LAFRANCE (1987) Développement d'un nouvel outil simple et adaptable pour l'évaluation de la vulnérabilité des eaux souterraines à la contamination par les pesticides. Université du Québec, INRS-Eau, rapport de synthèse no 233a, 56 p.
- WAGENET, R.J. et P.S.C. RAO (1990) Modeling pesticide fate in soils. In H.H. Cheng (ed.) Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts, and Modeling. Soil Sci. Soc. of Ame. Book Series, No.2.

- WEED SCIENCE SOCIETY OF AMERICA (1983) Herbicide Handbook. 5th edition. Weed Science Society of America, Champaign, Illinois.
- WEHTJE, G.R., SPALDING, R.F., BURNSIDE, O.C. LOWRY, S.R. and J.R.C. LEAVITT (1983) Biological significance and fate of atrazine under aquifer conditions. Weed Sci. 31: 610-618.

ANNEXE A MATÉRIEL ET MÉTHODES

# ANNEXE A. MATÉRIEL ET MÉTHODES

# A.1 DESCRIPTION DE LA PARCELLE EXPÉRIMENTALE

L'étude se divise en deux parties: l'une en laboratoire et l'autre sur le terrain. Les essais ont été réalisés sur une parcelle expérimentale de culture (52 m X 18 m) gérée par le ministère de l'Agriculture du Québec et située sur la ferme agronomique de l'Université Laval à St-Augustin-de-Desmaures (25 km à l'ouest de Québec). Le sol pour les expériences en laboratoire provient aussi de cet endroit. Ce sol est du groupe podzol humo-ferrique orthique et régosol orthique et correspond à un loam sableux fin à graveleux. Les principales caractéristiques du sol sont indiquées au Tableau B.1. La parcelle échantillonnée est cultivée depuis 1987 pour le maïs sucré: elle a été fertilisée le 28 mai 1990 au moment des semailles avec une dose d'engrais 8-16-8 (N-P-K) de 567 kg ha<sup>-1</sup>. A la même date, le fonofos (dyfonate 10G), un insecticide organo-phosphororé, est appliqué à un taux de 1 kg ha<sup>-1</sup> de matière active (m.a.). L'atrazine (chloro-2 éthylamino-4 ispropylamino-6 s-triazine), un herbicide systémique du groupe des s-triazines, a été pulvérisée sur le site sous forme de poudre mouillable à un taux de 1.8 kg ha<sup>-1</sup> m.a. (2 kg ha<sup>-1</sup> formulation commerciale AATREX NINE-O, 90%, Ciba-Geigy) le 6 juin 1990.

### A.2 DESCRIPTION DES ESSAIS

### A.2.1 SUR LE TERRAIN

L'échantillonnage était fait à la tarière, en 15 points (0-10 cm) répartis sur deux transects parallèles distancés de 1.5 m. Aux Figures A.1 et A.2, on retrouve un schéma de la parcelle expérimentale de St-Augustin ainsi que la localisation des échantillonnages. Une campagne a été réalisée la journée même de l'épandage d'atrazine (6 juin 1990) et les dix autres campagnes à différents intervalles de temps (jusqu'à 72 jours après l'épandage). A chaque campagne, chaque échantillon de sol est débarassé de tout débris et tamisé à 2 mm. Des quantités de sol sont immédiatement prélevées pour la détermination d'un paramètre biologique, soit le

taux d'ammonification de l'arginine, ainsi que pour le dosage de l'atrazine résiduel (sur 5 points seulement). Pour le dosage de l'atrazine, l'échantillon de sol est séché à la température de la pièce sous la hotte puis congelé à -40°C jusqu'au moment de l'extraction. Sur ces échantillons, nous déterminons aussi les paramètres physicochimiques: le pH, le contenu en eau, en carbone total et en azote total.





### A.2.2 EN LABORATOIRE

L'étude en laboratoire se divise en trois parties à l'intérieur desquelles un seul paramètre varie: la profondeur du sol (0 à 25 cm), la concentration en glucose ajouté au le sol de surface (0 à 100 mg kg<sup>-1</sup>) et la concentration en atrazine ajoutée

au sol de surface (0 à 54 mg kg<sup>-1</sup>). Chaque échantillon est débarassé de tout débris et tamisé à 2 mm, puis laissé à l'obscurité à la température de la pièce pendant 21 jours, afin de revenir à un état d'équilibre microbiologique. Le contenu en eau est, durant cette période, ajusté de façon à le conserver aux environs de 20%.



Figure A.2 Schéma d'échantillonnage pour les prélèvements de sol: a) Profondeur du sol b) Suivi sur le terrain

A.2.2.1 Échantillonnage du sol

### A.2.2.1.1 Profondeur du sol

Les échantillons de sol (2 kg par profondeur) sont prélevés avant l'épandage d'atrazine et de fonofos, fait pour ce dernier le 25 mai 1990, sur le terrain à cinq profondeurs différentes: 0-5 cm, 5-10 cm, 10-15 cm, 15-20 cm et 20-25 cm. Le schéma d'échantillonnage est présenté à la Figure A.2 et sa localisation sur la parcelle expérimentale est précisée à la Figure A.1.

### A.2.2.1.2 Concentration en glucose

Le sol provient d'un échantillonnage, fait le 28 mai 1990, à la tarière en 48 points (0-10 cm de profondeur) sur le terrain, le long de 5 transects parallèles séparés de 1.5 m, ceci après l'épandage de fonofos mais avant celui de l'atrazine. A la Figure A.1, on retrouve le schéma illustrant la localisation des points d'échantillonnage sur la parcelle expérimentale. On conserve environ 250 g de sol de chaque point de prélèvement que l'on mélange avec tous les autres échantillons et on homogénéise le tout. Ce sol composé a subi le même traitement que décrit ci-haut pour l'incubation en laboratoire.

### A.2.2.1.3 Concentration en atrazine

Le sol pour cette partie provient d'un échantillonnage à la tarière en 12 points (0-10 cm), fait le 28 août 1990, le long de 2 transects parallèles séparés de 1 m. A la Figure A.1, on retrouve la localisation des points de prélèvement. On prélève 1 kg de chacun des échantillons que l'on mélange avec tous les autres échantillons pour en former un sol composé. Ce sol a subi le même traitement que décrit ci-haut pour l'incubation en laboratoire.

### A.2.2.2 Produits

L'herbicide atrazine (chloro-2 éthylamino-4 ispropylamino-6 s-triazine) utilisé pour l'application au sol des différents essais provient de la compagnie Chem. Service, Pennsylvanie, et est pur à 99%. On le retrouve sous forme cristalline blanche avec une masse molaire de 215.68 g mol<sup>-1</sup> et un point de fusion de 171-174°C (Merck index, 1983). C'est une base très faible (pK<sub>a</sub> = 1.68) et peu soluble (35 mg L<sup>-1</sup> à pH = 7) (Borggaard et Streibig, 1988). L'atrazine marqué au carbone-14 uniformément sur l'hétérocycle azoté provient de la compagnie Sigma, Missouri, et a une pureté de 98%: son activité spécifique est de 4.5  $\mu$ Ci/ $\mu$ mole. Le fonofos (O-ethyl s-phenyl ethyl phosphorodithioate), de masse molaire 246.33 g mol<sup>-1</sup>, est pur à 98% et provient de la compagnie Pestanal.

