

# Rétention du terbuméton et de trois métabolites par différents échantillons de sols du bassin versant de la Vesle et un résidu ligno-cellulosique.

S. Boudesocque<sup>1</sup>, E. Guillon<sup>1</sup>, M. Aplincourt<sup>1</sup>, A. Conrad<sup>2</sup>, M. Couderchet<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> GRECI, <sup>2</sup> Laboratoire d'Eco-toxicologie, <sup>3</sup> Laboratoire des Plantes, Pesticides et Développement Durable,

Université de Reims Champagne-Ardenne, BP 1039, 51687 Reims Cedex 2

Rétention du terbuméton et de trois métabolites par différents échantillons de sols du bassin versant de la Vesle et un résidu ligno-cellulosique.....	1
1. Introduction .....	1
2. Rappel des résultats acquis en 2004 .....	3
3. Résultats des travaux réalisés en 2005 .....	3
3.1. Relations structure et réactivité du sol. ....	3
3.2. Les études de sorption sur un sol sous écorces .....	4
3.3. Transfert du terbuméton et du terbuméton déséthyl à travers des colonnes de sols reconstitués. ....	7
3.3.1 Matériel et méthodes .....	8
3.3.2 Résultats .....	8
3.3.3 Signification environnementale.....	11
3.4. Rétention de produits phytosanitaires par un résidu ligno-cellulosique.....	11
3.4.1 Matériel et méthodes .....	12
3.4.2 Résultats .....	13
3.4.3 Comparaison des capacités d'adsorption.....	18
4. Conclusion générale et perspectives.....	20
5. Bibliographie.....	20

## 1. Introduction

Le devenir des pesticides dans un sol fait intervenir plusieurs processus parmi lesquels on peut citer la dégradation microbienne, la photodécomposition, le prélèvement par la plante, la volatilisation et l'adsorption-désorption. Ce dernier phénomène joue un rôle prépondérant. Le transfert des pesticides, leur dégradation par les agents biotiques ou abiotiques, leur biodisponibilité et la contamination des eaux souterraines ou de surface en sont dépendants.

En solution dans l'eau du sol, les produits de traitement vont pouvoir être lessivés, dégradés ou disponibles le cas échéant pour les organismes. La proportion de produit présent dans l'eau du sol est fonction des caractéristiques du sol et des caractéristiques de la molécule. Un équilibre existe donc entre les particules et l'eau du sol. La quantité d'une molécule dans l'eau du sol (celle qui pourra être transférée) est fonction de l'adsorption-désorption de cette dernière et de sa dégradation.

Dans le cadre du Contrat d'Objectifs AQUAL mis en place avec le soutien d'Europol'Agro, le programme Zérophyto vise à mieux comprendre les interactions sol-pesticides au travers des phénomènes d'adsorption-désorption et de dégradation. Les études de comportement des produits phytosanitaires dans les sols se concentrent généralement sur la molécule mère. Pourtant les produits retrouvés dans l'environnement ne sont pas exclusivement ces molécules mères mais aussi leurs produits de dégradation. Par conséquent, le programme Zérophyto élargit le sujet du comportement

des molécules phytosanitaires dans le sol à leurs métabolites. Le programme Zérophyto a pour but ultime de comprendre les mécanismes du transfert des produits phytosanitaires et de leurs métabolites vers les eaux de surface ou les eaux souterraines.

Pour ce qui concerne le *transfert de surface* des produits phytosanitaires, la mise en place de zones « tampons » fait partie des solutions qui peuvent être proposées pour réduire ou ralentir ce type de transfert. Des fossés remplis de matériaux adsorbant pourraient jouer un rôle déterminant dans la rétention des produits phytosanitaires. Des résidus végétaux tels que le son de blé, préalablement traités afin d'éliminer leurs constituants solubles, donnent des résidus ligno-cellulosiques (RLC) ayant des propriétés de rétention intéressantes. Afin d'utiliser ces résidus comme moyen de rétention de produits phytosanitaires dans des conditions optimales, il faut préciser les mécanismes de sorption et de complexation qui interviennent entre les RLC, les pesticides et d'autres polluants présents dans les sols tels que les cations métalliques qui peuvent former, en milieu aqueux, avec les produits phytosanitaires des complexes dont les capacités de rétention diffèrent de celles des produits phytosanitaires seuls.

Le programme Zérophyto porte sur l'étude du terbuméton et de trois de ses métabolites (Figure 1). La présence chronique de cet herbicide de la vigne et de son sous-produit préférentiellement formé lors de sa biodégradation, le déséthyl-terbuméton, dans les eaux de captage alimentant la ville de Reims pose un problème pratique et aigu avéré pour la ressource en eau potable.

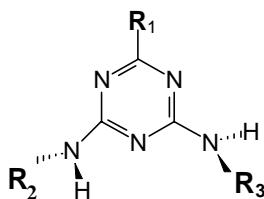


Figure 1 : Formule développée du terbuméton et des métabolites étudiés

*terbuméton* (TER) :  $R_1 = O-CH_3$ ,  $R_2 = N-C_2H_5$ ,  $R_3 = N-C(CH_3)_3$   
*déséthyl-terbuméton* (DET) :  $R_1 = O-CH_3$ ,  $R_2 = NH_2$ ,  $R_3 = N-C(CH_3)_3$   
*désisopropyl-terbuméton* (DIT) :  $R_1 = O-CH_3$ ,  $R_2 = N-C_2H_5$ ,  $R_3 = NH_2$   
*2-hydroxy-terbuméton* (OHT) :  $R_1 = OH$ ,  $R_2 = N-C_2H_5$ ,  $R_3 = N-C(CH_3)_3$

Notre travail est donc consacré, dans un premier temps, à l'étude et à la compréhension des phénomènes de rétention de ces produits par différents échantillons de sols représentatifs des sols régionaux, ainsi qu'à l'étude de l'influence de la présence d'un cation métallique, le cuivre (II). Afin de réaliser une étude complète, il nous faut étudier les systèmes pesticides/sols, puis pour évaluer l'influence des cations métalliques, les systèmes pesticides/cuivre et cuivre/sols, et enfin les systèmes pesticides/sols/cuivre.

Les sols étudiés sont des sols de vigne ayant des couvertures différentes : sol enherbé (commune de Nogent l'Abbesse), sol recouvert d'écorce (commune de Mailly Champagne), sol nu (communes de Cernay les Reims et Nogent l'Abbesse), et un sol de grandes cultures (commune de Bouy).

Dans un second temps, les propriétés de rétention du RLC, obtenu à partir du traitement du son de blé, ont été étudiées avec le terbuméton et le déséthyl terbuméton en fonction du pH, du temps et de la concentration en pesticide. L'influence de la présence de cuivre(II) a été évaluée dans les deux cas suivants : ajout simultané de cuivre et de pesticide ou ajouts successifs (ajout de cuivre puis ajout de pesticide).

## 2. Rappel des résultats acquis en 2004

Les études réalisées en 2004 ont été menées sur un sol de vigne sous herbe provenant de la commune de Nogent l'Abbesse, et sur un sol de grandes cultures provenant de la commune de Bouy. Ces études ont permis de montrer que ces deux sols très riches en calcaire ne retenaient ni le terbuméton ni le terbuméton déséthyl.