Le d-glucose utilisé à l'intérieur des essais d'incubation provient de la compagnie BDH. L'arginine-L sous forme basique, provient de la compagnie Sigma. Le solvant utilisé pour l'extraction de l'atrazine des sols est l'acétate d'éthyle de formulation pesticide (Non UV) de chez la compagnie Caledon Laboratories. La propazine (2 chloro-4, 6-bis (isopropylamino)-s-triazine: masse molaire de 230.09 g mol<sup>-1</sup>) est utilisée pour l'ajout dosé, aux fins de la détermination du rendement des extractions, car elle a une structure se rapprochant de celle de l'atrazine. Elle est pure à 98% et provient de la compagnie Supelco. Pour le dosage en chromatographie en phase gazeuse, les standard d'atrazine et de propazine utilisés proviennent de la compagnie Supelco et sont respectivement purs à 99% et à 98%. Pour les standard de dééthylatrazine et de fonofos, ils sont de la compagnie Pestanal et leur pureté est respectivement de 97% et de 98%. Les structures chimiques des différents composés étudiés sont illustrés à la Figure A.3.





Structures chimiques des différents pesticides étudiés: a) Atrazine b) Fonofos

- c) Propazine
- d) Dééthylatrazine

A.2.2.3 Préparation des essais

En utilisant différents types d'essais, nous désirons déterminer l'effet des différents paramètres (profondeur du sol, glucose, atrazine) sur la cinétique de dégradation de

l'atrazine et sur l'activité biologique du sol. Pour le premier essai, c'est la profondeur du sol qui est le paramètre variable; pour le deuxième, il s'agit de la concentration en glucose ajoutée; et pour le dernier essai, il s'agit de la concentration en atrazine appliquée. On retrouve au Tableau 3.1, la description des différents essais d'incubation. Les conditions d'incubation pour toute la durée des essais sont les mêmes: à  $21^{\circ}$ C  $\pm$   $2^{\circ}$ C et à la demi-obscurité. Pour système étudié, les essais d'incubation sont en duplicata. Les sols (1 kg) sont incubés en bocaux de 5 L fermés hermétiquement. Les prélèvements (environ 15 g) sont effectués à l'aide d'une spatule, toujours en prenant bien soin d'homogéniser le sol avant le prélèvement.

### A.2.2.3.1 Profondeur du sol et concentration en glucose

Pour un échantillon de chacun des essais en duplicata, la solution d'atrazine utilisée est composée d'un mélange d'atrazine radioactif (25  $\mu$ Ci par essai) et non-radioactif. Ainsi pour ces essais, le sol contient au départ 18.8 mg kg<sup>-1</sup> d'atrazine froid et 1.2 mg kg<sup>-1</sup> d'atrazine radioactif, soit un total de 20 mg kg<sup>-1</sup>. La concentration d'atrazine appliquée correspond au taux d'application agricole (2 kg ha<sup>-1</sup> formulation commerciale). Le deuxième échantillon de chacun des essais en duplicata contient 20 mg kg<sup>-1</sup> d'atrazine non-radioactif. L'atrazine non-radioactif est appliqué sous forme de suspension dans l'eau déminéralisée (pulvérisation), tandis que dans le cas de l'atrazine radioactif dissous dans le méthanol, l'application est faite goutte à goutte. Les différentes solutions sont appliquées à la surface du sol de façon uniforme, puis les sols sont bien homogénéisés à l'aide d'une spatule. Pour ajuster le contenu en eau du sol avant le début des essais (voisin de 15%) pour calculer le volume d'eau nécessaire pour combler la différence. C'est ce volume d'eau qui est utilisé pour faire les différentes solutions à ajouter pour chaque type d'essai.

Dans le cas de la profondeur du sol, nous ajoutons l'atrazine (total: 20 mg kg<sup>-1</sup>), du glucose (5 mg kg<sup>-1</sup>) et du fonofos (6.25 mg kg<sup>-1</sup>). Pour le fonofos, la concentration appliquée au sol sous forme de suspension dans l'eau correspond au taux d'application agricole (1 kg ha<sup>-1</sup>). Pour la concentration en glucose, seulement l'atrazine (20 mg kg<sup>-1</sup>) et différentes concentrations de glucose (0, 10, 20, 50 et 100 mg kg<sup>-1</sup>) sont ajoutées au sol.

# A.2.2.3.2 Concentration en atrazine

Pour cette expérience, différentes concentrations d'atrazine sont appliquées: 0, 3.8, 12.7, 23, 27 et 54 mg kg<sup>-1</sup>. La solution d'atrazine utilisée provient d'un mélange nonradioactif/radioactif, contenant 5% de la concentration finale en atrazine radioactif. Les concentrations des solutions-mères sont de 25  $\mu$ Ci/mL de méthanol pour la solution radioactive, et de 10 mg/mL de méthanol pour la solution d'atrazine nonradioactif. Des volumes de 0, 0.36, 1.22, 2.6, 2.7 et 5.2 mL d'atrazine non-radioactif et de 0, 0.17, 0.417, 0.813, 1.25 et 1.67 mL d'atrazine radioactif sont appliqués par gouttes uniformément réparties à la surface du sol. On doit attendre que le solvant se soit évaporé avant de continuer la préparation des essais (environ 5 minutes). Le contenu en eau (à l'origine de 16%) est ajusté aux environs de 20% et c'est le volume d'eau calculé à ajouter que l'on utilise pour préparer la solution de glucose qui est ajoutée au sol à une concentration de 5 mg kg<sup>-1</sup>. Le sol est ensuite bien homogénéisé à l'aide d'une spatule et incubé.

# A.3 DESCRIPTION DES ANALYSES

Les analyses sont faites à différents intervalles de temps. Pour les cinq premières semaines, elles sont faites à chaque semaine; pour les six semaines suivantes, elles sont faites aux deux semaines; pour les sept dernières semaines, elles sont faites aux trois semaines.

# A.3.1 PARAMETRES BIOLOGIQUES

A.3.1.1 Respirométrie

# A.3.1.1.1 Détermination du CO<sub>2</sub> dégagé

La mesure du  $CO_2$  total dégagé est réalisée selon la méthode proposée par Anderson (1982). La solution utilisée pour capter le  $CO_2$  est placé dans un contenant de plastique de 50 mL qui est déposé sur un trépied de plastique à la surface du sol. Le  $CO_2$  dégagé est piégé dans 20 mL NaOH 1.0 N et dosé par titrage avec une solution de HCl 1.0 N en présence de phénolphthaléine (5 gouttes), suite à la précipitation des carbonates par un excès de  $BaCl_2 3 N$  (environ 15 gouttes). Un volume de 5 mL est prélevé avant chaque titrage pour le comptage de la radioactivité (présence de  ${}^{14}CO_2$  provenant de la dégradation ultime de l'atrazine radioactif). Les pièges à soude sont renouvelés à chaque dosage de  $CO_2$ , qui correspond à un prélèvement de sol, soit après 1, 2 ou 3 semaines d'incubation.