Des travaux ont été menés afin de comprendre quelles étaient les fractions inorganique et/ou organique du sol qui jouaient un rôle lors de l'adsorption des pesticides. Ces études nous ont montré que la matière organique et les argiles (kaolinite) sont les constituants du sol, sous forme de complexes argilo-humiques, qui interviennent principalement dans les processus de rétention des pesticides. Par ailleurs, la présence en quantité importante de calcaire semble avoir une influence significative sur le transfert des molécules à travers le sol.

L'étude de l'influence d'un cation métallique ubiquiste des sols, le cuivre(II), sur les phénomènes de rétention a également été réalisée sur un sol de vigne nu provenant de la commune de Cernay les Reims et sur un sol de grandes cultures de la commune de Bouy. L'adsorption de ces deux pesticides est indépendante du pH, aussi bien en absence qu'en présence de cuivre(II). De plus, ces travaux nous ont montré que le cuivre(II), à forte concentration, influence la rétention du terbuméton alors que celle du terbuméton déséthyl n'est pas modifiée par la présence de ce cation métallique.

## 3. Résultats des travaux réalisés en 2005

Après avoir étudié, en 2003 et 2004, deux sols de vigne nus (Cernay les Reims), un sol de vigne provenant d'un rang enherbé (Nogent l'Abbesse) et un sol de grandes cultures (Bouy), nous avons étudié, en 2005, l'adsorption du terbuméton et du terbuméton déséthyl sur un sol de vigne ayant un couvert différent, à savoir un sol de vigne sous écorce provenant de la commune de Mailly Champagne. L'étude de l'influence du cuivre(II) sur les phénomènes de rétention a également été réalisée (Abiven *et al.*, 2006).

### 3.1. Relations structure et réactivité du sol.

Les travaux commencés en 2004 dans le but de comprendre quelles sont les fractions inorganiques et/ou organiques du sol qui jouent un rôle lors de l'adsorption des pesticides ont montré que la présence en quantité importante de calcaire semble avoir une influence significative sur le transfert des molécules phytosanitaires à travers le sol. Un sol riche en calcite retient peu ou pas du tout, le terbuméton et ses métabolites. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) du sol enherbé de Nogent l'Abbesse est venue confirmer le résultat précédent : ce sol contient 80 % de calcite et adsorbe très peu le terbuméton malgré une teneur en matière organique comparable à celle des autres sols.

L'étude de l'adsorption du terbuméton sur des adsorbants modèles représentant des composants du sol (Tableau 1) confirme que les fractions du sol qui adsorbent sont les acides humiques (représentant la matière organique) et la kaolinite. Ces résultats montrent également que la calcite n'adsorbe pas.

La présence de calcite semble empêcher l'adsorption des pesticides par la matière organique et les argiles dans les sols du vignoble. L'étude de ce phénomène fait partie des perspectives de recherche dans le cadre du programme Zérophyto pour l'année 2006.

Tableau 1 : Adsorption du terbuméton par des adsorbants modèles représentant des constituants des sols.

	Acides humiques	Kaolinite	Goethite	Quartz	Calcite
TER adsorbé (%)	17	17	0	0	0

### 3.2. Les études de sorption sur un sol sous écorces

Les caractéristiques structurales du sol sont décrites dans le tableau suivant (Tableau 2) :

Tableau 2 : Couverture et Caractéristiques granulométriques et physico-chimiques du sol sous écorce de Mailly (F) et des autres échantillons de sol étudiés.

	Bouy	Nogent l'Abbesse		Cernay-les-Reims		Mailly
	A	B	C	D	E	F
Couverture du sol	Orge	Enherbé	Nu	Haut - Nu	Bas - Nu	Ecorce
Granulométrie (%)						
Argiles < 2 µm	29.0	28.9	28.8	32.0	31.6	25.1
Limons fins 2-63 µm	36.6	30.6	27.1	17.2	15.2	14.3
Limons gros. 63-212 µm	9.5	8.4	10.8	11.0	11.3	5.4
Sables fins 212-600 µm	6.8	11.1	14.5	18.8	25.4	39.4
Sables gros. > 600 µm	18.1	21.0	18.8	21.0	16.5	15.8
Azote total (%)	0.19	0.19	0.23	0.12	0.16	0.11
Matière organique (%)	3.6	4.2	5.9	2.8	3.5	3.1
Calcaire total (%)	73.6	64.8	57.6	30.4	24.0	17.6
CEC (meq 100 g <sup>-1</sup> )	9.2	10.3	12.9	14.1	15.6	11.2
K <sub>2</sub> O (mg l <sup>-1</sup> )	264	342	340	287	255	
Rapport C/N	11.3	12.9	15.2	13.2	12.7	17.4
Conductivité (mS cm <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	2.53	2.53	2.53	2.69	2.70	
pH eau	8.27	8.26	8.19	8.35	8.22	8.31
pH CaCl <sub>2</sub> <sup>a</sup>	8.05	8.05	7.99	7.85	7.75	

<sup>a</sup> Mesuré dans une solution de CaCl<sub>2</sub> à 0.01 M.

D'un point de vue granulométrique, le sol sous écorce est plus riche en sables fins que les autres échantillons, au détriment des limons grossiers et des argiles. Sa teneur en matière organique (3,1 %) est proche de celles des sols de Cernay, mais présente un taux de calcaire total (17,6 %) et une capacité d'échange de cations (CEC) plus faible. Les sols présentent des valeurs de pH du même ordre de grandeur.

La composition et les propriétés physico-chimiques du sol de Mailly Champagne sont sensiblement différentes de celles des sols de Cernay les Reims, ce qui devrait permettre de proposer des réponses quant aux différents résultats de sorption.

Le protocole expérimental utilisé ici est le suivant : le solide, après séchage, broyage et tamisage à 100 µm, est mis en suspension et agité pendant 48 heures dans de l'eau distillée afin de l'hydrater (50 mg dans 25 mL soit une concentration en solide égale à 2 g.L<sup>-1</sup>). L'ensemble des expériences de sorption est réalisé par la technique des « batchs » (à l'équilibre). Le pH est ajusté par ajout d'acide chlorhydrique 0,1 mol.L<sup>-1</sup> ou de potasse 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. Le pesticide est alors introduit à partir d'une solution mère de concentration 10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>, afin d'obtenir une concentration finale égale à 10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup>. La suspension est agitée durant une nuit, temps nécessaire à l'équilibre de sorption, à température ambiante. Après avoir mesuré le pH, les suspensions sont filtrées et la concentration de terbuméton restante en solution est déterminée par Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC) avec un détecteur UV-visible. La longueur d'onde de détection du terbuméton est de 220 nm, celle du déséthyl-terbuméton de 210 nm. La colonne utilisée est une colonne apolaire C18 Kromasil<sup>®</sup>, la phase mobile est un mélange acétonitrile/eau : 70/30 v/v avec un débit de 0,7 mL/min. La quantité de pesticide fixée à la surface du solide est déduite par différence à partir de la concentration initiale.

La courbe d'adsorption du terbuméton par l'échantillon de sol sous écorce, en fonction du pH, est reportée Figure 2. Contrairement aux autres sols, l'adsorption du terbuméton sur le sol sous écorce

dépend fortement du pH. En effet, en milieu acide ( $2 < \text{pH} < 4$ ), il y a environ 40% de la quantité introduite qui est retenue. Vers  $\text{pH} = 4$ , il y a une forte baisse du pourcentage d'adsorption qui devient quasi nul au pH naturel du sol ( $\text{pH} = 8,3$ ).

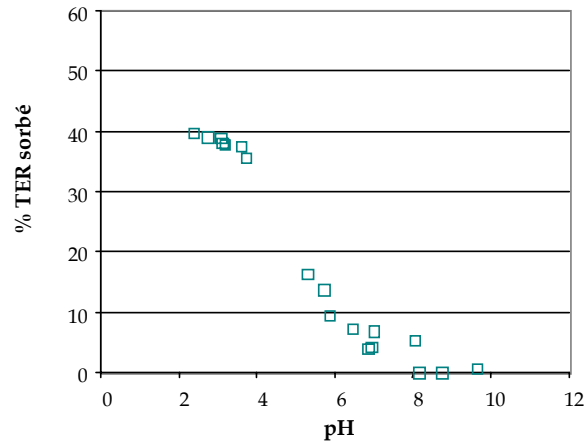


Figure 2 : Adsorption du terbuméton ( $c = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) sur le sol sous écorce ( $2 \text{ g.L}^{-1}$ ) en fonction du pH

La Figure 3 présente l'adsorption du terbuméton déséthyl, en fonction du pH, sur le sol sous écorce. L'adsorption du terbuméton déséthyl sur ce sol est également fortement dépendante du pH. L'allure de la courbe est identique à celle obtenue avec le terbuméton mais le pourcentage de terbuméton déséthyl adsorbé aux pH acides est deux fois plus faible (20%) que celui du terbuméton (40%). Au pH naturel du sol, la sorption du terbuméton déséthyl est également quasi nulle.

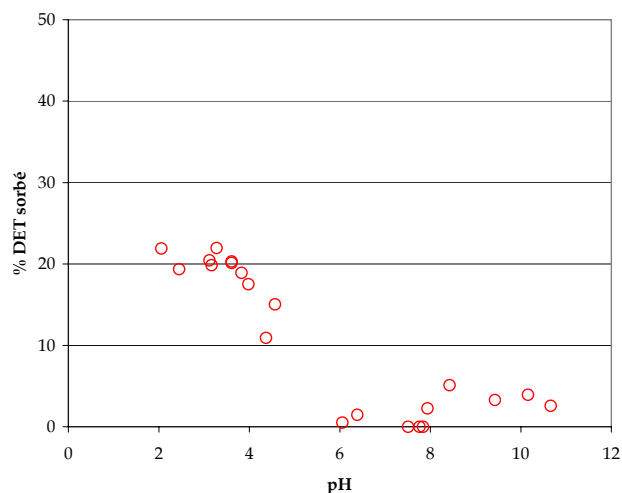


Figure 3 : Adsorption du terbuméton déséthyl ( $c=10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) sur le sol sous écorce ( $2 \text{ g.L}^{-1}$ ) en fonction du pH

Après avoir étudié les systèmes binaires pesticides-sol, nous avons abordé l'étude des systèmes ternaires, pesticides-sol-cuivre(II), afin d'évaluer l'influence du cuivre(II) sur la rétention du terbuméton et du terbuméton déséthyl. Pour cela, nous avons, dans un premier temps, effectué la sorption du cuivre(II) sur le solide, qui a été ensuite isolé et séché, ceci afin de saturer la surface en cuivre. Puis, dans un second temps, nous avons réalisé l'adsorption des pesticides sur ce solide. Ce protocole est appelé système ternaire successif. La Figure 4 représente l'adsorption du terbuméton en présence et en absence de cuivre(II). La rétention du terbuméton par le sol sous écorce, en présence de cuivre(II), est également dépendante du pH. Cette courbe montre que la présence de cuivre(II) augmente le pourcentage de terbuméton sorbé et ce quel que soit la concentration en cuivre(II). Ces résultats diffèrent totalement de ceux obtenus dans le cas des sols de vigne nus. En effet, dans le cas des sols de vigne nus, le cuivre(II) à forte concentration ( $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ), diminuait le pourcentage de terbuméton sorbé, mais à plus faible concentration ( $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) ne modifiait pas les capacités de rétention des sols.

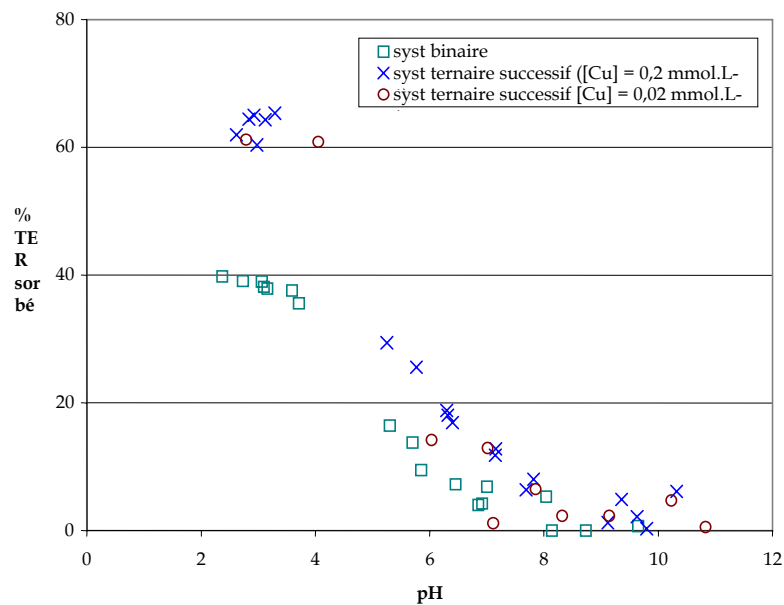


Figure 4 : Adsorption du terbuméton ( $c=10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en absence et en présence de cuivre(II) en fonction du pH

Les systèmes ternaires relatifs au terbuméton déséthyl sont présentés Figure 5. L'adsorption du terbuméton déséthyl en présence de cuivre(II) est également dépendante du pH. La présence du cation métallique augmente également le pourcentage de pesticide adsorbé. En revanche, au pH naturel du sol (pH = 8,3), le terbuméton déséthyl est, de façon surprenante, retenu en présence de cuivre(II), alors que dans le cas du terbuméton la sorption, à ce pH, est nulle en présence du cation métallique.