Un sol contrôle (stérilisé) est utilisé pour tenir compte du CO<sub>2</sub> déjà présent dans l'atmosphère des bocaux d'incubation: cette quantité de CO<sub>2</sub> sera soustraite de celles obtenues après les périodes d'incubation. Les bocaux servant aux sols contrôles sont aussi stérilisés à l'aide de méthanol et de la flamme avant l'ajout du sol stérile, car ce dernier est autoclavé dans un contenant différent de celui servant à l'incubation des sols et plus résistant aux hautes températures. Nous avons employé 2 méthodes de stérilisation des sols: la première consistant à stériliser à l'autoclave (121°C) pendant 15 minutes: ce sol a été utilisé pour les variables profondeur du sol et celle de la concentration en glucose. Pour la seconde méthode, la température de stérilisation est la même: la différence se situe au niveau du temps de stérilisation, 1 heure par jour pendant 3 jours consécutifs (Parkinson et al., 1972). Nous avons utilisé la seconde méthode pour vérifier si la première était suffisante pour stériliser les sols contrôles. La stérilisation par autoclavage 3 fois est considérée en général comme une méthode efficace (Khafif et al., 1983). Au Tableau B.14, en annexe, on retrouve les volumes de HCl nécessaires pour la détermination de la quantité de CO2 dégagé par les sols contrôles (stériles), selon les deux méthodes de stérilisation. En comparant les volumes de HCl, on peut affirmer que les deux techniques de stérilisation donnent les mêmes résultats, moins de 2% de différence entre elles. Toutefois, une confirmation de la stérilité des sols n'a pas été réalisée par des cultures microbiologiques.

L'équation utilisée pour le calcul de la quantité de CO<sub>2</sub> dégagé est:

Milligrammes de  $CO_2$  (mg) = (B - V)NE

B: volume (mL) de HCl nécessaire pour titrer les contrôles.
V: volume (mL) de HCl nécessaire pour titrer les essais.
N: normalité de HCl.
E: masse équivalente pour le CO<sub>2</sub> (E=22).

### A.3.1.1.2 Détermination du <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> dégagé

Le comptage de la radioactivité (14CO2) présente dans les solutions alcalines est effectué de deux façons. Dans les deux cas, l'ajout obligatoire d'un cocktail à scintillation (Aquasol II, New England Nuclear) pour effectuer le dosage a pour effet d'abaisser le pH des échantillons. Cette acidification du milieu entraîne la protonation des carbonates (14CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) et des bicarbonates (H<sup>14</sup>CO<sub>3</sub><sup>-</sup>) en acide carbonique (H<sub>2</sub><sup>14</sup>CO<sub>3</sub>). Afin de limiter le dégazage possible du <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> (aq) (perte vers l'atmosphère), on a recours à l'éthanolamine (Horrocks, 1974). Dans le cas de la profondeur du sol et de la concentration en glucose, on ajoute à chaque échantillon prélévé (5 mL) un certain volume d'éthanolamine (0.35 mL) pour s'assurer qu'il n'y aura pas de volatilisation du CO2. Le volume d'éthanolamine nécessaire est calculé en utilisant le rapport de 2 moles d'éthanolamine pour 1 mole de CO2, la quantité totale de CO<sub>2</sub> présente dans l'échantillon étant au préalable déterminée par le titrage (voir paragraphe précédent). On ajoute ensuite 5 mL d'Aquasol II (NEN, Dupont) à l'échantillon et on agite le tout. L'échantillon se trouve ainsi entre la phase gel et la phase émulsion, soit d'apparence laiteuse. On passe ensuite l'échantillon au compteur à scintillation liquide LKB RackBeta (modèle 2020). Des comptages à répétition au cours du temps ont été effectués pour vérifier le dégazage du <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> de différents échantillons. A la Figure B.9, on peut voir les variations dans le comptage de la radioactivité (DPM) observées au cours du temps (23 répétitions) pour 5 échantillons. Comme on peut le constater, il y a peu de variation au cours du temps, ainsi le dégazage du CO<sub>2</sub> est considéré comme étant inexistant. Cette affirmation confirme l'efficacité de l'ajout d'éthanolamine.

Dans le cas de la concentration en atrazine, on ajoute à l'échantillon (5 mL) un volume de 0.7 mL d'éthanolamine calculé tel que décrit plus haut. On neutralise l'échantillon à l'aide d'une solution de HCI 1.0 N, ceci en présence de phénolphthaléine (3 gouttes), la solution résultante est de couleur rose. On prélève ensuite 1 mL de la solution résultante auquel on ajoute 9 mL d'Aquasol II et on agite le tout. La solution résultante est en phase émulsion. L'échantillon est ensuite passé au compteur à scintillation liquide.

# A.3.1.2 Taux d'ammonification de l'arginine

Le taux d'ammonification de l'arginine est déterminé sur des échantillons de sol prélevés au même moment que le dosage du CO<sub>2</sub>, selon la méthode de Alef et Kleiner (1986) ainsi que Alef et al. (1988). Pour chacun des essais, on effectue deux prélèvements de 2 g de sol chacun, que l'on place dans des tubes à centrifuger en plastique de 50 mL: ces tubes sont fermés puis mis à l'étuve à 30° C pendant 1 h. Après incubation, un volume de 0.5 mL d'arginine-L sous forme basique à 2 g L<sup>-1</sup> (pH = 10) est ajouté de façon uniforme à chaque échantillon. Un premier échantillon (témoin, t=0) est immédiatement congelé à -20°C pour arrêter la réaction d'ammonification, alors que l'autre échantillon est congelé après 3 heures de réaction à la température de la pièce. Après décongélation du sol (environ 15 minutes), on ajoute 8 mL d'une solution KCI 2 N (libre d'ammonium) puis on agite mécaniquement pendant 15 minutes à l'aide d'un agitateur à bras oscillant (Burrell, modèle 75). Les échantillons sont ensuite centrifugés à 10 000 RPM / 15 min. On prélève, à l'aide d'une pipette automatique de 5 mL le surnageant qui est déposé dans un contenant de plastique fermant hermétiquement. Pour conserver le surnageant en vue du dosage de l'ammonium (NH4+), on acidifie l'échantillon avec  $H_2SO_4$  (concentration finale de 2% v/v) et on le conserve au réfrigérateur à 4°C. La concentration en NH4<sup>+</sup> est déterminée par colorimétrie à l'aide d'un auto-analyseur Technicon (modèle AA-II). La concentration en NH4<sup>+</sup> libérée d'un échantillon (µg NH<sub>4</sub>-N mL<sup>-1</sup>) est obtenue en soustrayant la valeur du témoin de celle de l'échantillon ayant réagi durant 3 heures. L'équation utilisée pour le calcul du taux d'ammonification de l'arginine est:

> $\mu$ g NH<sub>4</sub>-N P<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> =  $\mu$ g <u>NH<sub>4</sub>-N</u> <u>mL<sup>-1</sup> x 5</u> t x P

t: temps de réaction en heures P: poids sec d'un gramme de sol humide

# A.3.2 PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES

## A.3.2.1 Contenu en eau du sol

On pèse dans un petit contenant en aluminium une quantité de sol (voisine de 10 g de sol tamisé à 2 mm) que l'on fait sécher à l'étuve à 105°C / 16 h. On laisse

refroidir le sol à la température de la pièce et l'on pèse à nouveau. L'équation pour le calcul du pourcentage en eau est:

%Eau = <u>Sol humide (g) - Sol sec (g)</u> X 100 Sol sec (g)

A.3.2.2 pH du sol

On pèse 10 grammes de sol sec tamisé à 2 mm, auquel on ajoute 10 mL d'eau déminéralisée. On laisse l'eau et le sol en contact pendant 30 min tout en agitant de 5 à 6 fois. On mesure ensuite le pH à l'aide d'un pH-mètre Fisher Accumet (modèle 805 MP) avec une électrode de  $\Omega$  Metrohm AG (9100 Herisau).

### A.3.2.3 Azote total et carbone total

Le sol utilisé pour ces dosages, déjà tamisé à 2 mm, est broyé en fine poudre à l'aide d'un mortier en agate. On pèse précisément entre 2 et 5 mg de sol. Le dosage est effectué à l'aide d'un appareil N/C/S Analyzer (NA 1500) Carlo Erba Instrument.

A.3.2.4 Extraction et dosage des pesticides

A.3.2.4.1 Extraction

Lors des divers prélèvements (sols en incubation au laboratoire ou sur le terrain), environ 15 g de sol est séché puis conservé au congélateur (-20°C) jusqu'au moment de l'extraction. Après décongélation, on pèse 7 g de sol sec dans des bouteilles de type Sovirel de 50 mL. On ajoute ensuite 100  $\mu$ L de propazine (200 mg L<sup>-1</sup> dans le cas de la concentration en atrazine et 20 mg L<sup>-1</sup> pour les autres cas), un herbicide s-triazine de structure voisine de celle de l'atrazine, qui nous sert de standard interne (ajout dosé): ceci permettra d'évaluer le rendement de récupération de la méthode d'extraction. On attend 5 min pour que le solvant (acétate d'éthyle) contenant la propazine s'évapore. On ajoute par la suite le solvant d'extraction: 14 mL d'acétate d'éthyle. On agite mécaniquement à l'aide d'un agitateur à bras oscillant pendant 30 min. On filtre le surnageant à l'aide d'une seringue filtrante (Autovials Syringeless Filters, nylon, 0.45  $\mu$ m). On conserve les filtrats au congélateur à -40°C jusqu'au moment du dosage. Deux type de dosage sont réalisés: 1) dosage de la somme des résidus radioactifs de l'atrazine par comptage à scintillation liquide: dans ce cas, les filtrats sont conservés en bouteilles de verre de 12 mL munies de bouchon en Teflon; 2) dosage de l'atrazine, dééthylatrazine, fonofos et propazine par chromatographie en phase gazeuse: dans ce cas, les filtrats sont conservés directement dans les vials qui seront utilisés pour l'injection dans l'appareil. On note la hauteur de solvant sur les bouteilles pour vérifier s'il n'y aurait pas évaporation du solvant durant l'entreposage. Cette dernière, après vérification, est considérée comme négligeable.

### A.3.2.4.2 Dosage des pesticides

Les analyses en chromatographie en phase gazeuse sont effectuées à l'aide d'un appareil Varian modèle 3400 équipé de 2 détecteurs à billes de céramique spécifiques à l'azote et au phosphore (Thermionic Specific Detector). Deux types de colonnes sont utilisées: l'une pour l'analyse (DB5, 30 m x 0.25 mm I.D. Film 0.25  $\mu$ m) et l'autre pour la confirmation (DB1701, 30 m x 0.25 mm I.D. Film 0.25  $\mu$ m), les deux colonnes provenant de J & W Scientific. Les débits des gaz utilisés sont 30 mL min<sup>-1</sup> pour l'hélium, 4.5 mL min<sup>-1</sup> pour l'hydrogène et 175 mL min<sup>-1</sup> pour l'air. La température des colonnes est de 150 °C, celle de l'injecteur de 150°C, et celle du détecteur de 290°C.

### A.3.2.4.3 Pourcentage de récupération des pesticides

Pour vérifier le pourcentage de récupération des pesticides à l'étude, nous avons dû effectuer des extractions supplémentaires. Ces vérifications du pourcentage de récupération sont divisées en cinq parties: atrazine, dééthylatrazine, fonofos, propazine et un mélange de ces 4 pesticides. Chacun des essais est fait pour trois concentrations différentes (faible, moyenne et grande). Au tableau B.15, on retrouve la description et les résultats de ces essais d'extraction. Nous avons aussi fait des extractions de témoin (sol n'ayant pas reçu d'application de pesticides). Les dosages des témoins (sol n'ayant pas d'application de pesticides) sont effectués pour déterminer la quantité de pesticides présente avant l'ajout dosé et l'extraction. Chacun de ces essais est fait en triplicata, ce qui fait au total 48 extractions. Pour ajouter le pesticide au sol, on utilise une solution-mère et seul le volume de l'ajout

dosé varie pour chacun des essais. Après l'ajout du pesticide au sol, nous attendons environ 15 minutes pour permettre au solvant de s'évaporer. La méthode d'extraction et de dosage sont les mêmes que celles décrites aux paragraphes A.3.2.4.1 et A.3.2.4.2. Nous avons obtenu comme concentrations résiduelles: 0.22 mg kg<sup>-1</sup> d'atrazine, 0.15 mg kg<sup>-1</sup> de dééthylatrazine, 0.08 mg kg<sup>-1</sup> de propazine et 0.05 mg kg<sup>-1</sup> de fonofos. Les moyennes des pourcentages de récupération sont de 100% pour l'atrazine, le dééthylatrazine et le fononos et de 91% pour la propazine.

# A.3.2.5 Comptage des résidus d'atrazine radioactifs

Dans le cas du dosage des résidus radioactifs de l'atrazine, on ajoute 9 mL d'Aquasol II (NEN, Dupont) à 1 mL d'extrait: l'échantillon est alors en phase émulsion et est dosé par comptage à scintillation liquide LKB RackBeta (modèle 2020).

# A.3.3 COMPTAGE DE LA RADIOACTIVITÉ DES DIFFÉRENTS ESSAIS

Le compteur à scintillation mesure les particules  $\beta^{-}$  (électrons nucléaires) émises des composés radioactifs. L'émission  $\beta^{-}$  est accompagnée d'une ionisation ou excitation des molécules contenues dans le liquide à scintillation. Le nombre de photons (intensité lumineuse) émis par le liquide à scintillation est proportionnel à l'énergie des particules  $\beta^{-}$  (Long , 1976). Le nombre de coups enregistré par le compteur à scintillation est toujours plus faible que le nombre de particules  $\beta^{-}$  émises par l'échantillon, c'est ce que l'on appelle l'efficacité de comptage. L'efficacité varie énormément en fonction de l'isotope à l'étude: pour le carbone-14, le pourcentage d'efficacité est habituellement entre 70% et 95%. Le "quench" est le pouvoir que possède une solution de réduire l'énrgie lumineuse émise par le passage des particules  $\beta^{-}$ , lors de sa transmission vers le photomultiplicateur du compteur à scintillation (Neame et Homewood, 1974). On utilise alors un standard interne pour déterminer l'efficacité du comptage en l'ajoutant à l'intérieur du vial contenant l'échantillon (méthode directe). Le rapport ESR (External Standard Ratio) est un indicateur du "quench".