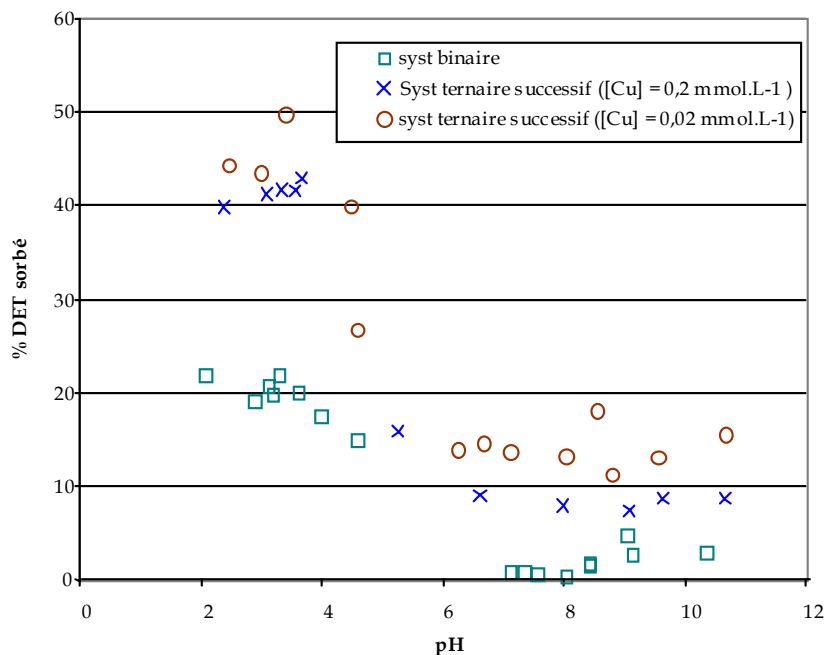


Figure 5 : Adsorption du terbuméton déséthyl ( $c=10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en absence et en présence de cuivre(II) en fonction du pH

Le sol de vigne sous écorce présente, par rapport aux autres échantillons de sols étudiés précédemment, des différences de réactivité vis-à-vis du terbuméton et de son principal métabolite le terbuméton déséthyl. En effet, les deux échantillons de sols de vigne nus adsorbent les pesticides indépendamment du pH alors que la rétention du terbuméton et du terbuméton déséthyl est fortement dépendante du pH dans le cas du sol de vigne sous écorce. L'influence du cuivre(II) est également différente selon les sols : dans le cas des sols de vigne nus, il y a diminution du pourcentage de pesticide sorbé tandis que ce pourcentage augmente dans le cas du sol de vigne sous écorce. Ces différences restent pour le moment inexpliquées.

### 3.3. Transfert du terbuméton et du terbuméton déséthyl à travers des colonnes de sols reconstitués.

Les études en batch que nous avons présentées (voir ce rapport et les Rapports de Suivi Aqual 2004 et 2005) décrivent les phénomènes de sorption des pesticides sur le sol. Le transfert des pesticides jusqu'aux nappes, au moins à travers le sol, est une succession d'adsorption et de désorption. Des expériences de transfert dans des colonnes de sols, sols dont on connaît les caractéristiques de rétention du terbuméton et de ses métabolites, ont donc été mises en place afin de comparer les caractéristiques de sorption des sols obtenues en batch et par transfert sur colonne. De plus, le transfert à travers des colonnes de sol permet de mieux représenter les mouvements de pesticides en conditions naturelles (Malterre et al., 2000).

### 3.3.1 Matériel et méthodes

Les colonnes de sol ont été réalisées à l'aide de bouteilles en PTFE coupées en deux (Figure 6). Le bas de la colonne est garni de sable pour maintenir les particules de sol en place. Puis 250 g de sol homogénéisé sont compactés sur une hauteur d'environ 50 mm et un diamètre de 80 mm. Le sol est hydraté pendant 10 h avec 50 mL d'une solution de  $\text{CaCl}_2$  ( $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ ) avant qu'une solution de  $\text{CaCl}_2$  contenant le pesticide ne soit déposée à la surface du sol sur le dessus de la colonne. La percolation commence après 15 h de contact entre le pesticide et le sol. La solution de percolation (1500 mL de  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ ) est distribuée régulièrement à l'aide d'une pompe péristaltique pour simuler la pluie. Les fractions sont récoltées tous les 50 mL.

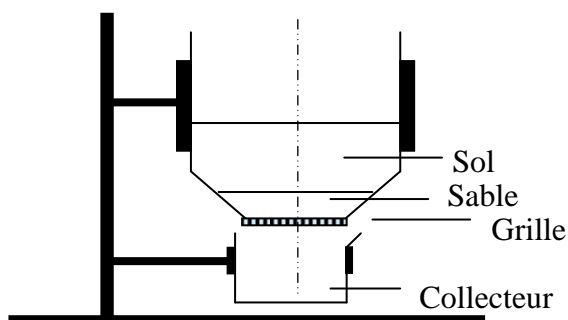


Figure 6 : Schéma du dispositif utilisé pour les expériences de transfert sur colonne de sol.

L'éluat est collecté en sortie de colonne et il est analysé en CLHP avec une chaîne Gynkotek-Dionex équipée d'un détecteur à barrettes de diodes et d'une colonne Kromasil en C18 comme cela a été présenté précédemment (Rapport de Suivi Aqual 2005, Conrad et al., 2006).

Les sols utilisés sont ceux de Bouy (A), du vignoble de Nogent l'Abbesse enherbé (B) ou nu (C) et d'une parcelle de vigne de Cernay (D = haut de parcelle, E = bas de parcelle). Les 2 sols de Cernay ne bénéficient d'aucune couverture (sols nus). Les caractéristiques de ces sols ont été présentées au paragraphe 3.2 (Tableau 2).

### 3.3.2 Résultats.

#### *Elution du TER et du DET à travers différents sols.*

Les profils d'éluat (Figure 7A) montrent que le terbuméton apparaît rapidement dans l'éluat, le délai n'est que de 22 à 54 minutes après la première goutte d'eau. Pour le DET ce délai est encore plus réduit, entre 4 et 12 minutes (données non présentées). Les profils d'éluat sont typiques de profils de chromatographie, avec une largeur de pic à mi-hauteur qui est fonction de la rétention du pesticide par le substrat. Ils montrent des comportements variables des différents sols ; contrairement aux sols A et D qui ne retiennent que très peu le terbuméton, le sol C a un profil d'éluat montrant une largeur de pic à mi-hauteur importante, les sols B et E étant intermédiaires. Cette rétention est confirmée par la représentation cumulative du terbuméton élué (Figure 7B) qui montre qu'à la fin de l'expérience de 400 min, après que les 1500 mL d'eau se soient écoulés, la quantité de terbuméton écoulee varie de 98,35 % pour le sol D à seulement 65,99 % pour le sol C. La pente des tangentes au point d'inflexion est plus prononcée pour les sols D (1,053) et A (0,875) que pour les sols E (0,441), B (0,333) et C (0,292).

Dans tous les cas, le déséthyl-terbuméton est élué plus rapidement que la molécule mère. Un exemple est donné pour le sol B (Figure 8). La pente des tangentes au point d'inflexion est de 1,059 pour le métabolite contre 0,333 pour la molécule mère. De même la quantité de terbuméton éluée après 400 min est de 78,7 % dans le cas du terbuméton et de 90 % pour son métabolite.

La plus faible rétention du déséthyl-terbuméton dans les colonnes de sol confirme les observations faites dans les expériences en batch. Les résultats soulignent également l'hétérogénéité de réponses des différents sols quant à leur rétention des pesticides.



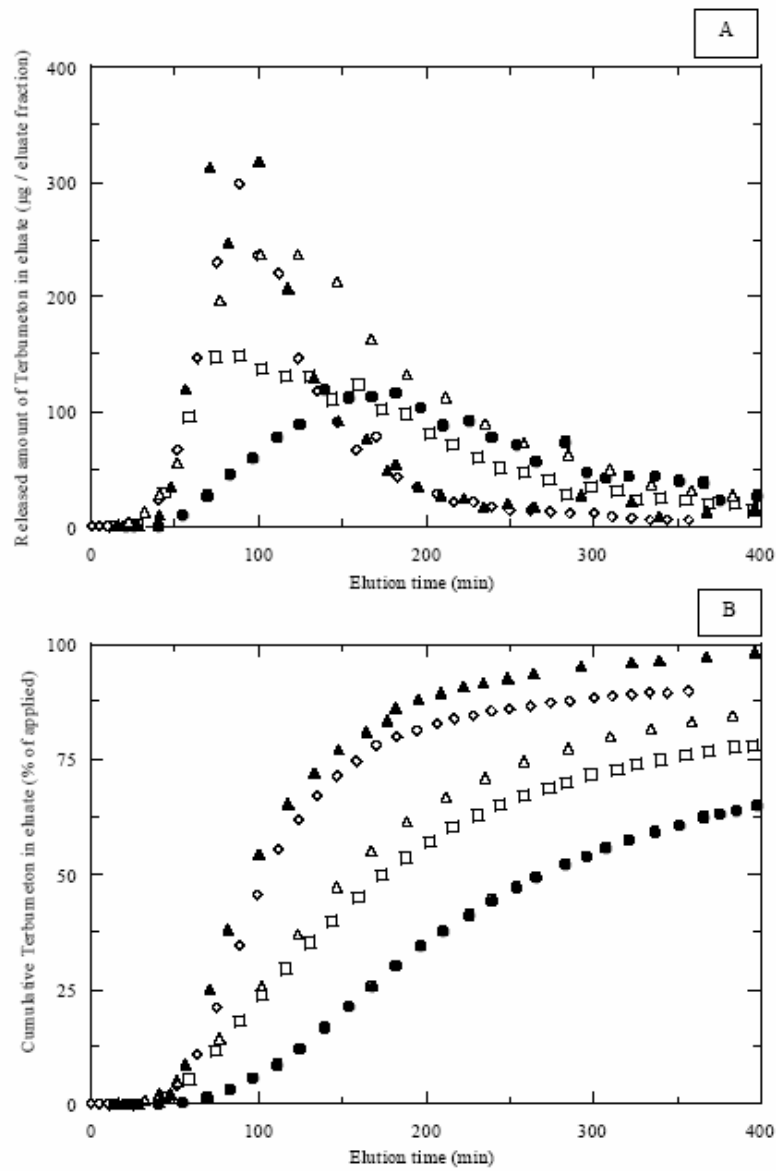


Figure 7 : Elution du terbuméton à travers des colonnes de sol. Les quantités de terbuméton dans l'éluat sont représentées sous forme de profil d'éluat (A) ou de façon cumulative (B).

Sol A : ◇, sol B : □, sol C : ●, Sol D : ▲, sol E : △

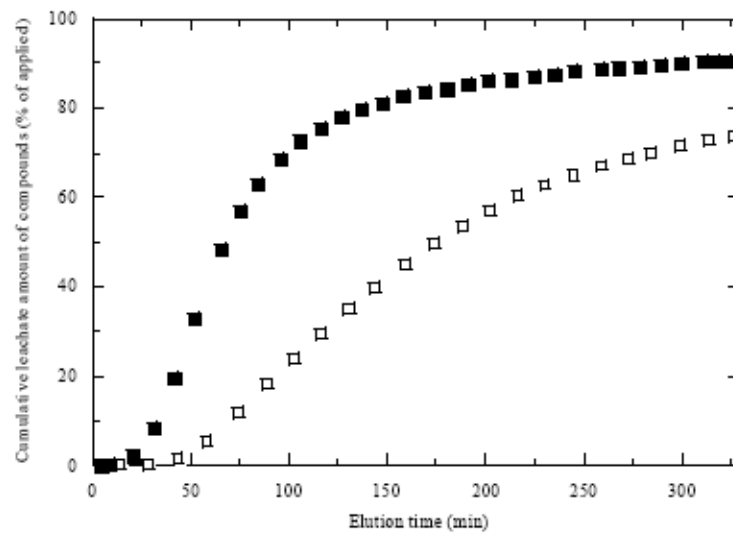


Figure 8 : Comparaison de l'éluat du terbuméton (□) et du déséthyl-terbuméton (■) à travers des colonnes remplies avec le sol B.

*Effet des paramètres physico-chimiques sur l'élu­tion du TER et du DET.*

La mobilité des deux composés dans les colonnes de sol a été corrélée à la teneur en matière organique des sols ( $r = 0,9711$ ) (Figure 9) ainsi que, dans une moindre mesure, à leur contenu en azote total ( $r = 0,8394$ ) et leur  $K_2O$  ( $r = 0,8470$ ). Au contraire, aucune corrélation n'a pu être mise en évidence avec la granulométrie, le pH, la CEC ou la teneur en calcaire total.

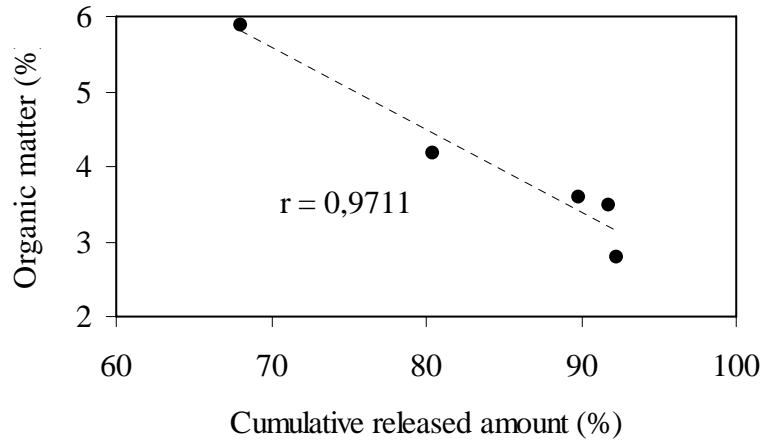


Figure 9 : Corrélation entre la teneur en matière organique des sols étudiés et la mobilité du terbuméton dans les colonnes de sol.

*Effet du vieillissement sur la mobilité du TER.*

Le vieillissement consiste à laisser une période de contact de 360 h entre le sol et le pesticide avant de procéder à l'élu­tion, au lieu des 15 h comme dans les expériences précédentes. Ce vieillissement du sol a fortement ralenti l'élu­tion du terbuméton (Figure 10). Seulement 26 % du terbuméton a été élué dans le sol vieilli (360 h) contre 67 % dans le sol témoin pour lequel le vieillissement n'est que de 15 h.