#### A.3.3.1 Courbe de correction pour le "quench"

Les lectures de radioactivité obtenues (CPM) ont été corrigées pour chaque échantillon afin de tenir compte des effets dûs au "quench". Nous avons déterminé le pourcentage d'efficacité de lecture qui nous sert de facteur de correction pour la transformation des CPM lus en DPM. La courbe de correction pour le "quench" est établie de la façon suivante: on choisit différents échantillons qui, après un premier comptage, correspondent aux différents rapports ESR observés: les deux plus faibles, deux moyens et les deux plus élévés. A ces échantillons, nous ajoutons des quantités connues (environ 0.02 g) d'hexadécane marqué au carbone-14 de la compagnie Amersham (activité spécifique:  $1.128 \times 10^6$  DPM/g à 20°C, 1  $\mu$ Ci = 2.2 x  $10^6$  DPM). C'est par la différence de lecture, c'est-à-dire avant et après l'ajout dosé en hexadécane et à partir de l'activité attendue de l'ajout dosé que l'on détermine le pourcentage d'efficacité de lecture et ainsi par la suite le nombre de DPM des échantillons analysés.

#### %Efficacité = CPM/DPM x 100

#### A.3.3.1.1 Courbe de correction pour essais de respirométrie

Pour l'ensemble des essais de respirométrie, nous avons obtenu deux types de courbe de "quench": l'une pour la profondeur du sol et la concentration en glucose, et l'autre pour la concentration en atrazine. Dans le premier cas, nous avons obtenu une droite comme courbe de correction (voir Figure B.10). A l'aide d'une régression linéaire, nous avons établi une équation qui nous permet de corriger les résultats de comptage obtenus. Cette équation est: % Efficacité = 323.13 x Ratio - 159.33. Dans le cas de la concentration en atrazine, les pourcentages d'efficacité de lecture variaient entre 86.11% et 87.52% (voir Figure B.11). C'est pourquoi nous avons utilisé la moyenne (86.99%) pour calculer les DPM résultants. Pour la première courbe de "quench" (profondeur du sol et concentration en glucose), le rapport ESR varie de 0.64 à 0.78 et pour la seconde courbe (concentration en atrazine) de 0.93 à 1.00. On peut expliquer ces deux domaines différents de valeurs de ESR par le fait que les échantillons passés au compteur pour chacune des courbes sont de composition et d'apparence différentes (voir paragraphe A.3.1.1.2). Dans le premier cas, l'échantillon était composé de 5 mL de solution et de 5 mL d'Aquasol II (solution instable), tandis que pour l'autre, l'échantillon n'avait que 1 mL de solution pour 9 mL d'Aquasol II (solution claire).

A.3.3.1.2 Courbe de correction pour résidus radioactifs de l'atrazine

Comme pour la variable concentration en atrazine, les pourcentages d'efficacité de lecture pour le comptage des résidus radioactifs de l'atrazine variaient peu pour l'ensemble des ratios choisis (entre 89.78% et 96.95%), voir Figure B.12. La moyenne calculée (92.22%), nous a permis de calculer les DPM résultants pour ces essais.

A.3.3.2 Paramètres du programme de lecture de la radioactivité

Le programme utilisé pour effectuer le comptage de la radioactivité dans tous les essais est le même:

01 MODE 4 02 TIME 0600 03 COUNTS 50000 04 LCR 0000 05 BG1 0000 06 BG2 0000 07 CH1 050-165 08 CH2 050-120 09 CH3 110-145 10 CH4 145-184 11 STD TIME 030 12 PRINT 01,02,04,05,06,08,09 13 REP 01 14 EFF1% RATIO

Le temps de comptage est déterminé selon la précision désirée dans la lecture des échantillons. Le pourcentage d'erreur sur la lecture des CPM se calcule comme suit: % Erreur = (/CPM / CPM) X 100. Pour l'ensemble de nos lectures, nous avons choisi un temps de comptage de 600 sec. Avec ce temps, nous obtenons des pourcentages d'erreur aux environs de 5%.

### A.4 ESSAIS D'ADSORPTION DE L'ATRAZINE SUR LE SOL

Pour ce type d'essai, le sol utilisé est tamisé à 2 mm et stérilisé à 121°C pendant 15 minutes.

# A.4.1 CINÉTIQUE D'ADSOPTION

Pour ce type d'essai, la concentration en atrazine est constante, soit 0.5 mg L<sup>-1</sup> (C<sub>o</sub>) et la quantité de sol est de 5 g L<sup>-1</sup>. Le sol (500 mg) et la solution d'atrazine (100 mL) sont placés dans des flacons de verre de 250 mL avec un bouchon contenant du teflon. Tous les essais sont faits en duplicata. L'agitation est faite à l'aide d'un agitateur mécanique à la température de la pièce (21° ± 1°C). Les prélèvements sont effectués à différents intervalles de temps (0 à 300 minutes). Une fois le prélèvement effectué, on filtre la suspension sur une membrane 0.3  $\mu$ m de nitrate de cellulose. On dose par la suite le filtrat au spectrophotomètre Shimadzu UV 160 à une longeur d'onde de 222 nm: cette mesure nous donne la concentration résiduelle en atrazine contenue dans la solution (C<sub>r</sub>). Ainsi la concentration adsorbée C<sub>ad</sub> est obtenue par la différence (C<sub>o</sub>-C<sub>r</sub>). Cet essai de cinétique d'adsorption nous permet de déterminer le temps nécessaire pour l'obtention d'un équilibre.

### A.4.2 ISOTHERMES D'ADSORPTION

Ce type d'essai est semblable au précédent à l'exception de la concentration initiale en atrazine et du temps d'agitation. La concentration initiale en atrazine est le paramètre qui varie: de 0 à 2.0 mg L<sup>-1</sup> (0.2, 0.5, 1.0, 1.5 et 2.0 mg L<sup>-1</sup>). Le temps d'agitation est, pour sa part constant: c'est à l'aide des résultats obtenus par les cinétiques d'adsorption qu'il a été déterminé. Nous avons choisi d'agiter pendant 3 heures (temps de contact pour atteindre l'équilibre apparent). Tous les essais sont effectués en duplicata. Après la période d'agitation, les solutions sont filtrées sur une membrane 0.3  $\mu$ m. On dose par la suite le filtrat au spectrophotomètre Shimadzu UV 160 à une longeur d'onde de 222 nm, cette mesure nous donne la concentration résiduelle en atrazine contenue dans la solution. ANNEXE B

RÉSULTATS (Figures et tableaux)



Figure B.1 Variation au cours du temps du contenu en eau pour les échantillons du terrain



Figure B.2 Variation au cours du temps du contenu en azote total et en carbone total pour les échantillons du terrain



Figure B.3 Variation au cours du temps du pH pour les échantillons du terrain



Figure B.4 Variation au cours du temps du contenu en eau pour les trois essais. Les symboles utilisés se réfèrent à la profondeur du sol en (a), aux différentes concentrations en glucose en (b) et aux différentes concentrations en atrazine en (c).





Évolution au cours du temps du contenu en azote total pour les trois essais. Les symboles utilisés se réfèrent à la profondeur du sol en (a),

aux différentes concentrations en glucose en (b) et aux différentes concentrations en atrazine en (c).