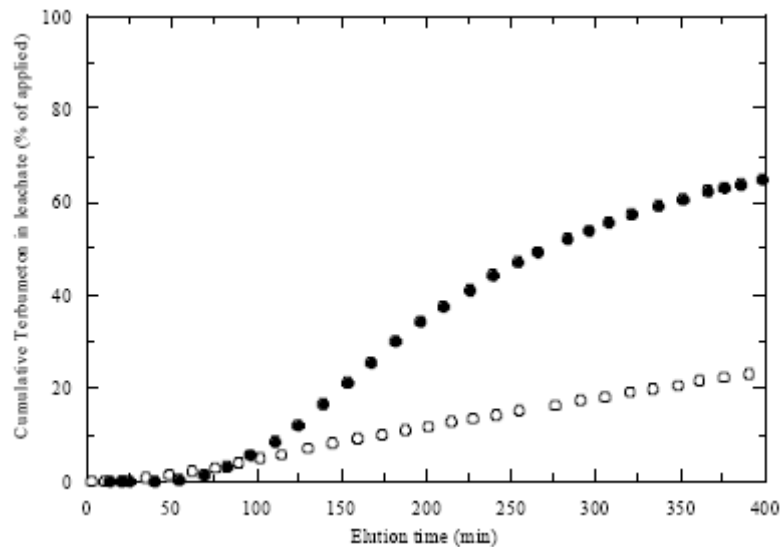


Figure 10 : Effet du vieillissement sur l'élu­tion du terbuméton. L'élu­tion du terbuméton est commencée 15 h (●) ou 360 h (○) après la mise en contact du sol et du pesticide.

Pour expliquer cet effet du vieillissement, on peut envisager que le pesticide s'adsorbe d'abord sur des sites facilement accessibles à la surface des agrégats du sol et que seulement ensuite, il finira par s'adsorber après diffusion à l'intérieur des agrégats sur des sites plus difficilement accessibles (Lesan et Bhandari, 2001).

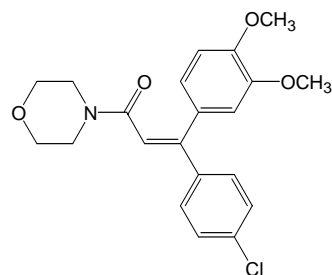
### **3.3.3 Signification environnementale.**

Nous avons montré (voir Rapport de Suivi Aqual 2005) que l'adsorption des produits phytosanitaires n'était pas liée à la teneur en matière organique des sols testés mais que la teneur en calcite semblait être un facteur prépondérant. Les études de lessivage sur colonne semblent montrer le contraire. De plus, les quantités de terbuméton percolées à travers les colonnes sont importantes et le transfert est rapide. Une différence notable entre les deux types d'expériences est que, lors des expériences « en batch », les caractéristiques de sorption ont été déterminées à l'équilibre entre le sol, l'eau et le pesticide alors que l'élution en colonne ne laisse pas le temps à l'équilibre de s'établir. Lorsqu'on laisse le pesticide plus longtemps en contact avec le sol, comme dans les expériences de vieillissement, il apparaît que l'élution se fait beaucoup moins vite. Il est donc possible que l'on ait ici deux types d'adsorption qui jouent simultanément, une adsorption lente et une adsorption rapide. Dans le cas où l'élution se fait 15 h après le dépôt de l'herbicide, seule l'adsorption rapide entre en jeu alors que dans le cas où un vieillissement du sol est autorisé alors d'autres phénomènes entrent en jeu qui permettent une adsorption lente du pesticide. Cette adsorption lente du pesticide est peu réversible étant donnée la forte hystérésis observée entre l'adsorption et la désorption du terbuméton et de ses métabolites (Rapport de Suivi Aqual 2005). L'adsorption rapide serait dépendante de la teneur en matière organique, alors que l'adsorption lente serait fonction d'autres paramètres comme la teneur en calcite par exemple.

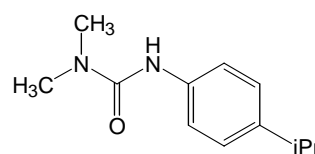
Il y aurait donc en cas de pluie efficace survenant peu de temps après une pulvérisation de l'herbicide un lessivage rapide pouvant être responsable d'une pollution ponctuelle avec des concentrations relativement importantes. Au contraire en cas de pluie non efficace ou d'absence de pluie, le terbuméton aurait le temps de s'adsorber et sa désorption très lente serait responsable de la pollution diffuse observée actuellement. Ces hypothèses restent bien entendu à tester dans la suite du programme Zérophyto.

## **3.4. Rétention de produits phytosanitaires par un résidu ligno-cellulosique.**

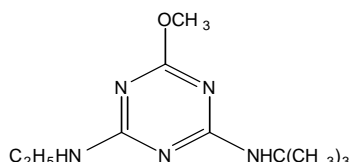
Le programme Zérophyto vise, d'une part, à comprendre les phénomènes de rétention et de transfert des produits phytosanitaires dans les sols, et d'autre part, à proposer des moyens de remédiation aux pollutions par ces produits. Ces moyens de remédiation peuvent intervenir à deux niveaux : soit en amont, par la mise en place de zones « tampons » (épandage dans les cultures ou dans les fossés), soit en aval dans les bassins de décantation pour la production d'eau potable. Ainsi, nous avons réalisé l'adsorption de différents produits phytosanitaires sur un substrat ligno-cellulosique en faisant varier le temps de contact pesticide-solide, le pH et la concentration en produit phytosanitaire. Les produits phytosanitaires testés sont le diméthomorphe (DIM, fongicide organochloré), l'isoproturon (ISO, herbicide dérivé de l'urée), le terbuméton (TER, herbicide dérivé des triazines) et un de ses métabolites le terbuméton déséthyl (DET), dont les formules sont représentées Figure 11. Ces expériences ont été menées selon la méthode des « batchs » (à l'équilibre) au GRECI, en mode semi pilote (décantation agitée) ainsi qu'en mode percolation (étude en colonne) au sein de la Société ARD à Pomacle. Ces travaux ont fait l'objet d'un dépôt de brevet (Guillon *et al.*, 2005).



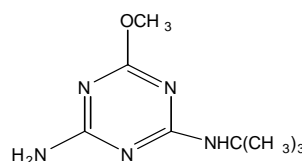
diméthomorphe



isoproturon



terbuméton



terbuméton déséthyl

Figure 11 : Formules des différents produits phytosanitaires étudiés

### 3.4.1 Matériel et méthodes

#### Préparation du résidu ligno-cellulosique (RLC)

Une tonne de son est lavée dans 14,5 m<sup>3</sup> d'eau chaude à une température de 50°C à 80°C pour obtenir un son désamidonné. Alternativement, une tonne de son peut être lavée dans 8,5 m<sup>3</sup> d'eau froide à une température de 10°C à 20°C, en milieu acide à pH 1-2, à l'aide notamment de 70 L d'une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 96%, pour obtenir un son déphytisé (et désamidonné par la même occasion). Une étape de séparation solide / liquide est réalisée sur le son lavé par pressage, grâce à une presse bi-vis, commercialisée par Atlas-Stord, de 5 tonnes/h, pourvue de cages de porosité 1 mm par lesquelles s'exsude l'eau de lavage, les deux vis d'Archimède ayant un pas qui se réduit, comprimant ainsi le mélange liquide / solide contre les cages et convoyant le marc de son, désamidonné ou déphytisé, pressé vers la sortie des solides.