Les symboles utilisés se réfèrent à la profondeur du sol en (a), aux différentes concentrations en glucose en (b) et aux différentes concentrations en atrazine en (c).









Les symboles utilisés se réfèrent à la profondeur du sol en (a), aux différentes concentrations en glucose en (b) et aux différentes concentrations en atrazine en (c).

96



Figure B.9 Courbe d'évolution des DPM pour la vérification du dégazage du  ${}^{14}CO_2$ 



Figure B.10 Courbe de correction pour le "quench" pour les variables profondeur du sol et concentration en glucose (dosage du <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>)



Figure B.11 Courbe de correction pour le "quench" pour la variable concentration en atrazine (dosage du <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>)



Figure B.12 Courbe de correction pour le "quench" (dosage des résidus d'atrazine radioactifs)

Tableau B.1	Principales caractéristiques du sol de St-Augustin
-------------	--

CARACTERISTIQUES PHYSIQUES* (Fraction < 2 mm)		CARACTERISTIQUES CHIMIQUES** (mg/g)		
% SABLE Ecart-type (n=25)	53.3 1.7	MATIERE ORGANIQUE	40	
% LIMON Ecart-type (n=25)	25.5 1.2	CARBONE	19	
% ARGILE Ecart-type (n=25)	21.6 1.7	AZOTE	2	

\* D'apres JOBIDON (1990) \*\* D'apres LAFRANCE et al. (1991)

# Tableau B.2Résumé des paramètres physico-chimiques pour les échantillons<br/>de sol du terrain

DATE	NOS	рН	%EAU	%CARBONE	%AZOTE
06/06/90	1	6.68	12.83		
	2	6.64	11.23		
	3	6.66	13.04		
	4	6.69	12.71	1,778	0.187
	5	6.58	12.37		
	6	6.62	14.81	2.074	0.221
	7	6.61	14.17		
	8	6.58	14.71	2 4 1 5	0.254
	9	6.75	13.18		0.204
	10	6.82	13.40		
	11	6.78	12.83		
	12	6.76	12.38	2 141	0.231
	13	6.76	10.60	£.171	0.201
	14	6.76	11.00	1 021	0.175
	15	6.55	12.90	1.001	0.175
09/06/90	1	6.62	14.49		
00/00/00	2	6.65	14.09		
		6.63	12.09		
		6.50	10.02	0.070	0.000
		6.50	13.35	2.210	0.229
		6.50	15.40	0.471	0.050
		6.00	15.50	2.4/1	0.253
	/	0.04	17.53		
	8	0.01	15.43	2.305	0.241
	9	6.70	14.67		
	10	6.75	15.33		
-	11	6.11	14.50		
	12	6.11	15.25	2.044	0.216
	13	6.55	14.02		
	14	6.80	14.70	1.906	0.198
	15	6.57	13.87		
12/06/90	1	6.14	18.45		
	2	6.21	18.96		
	3	6.11	18.89		
	4	6.18	19.60	2.243	0.221
	5	6.18	19.20		
	6	6.21	19.94	2.608	0.336
	7	6.23	18.84		
	8	6.18	17.32	2.198	0.252
	9	6.14	18.27		
	10	6.11	18.84		
	11	6.21	18.63		
	12	6.07	18.50	2.154	0.236
	13	6.28	18.63		
	14	6.26	18.63	2.057	0.209
	15	6.09	16.63		
15/06/90	1	6.17	19.48		
	2	6.21	16.61		
	3	6.17	18.89		
	4	6.14	17.51	2.035	0.206
	5	6.05	19.53		
	6	6.16	17.52	2.737	0,280
	7	6.12	18.63		0.200
	8	6,16	18.40	1.904	0.195
	9	6.52	18.69		0,100
	10	6.52	19.57		
	11	6.50	19 18		
	12	6.43	19 45	2 431	0.258
	13	6.52	17.15	£.TU I	0.200
	14	6.46	18.20	1 692	0 170
	15	6 25	17 10	1.003	0.176
	1 10	0.00	17.12		

Tableau B.2

DATE	NOS	рН	%EAU	%CARBONE	%AZOTE
19/06/90	1	6.11	19.17	+	
	2	6.16	17.34		
	3	6.23	18.27		
	4	6.18	19.07	1.642	0.164
	5	6.09	18.60		
	6	6.22	17.90	2 203	0.216
	7	6.25	19.60	2.200	0.210
	8	6.25	22.58	2 147	0.208
	ä	6.51	21.00	6	0.200
	10	6.44	18 15		
	11	6.56	21.03		
	12	6.30	21.05	1 001	0.002
	12	0.47	17.04	1.391	0.203
	13	0.40	10.00	0.007	0.004
	14	80.0	18.30	2.327	0.234
05/00/00	15	6.39	17.87		
25/06/90	1	6.45	20.42		
	2	6.51	19.50		
	3	6.51	20.82		
	4	6.49	20.30	1.725	0.176
	5	6.40	19.66		
	6	6.47	21.05	2.048	0.211
	7	6.49	20.61		
	8	6.58	21.24	2.090	0.211
	9	6.61	20.67		
	10	6.65	21.13		
	11	6.70	21.05		
	12	6.65	20.43	1.944	0.202
	13	6.63	19.88		
	14	6.65	19.36	1.821	0.188
	15	6.29	19.79		
28/06/90	1	6.36	18.75		
	2	6.42	18.62		
	3	6.38	20.58		
	4	6.28	18.96	1 857	0 192
	5	6.28	20.14	1.007	0.102
	6	6.35	19.63	2019	0.213
	7	6.35	20.25	2.013	0.213
	9	6.40	20.25	2.236	0.000
	0	6.56	20.27	2.200	0.232
	10	0.00	10.50		
	10	0.39	10.02		
		0.40	19.50	0.410	0.000
	12	0.41	19.40	2.410	0.222
	13	0.04	19.01	4 075	A 000
	14	6.39	18.90	1.9/5	0.200
00/07/04	15	6.09	1/./1		
06/07/90		6.15	16.80		
	2	6.12	16.47		
	3	6.10	17.09		
	4	6.18	17.20	2.216	0.227
	5	6.22	20.10		
	6	6.11	19.98	2.064	0.209
	7	6.21	19.35		
	8	6.20	19.41	2.389	0.240
	9	6.29	19.71		
	10	6.31	18.36		
	11	6.36	20.39		
	12	6.32	20.34	2.062	0.219
	13	6.33	15.04		
	14	6.30	16.42	1.930	0.206
	15	6.19	16.61		

101

# Tableau B.2 (suite)

DATE	NOS	pН	%EAU	%CARBONE	%AZOT
11/07/90	1	6.07	16.89		
	2	6.06	15.26		
	3	6.21	17.24		
	4	6.13	17.13	2016	0.404
	5	6.02	16.84	2.010	0.194
	6	6.16	17.51	2.050	0.000
	7	6.16	18.50	2.000	0.206
	8	6.17	18.45	2 177	0.004
	9	6.26	18.32	the fift	0.224
	10	6.22	18.46		
	11	6.42	18.79		
	12	6.33	16.00	2.441	0.051
	13	6.54	15.08		0.201
	14	6.41	14.80	1 793	0.101
	15	6.15	13.03		0.191
26/07/90	1	6.13	17.52		
	2	6.13	16.65		
	3	6.12	17.89		
	4	6.05	18.73	2 079	0.001
	5	6.11	18.06	2.010	0.201
	6	6.18	17.66	2 026	0.000
	7	6.27	19.12	2.020	0.203
	8	6.27	17.39	2 184	0.000
	9	6.39	19.39	2.104	0.223
	10	6.43	16.80		
	11	6.46	18.06		
	12	6.41	15.93	1.890	0.000
	13	6.41	18.11	1.000	0.200
	14	6.45	15.42	1.951	0.007
	15	5.99	14.30	1.001	0.207
17/08/90	1				
	2	6.03	18.60		
	3	6.06	19.68		
	4	6.08	19.46	1.483	0.159
	5	6.08	20.56		0.156
	6	5.91	19.01	1.834	0.192
	7	6.08	21.85		0.105
	8	6.03	18.70	2 115	0.000
	9	6.20	21.53		0.223
	10	5.94	20.04		
	11	6.24	20.33		
	12	5.82	17.59	1.825	0.101
	13	6.27	19.19	1.020	0.181
	14	6.22	17.56	1.972	0.015
	15	6.01	17.93	1016	0.215
# Tableau B.3Corrélations entre les taux de dégagement de CO2 au cours du<br/>temps et les différents paramètres à l'étude pour l'ensemble des<br/>essais

ESSAIS	NOMBRE DE JOURS	. r
	7	-0.8913
	14	-0.7050
	20	-0.8972
	27	0.7117
PROFONDEUR DU SOL	34	0.3319
	48	0.5301
	62	-0.6739
	83	-0.8853
	105	-0.7265
	133	-0.7334
	7	-0.1488
	14	0.1245
	20	-0.6130
CONCENTRATION	27	-0.8829
EN GLUCOSE	34	0.4099
	48	-0.5664
	62	-0.2312
	83	0.8655
	7	0.7141
	14	0.8802
	21	0.9483
CONCENTRATION	28	0.9508
EN ATRAZINE	35	0.9833
	49	0.9871
	63	0.9965
	77	0.9665
	98	0.8853

Tableau B.4 Corrélations entre le <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> dégagé au cours du temps (% de la quantité appliquée) et les différents paramètres à l'étude pour l'ensemble des essais

ESSAIS	NOMBRE DE JOURS	r
	20	-0.7563
	27	-0.4095
PROFONDEUR DU SOL	34	0.4687
	48	-0.8145
	62	-0.2140
	83	-0.4248
	105	-0.2208
	133	0.1096
	20	-0.6855
CONCENTRATION	27	0.3711
EN GLUCOSE	34	0.2315
	48	0.7473
	62	0.9209
	83	0.9087
	7	-0.2960
	14	0.7917
	21	0.3728
CONCENTRATION	28	-0.0628
EN ATRAZINE	35	-0.4424
	49	-0.8071
	63	-0.7956
	77	-0.9359
	98	-0.8016

#### Tableau B.5Corrélations entre les pourcentages d'azote total du sol au cours du<br/>temps et les différents paramètres à l'étude

ESSAIS	NOMBRE DE JOURS	r
_	0	-0.8054
_	7	-0.7174
	14	-0.9146
	20	-0.0247
	27	-0.0494
PROFONDEUR DU SOL	34	-0.1834
	48	0.9824
	62	-0.8175
	83	-0.6805
	105	-0.1845
	133	-0.6937
	0	0.2806
	7	-0.1851
	14	-0.0977
	20	0.3195
CONCENTRATION	27	-0.8419
EN GLUCOSE	34	-0.4478
	48	0.5701
	62	0.3485
	83	-0.474
	0	0.2889
Γ	7	0.3299
	14	-0.1458
	21	-0.2667
CONCENTRATION	28	-0.1757
EN ATRAZINE	35	0.6438
	49	0.4163
	63	0.4232
	77	0.7898
	98	-0.0909

# Tableau B.6Corrélations entre les pourcentages de carbone total du sol au<br/>cours du temps et les différents paramètres à l'étude

ESSAIS	NOMBRE	r
	DE JOURS	
	0	-0.8206
	7	-0.8109
	14	-0.9121
	20	-0.1804
	27	0.4488
PROFONDEUR DU SOL	34	0.0587
	48	0.0235
	62	-0.4798
	83	-0.8150
	105	-0.6075
	133	-0.5452
	0	0.1358
	7	-0.0138
	14	-0.4538
	20	0.3950
CONCENTRATION	27	-0.5273
EN GLUCOSE	34	-0.5908
	48	0.5570
	62	0.1214
	83	-0.2863
	0	0.3158
	7	0.3522
	14	0.1013
	21	0.2723
CONCENTRATION	28	-0.2781
EN ATRAZINE	35	0.7632
	49	0.4177
	63	0.3388
	77	0.7624
	98	-0.0007

## Tableau B.7Isothermes d'adsorption pour l'atrazine sur le sol agricole de St-<br/>Augustin

			ISOTHERME DE LANGMUIR		ISOTHERME DE FREUNDLICH	
No	Co	Cads	1/T	1/C	s	с
	(umol/mL)	(umol/g)	(g/umol)	(mL/umol)	(umol/g)	(umol/mL)
1	2.3299	0.1031	48.4786	0.4491	0.0206	2.2268
2	3.2994	0.1805	27.7020	0.3206	0.0361	3.1190
3	4.7441	0.3819	13.0908	0.2292	0.0764	4.3621
4	6.7987	0.2107	23.7270	0.1518	0.0421	6.588 <b>0</b>

#### Tableau B.8Corrélations entre les concentrations résiduelles en atrazine au<br/>cours du temps et les différents paramètres à l'étude

ESSAIS	NOMBRE DE JOURS	r
-	0	0.3498
-	7	-0.2978
-	13	0.2592
	20	-0.5360
	27	-0.1823
PROFONDEUR DU SOL	34	0.4241
	48	0.1001
	62	0.2866
	83	-0.3138
	105	-0.4842
	133	-0.0672
	0	0.7752
	7	-0.2175
	13	0.4823
	20	0.0896
CONCENTRATION	27	-0.2489
EN GLUCOSE	34	0.1318
	48	0.9670
	62	0.5155
	83	0.6614
	0	0.9697
	7	0.9777
	14	0.9825
	21	0.6184
CONCENTRATION	28	-0.2308
EN ATRAZINE	35	-0.4392
	49	0.1636
	63	0.6335
	77	-0.1545
	98	-0.0968