Le solide est hydrolysé en milieu acide avec 40 L d'une solution pure de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 96%, avec 3,8 m<sup>3</sup> d'eau par tonne humide de marc de presse, pendant au moins 1h à 130°C et à pH 1-2. Un traitement alcalin de l'hydrolysate obtenu est réalisé avec 33 L/tonne de marc humide d'une solution de Ca(OH)<sub>2</sub>, pour augmenter le pH à environ 3. L'hydrolysate est ensuite filtré et le solide obtenu, le substrat ligno-cellulosique brut, est rincé dans un à deux volumes d'eau froide ou chaude, puis filtré plusieurs fois sur filtre presse, jusqu'à obtenir un résidu d'une matière sèche comprise entre 15 et 40%.

Le substrat est alors séché sur un sécheur cylindrique pourvu de pales brassant le produit humide dans un courant d'air chaud de 100 à 180°C, jusqu'à obtenir une matière sèche comprise entre 80 et 99%. Le RLC est ensuite broyé, tamisé à une granulométrie inférieure à 100 µm et traité à la potasse pour éliminer les molécules de lignine de faible poids moléculaire, notamment de poids moléculaire inférieur à 1500 Da. Ces molécules de faible poids moléculaire sont éliminées, car elles peuvent passer en solution, devenant alors susceptibles d'entrer en compétition avec les produits phytosanitaires dans l'adsorption sur le RLC.

Le traitement à la potasse consiste à mettre en suspension le RLC dans une solution de KOH à 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>, à une concentration de 100 g de substrat /L et sous agitation. La solution obtenue est ensuite égouttée sur un tamis de 50 µm. Le surnageant récupéré est centrifugé afin de récupérer les fines particules de RLC, de taille inférieure à 50 µm, passées à travers le tamis et qui seront ajoutées

au substrat. Le RLC est ensuite mis en suspension à une concentration de  $100 \text{ g.L}^{-1}$  dans de l'eau osmosée sous agitation, puis est égoutté sur le tamis. Le surnageant est centrifugé pour récupérer le RLC. Cette opération de lavage est réalisée 4 fois.

#### *Expériences en décantation agitée (laboratoire et semi-pilote)*

Le substrat ligno-cellulosique est mis en suspension dans de l'eau osmosée à une concentration de  $5 \text{ g.L}^{-1}$ , dans une cuve de 150 litres pourvue d'une pale ayant une vitesse de rotation d'au moins  $16 \text{ m / min}$ , sous agitation pendant 12 h. Le pH de la solution est ajusté à 6 avec une solution de potasse à 50 %, afin de réaliser l'expérience dans des conditions proches du milieu naturel, même si le pH n'a pas d'influence sur les propriétés d'adsorption du substrat ligno-cellulosique. Ensuite 5 L d'une solution de terbuméton de concentration  $4,44 \text{ mg.L}^{-1}$ , soit 22,2 mg de terbuméton, sont alors ajoutés dans le milieu contenant le substrat ligno-cellulosique en suspension. Le mélange est maintenu sous agitation pendant la durée de l'expérience. Puis 10 ml de surnageant du mélange sont prélevés à différents temps pour déterminer la quantité de terbuméton restant dans le milieu et en déduire la quantité adsorbée sur le substrat ligno-cellulosique en fonction du temps. Dans le cas des expériences menées en laboratoire le protocole expérimental est le même, mais la concentration en solide est de  $2 \text{ g.L}^{-1}$  pour un volume total de 25 mL et une concentration en pesticide de  $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ .

#### *Expériences de percolation*

Une expérience de percolation a été réalisée dans une colonne en verre alimentée en liquide par une pompe péristaltique. Le fond de la colonne est recouvert de fins graviers, d'au moins 1 mm dans la plus courte longueur, pour retenir les fines particules de substrat ligno-cellulosique. Le substrat ligno-cellulosique (100 g) est hydraté dans 500 ml d'eau osmosée pour permettre de le placer plus facilement dans la colonne. Le substrat ligno-cellulosique est traité par passage dans la colonne d'un litre d'une solution de KOH à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , afin d'augmenter le pH et de réaliser l'expérience à un pH proche des conditions naturelles, même si le pH n'a pas d'influence sur les propriétés d'adsorption du substrat ligno-cellulosique. La colonne est ensuite rincée 4 fois avec de l'eau osmosée. Une solution de volume égal à 5L, contenant du terbuméton, à la concentration de 2,25 mg/L soit 11,25 mg, est alors éluee sur la colonne jusqu'à saturation de celle-ci. Des éluats sont percolés à la sortie de la colonne à intervalles de temps réguliers et la quantité de terbuméton restant en solution est dosée par HPLC.

### **3.4.2 Résultats**

#### *Décantation agitée (semi-pilote)*

La cinétique d'adsorption du terbuméton sur le substrat ligno-cellulosique en mode décantation agitée est présentée Figure 12. Après 24h, 75% de la quantité de terbuméton introduite sont retenus sur le substrat ligno-cellulosique. Il est également intéressant de remarquer qu'environ 80% de la quantité potentiellement adsorbable sont adsorbés en 30 minutes et que 95% le sont en moins de 4h. Par ailleurs, le résiduel de terbuméton dans la solution, qui est de 25%, peut paraître élevé, mais la quantité initiale de terbuméton est extrêmement élevée, d'un facteur d'au moins 1000 (du mg au  $\mu\text{g}$ ), par rapport aux concentrations en produits phytosanitaires rencontrées en milieu naturel.

Les expériences ne sont réalisées qu'à de fortes concentrations en terbuméton, car pour des raisons de seuil de détection par HPLC, il n'est pas possible de détecter de faibles concentrations en terbuméton par cette méthode. Cependant, pour des concentrations en terbuméton de l'ordre du  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ,

le pourcentage de terbuméton résiduel est inférieur à 5%, d'après la théorie de l'adsorption à l'interface liquide-solide qui stipule que, en général, plus la quantité d'adsorbat diminue par rapport à la quantité d'adsorbant, plus le pourcentage de produit adsorbé augmente.

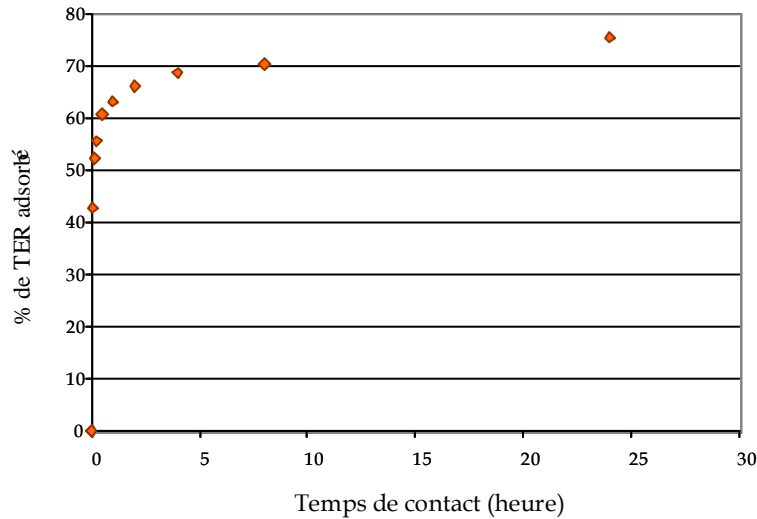


Figure 12 : Cinétique d'adsorption du terbuméton ( $c=10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) sur le RLC ( $5 \text{ g.L}^{-1}$ ) en mode décantation agitée (volume total = 105 L)

### Percolation

Les premiers éluats percolés à la sortie de la colonne sont repassés sur le lit de substrat lignocellulosique, car ils contiennent des fines particules de substrat. La solution de 5 litres terbuméton à 2,25 mg/L, soit 11,25 mg de terbuméton, est introduite dans la colonne. Des échantillons de l'éluat recueilli sont prélevés régulièrement au cours de l'écoulement de la colonne pour déterminer la concentration en terbuméton. Les résultats de l'expérience de percolation sont présentés Tableau 3. A partir d'un volume d'éluat de 2132 mL et jusque 4692 mL, la concentration résiduelle en terbuméton dans l'éluat n'est plus que de 20 µg/L, ce qui correspond à plus de 99% de produit phytosanitaire adsorbé sur le substrat lignocellulosique.