### Tableau B.9Variables du modèle de cinétique de dégradation du fonofos pour<br/>l'ensemble des essais

ESSAIS	PARAMETRES	Co	k	t1/2	r
_	0-5 cm	1.0887	0.0193	35.91	0.9149
	ECART-TYPE	0.0716	0.0027		
_	5-10 cm	0.5034	0.0146	47.47	0.7415
	ECART-TYPE	0.0497	0.0034		
PROFONDEUR DU SOL	10-15 cm	0.8671	0.0269	25.77	0.8463
	ECART-TYPE	0.0861	0.0054		
	15-20 cm	0.6647	0.0167	41.51	0.7604
	ECART-TYPE	0.0711	0.0040		
	20-25 cm	0.8460	0.0224	30.94	0.8667
	ECART-TYPE	0.0703	0.0039		
	0 mg/kg	0.2931	0.0057	121.60	0.3233
	ECART-TYPE	0.0329	0.0032		
	10 mg/kg	0.3401	0.0128	54.15	0.7130
	ECART-TYPE	0.0343	0.0037		
CONCENTRATION	20 mg/kg	0.3104	0.0103	67.30	0.5470
EN GLUCOSE	ECART-TYPE	0.0389	0.0042		
	50 mg/kg	0.2778	0.0082	84.53	0.4701
	ECART-TYPE	0.0332	0.0037		
	100 mg/kg	0.2815	0.0091	76.17	0.4155
	ECART-TYPE	0.0411	0.0047		

#### Tableau B.10Corrélations entre les différents paramètres et les variables du<br/>modèle de dégradation du fonofos pour l'ensemble des essais

ESSAIS	PARAMETRES	VARIABLES	r
		Co	-0.2314
PROFONDEUR DU SOL	PROFONDEUR (cm)	k	0.2708
		t1/2	-0.2944
		Co	-0.6473
CONCENTRATION EN GLUCOSE	GLUCOSE (mg/kg)	k	-0.0132
		t1/2	-0.1956

#### Tableau B.11Corrélations entre les concentrations de résidus d'atrazine<br/>radioactifs au cours du temps et les différents paramètres

ESSAIS	NOMBRE DE JOURS	r
	0	0.0299
	7	0.2771
	13	0.6073
-	20	0.4218
	27	-0.0420
PROFONDEUR DU SOL	34	0.6606
	48	0.9252
	62	0.7949
	83	0.0826
	105	0.2775
	133	0.7606
	0	0.6176
	7	0.6300
Γ	13	0.2672
[	20	0.3295
CONCENTRATION	27	0.4646
EN GLUCOSE	34	0.2946
	48	0.4444
	62	0.0998
	83	-0.2954
	0	0.9120
	7	0.9416
	14	0.8914
	21	-0.6123
CONCENTRATION	28	-0.3508
EN ATRAZINE	35	-0.9396
	49	-0.9838
	63	-0.2242
	77	-0.2304
	98	0.5826

#### Tableau B.12Corrélations entre le taux d'ammonification et le taux de<br/>dégagement de CO2 pour chaque période de prélèvement

ESSAIS	JOUR	r
	7	0.9531
	13	0.5369
	20	0.9109
	27	-0.8010
PROFONDEUR DU SOL	34	-0.2172
	48	0.6141
	62	0.5768
	83	0.9396
	105	0.7524
	133	0.4840
	7	0.4625
	13	-0.0916
	20	-0.5665
CONCENTRATION	27	-0.2804
EN GLUCOSE	34	0.2336
	48	-0.7972
	62	-0.5340
	83	0.0958
	7	-0.4711
	14	-0.8939
	21	-0.9190
CONCENTRATION	28	-0.2731
EN ATRAZINE	35	-0.6458
	49	0.7351
	63	-0.7216
	77	0.5207
	98	-0.2743

#### Tableau B.13Corrélations entre le taux d'ammonification et le taux de<br/>dégagement de CO2 pour chaque paramètre à l'étude

ESSAIS	PARAMETRE	r
	0-5 cm	0.7405
	5-10 cm	0.6336
PROFONDEUR DU SOL	10-15 cm	0.2969
	15-20 cm	0.2257
	20-25 cm	-0.0986
	0 mg/kg	0.8728
CONCENTRATION	10 mg/kg	0.7262
EN GLUCOSE	20 mg/kg	0.5473
	50 mg/kg	0.3863
	100 mg/kg	0.5502
	0 mg/kg	-0.0510
	4 mg/kg	0.4966
CONCENTRATION	13 mg/kg	-0.8313
EN ATRAZINE	23 mg/kg	-0.5601
	27 mg/kg	-0.5989
	54 mg/kg	-0.5189

#### Tableau B.14Volumes de HCl nécessaires pour la détermination de la quantité<br/>de CO2 dégagé des sols stérilisés

PERIODE	STERILISATION	STERILISATION
D'INCUBATION	(121 C/15min)	(121 C/1h/3jours)
(semaine)	(mL HCl 1N)	(mL HCl 1N)
1	18.6	18.93
2	18.96	19.23
3	19.2	18.83

#### Tableau B.15Pourcentage de récupération pour le dosage des pesticides en<br/>chromatographie en phase gazeuse

PESTICIDES	CONCENTRATION THEORIQUE (mg/kg)	CONCENTRATION EXPERIMENTALE (mg/kg)	POURCENTAGE DE RECUPERATION (PESTICIDE SEUL)	POURCENTAGE DE RECUPERATION MOYEN
ATRAZINE	10.17	9.82 9.70	96.53 95.36 103.17	98.35
	5.09	6.51 5.18	127.83 101.67	110.46
	1.02	1.08 1.22 1.11	105.67 119.12 108.39	111.06
	2.00	1.54 1.89 1.81	76.68 93.85 89.92	86.82
DEETHYL- ATRAZINE	1.00	0.93 1.02 0.96	93.36 101.54 95.68	96.86
	0.20	0.23 0.28 0.28	115.30 142.29 140.88	132.82
	1.00	0.89 0.89 0.93	97.11 96.91 100.83	98.28
FONOFOS	0.50	0.49 0.49 0.48	107.28 107.41 103.75	106.14
	0.10	0.11 0.11	121.74 122.39	122.07
PROPAZINE	2.80	1.98 2.13 2.03	70.76 75.94 72.49	73.06
	1.40	1.08 1.08 1.11	77.14 76.93 79.43	77.83
	0.28	0.30 0.14 0.32	105.48 48.48 114.05	89.34

#### Tableau B.15

(รเ	uite	)
· · ·		

PESTICIDES	CONCENTRATION THEORIQUE (mg/kg)	CONCENTRATION EXPERIMENTALE (mg/kg)	POURCENTAGE DE RECUPERATION (PESTICIDE SEUL)	POURCENTAGE DE RECUPERATION MOYEN
	9.85	8.39 8.98 8.64	85.23 91.16 87.76	88.05
ATRAZINE (MELANGE)	4.93	4.43 4.38 4.08	89.91 88.95 82.80	87.22
	0.99	0.98 1.09 1.08	99.50 110.29	106.32
	1.98	1.54 1.67 1.57	77.90 84.76 79.40	80.69
DEETHYL- ATRAZINE (MELANGE)	0.99	0.81 0.82 0.76	82.27 83.50 77.29	81.02
	0.20	0.27 0.29 0.28	138.72 145.47 144.60	142.93
4	1.29			
FONOFOS (MELANGE)	0.65	0.67 0.68 0.64	104.45 105.62 99.48	103.18
	0.13	0.11 0.13 0.13	85.26 98.81 98.20	92.03
	2.87	2.60 2.74 2.67	90.56 95.33 93.10	92.99
PROPAZINE (MELANGE)	1.44	1.35 1.38 1.31	93.75 95.60 90.81	93.38
	0.29	0.32 0.36 0.36	113.12 126.85 123.79	121.25