Comme précédemment, la concentration résiduelle en produit phytosanitaire peut paraître importante, mais pour les mêmes raisons que les expériences en décantation, la concentration initiale de terbuméton est extrêmement élevée (2,25 mg/L), au moins d'un facteur 1000 (du mg au µg), par rapport aux concentrations en produits phytosanitaires rencontrées en milieu naturel et il n'est pas possible de diminuer la concentration en terbuméton à cause du seuil de détection par HPLC.

Tableau 3 : Résultats du test de percolation

Temps (minutes)	Volume d'éluat (ml)	BV (ml)	Concentration de l'éluat (mol.l <sup>-1</sup> )	Concentration de l'éluat (µg.l <sup>-1</sup> )	Débit (BV/h)
16	105	0,40	2,3 10 <sup>-7</sup>	52	1,49
31	205	0,78	2,45 10 <sup>-7</sup>	55	1,50
45	305	1,16	2,49 10 <sup>-7</sup>	56	1,54
60	405	1,53	2,28 10 <sup>-7</sup>	51	1,53
78	525	1,99	2,39 10 <sup>-7</sup>	54	1,53
90	609	2,31	2,53 10 <sup>-7</sup>	57	1,54
106	709	2,69	2,42 10 <sup>-7</sup>	55	1,52
120	809	3,06	2,72 10 <sup>-7</sup>	61	1,53
136	914	3,46			1,53
150	1012	3,83			1,53
165	1112	4,21	2,76 10 <sup>-7</sup>	62	1,53
180	1217	4,61			1,54
210	1417	5,37			1,53
240	1627	6,16	2,55 10 <sup>-7</sup>	57	1,54
270	1817	6,88			1,53
285	1922	7,28			1,53
315	2132	8,08	9,35 10 <sup>-8</sup>	21	1,54
330	2237	8,47			1,54
345	2342	8,87			1,54
375	2512	9,52			1,52
390	2622	9,93	1,01 10 <sup>-7</sup>	23	1,53
420	2812	10,65			1,52
465	3092	11,71			1,51
485	3227	12,22	8,38 10 <sup>-8</sup>	19	1,51
515	3427	12,98			1,51
545	3617	13,70			1,51
570	3777	14,31	9,25 10 <sup>-8</sup>	21	1,51
600	3987	15,10			1,51
630	4187	15,86			1,51
668	4447	16,84	8,91 10 <sup>-8</sup>	20	1,51
711	4692	17,77			1,50

Le terme « BV » (Bed Volume) désigne le volume de produit passé dans la colonne par volume de lit de substrat ligno-cellulosique. Pour l'expérience réalisée ici, le volume de substrat ligno-cellulosique dans la colonne est de 264 mL.

#### Etudes cinétiques en décantation agitée (laboratoire)

Les expériences sont réalisées à pH 4,8 ; cette valeur correspond au pH naturel du substrat ligno-cellulosique qui est le pH pour lequel aucun acide ou aucune base n'a été ajouté. Il s'agit du pH mesuré quand le substrat ligno-cellulosique est uniquement en présence d'eau. Sur les Figure 13 et Figure 14 sont représentées, respectivement, les cinétiques d'adsorption du terbuméton et du dimétomorphe. Dans les deux cas, on observe un palier représentant l'équilibre de sorption qui est atteint rapidement, en quelques heures au maximum. Dans les deux cas également, au moins 80 % de la quantité potentiellement adsorbable sont fixés en moins d'une heure sur le substrat ligno-cellulosique.

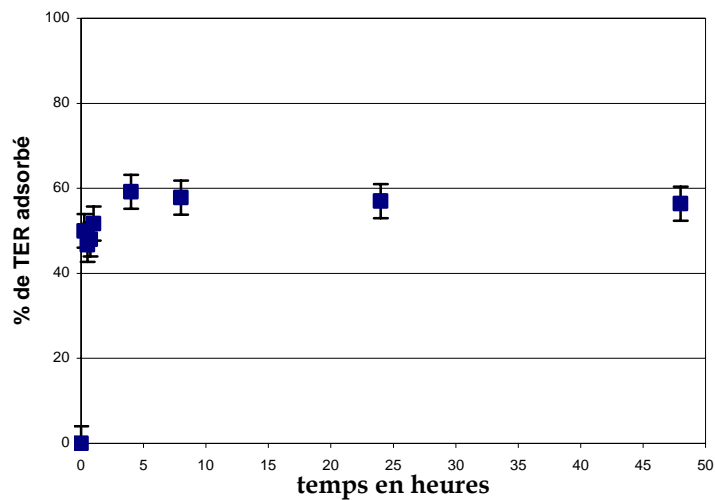


Figure 13 : Cinétique d'adsorption du terbuméton ( $c= 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) sur le RLC ( $2 \text{ g.L}^{-1}$ )

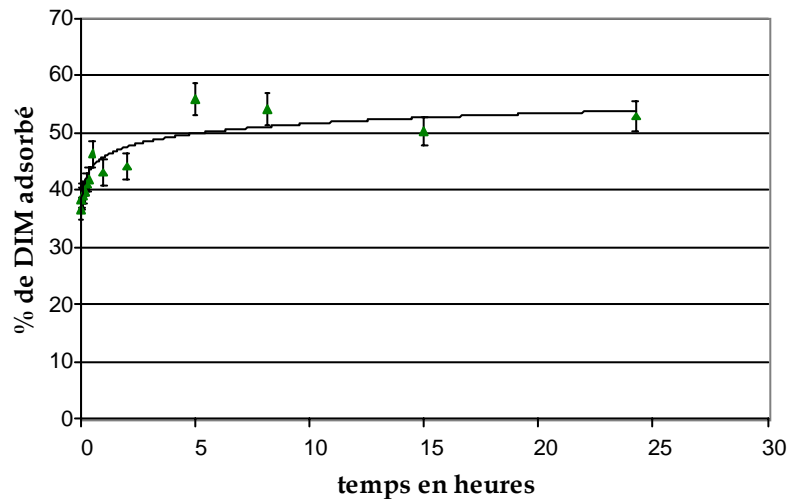


Figure 14 : Cinétique d'adsorption du dimétomorphe ( $c= 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) sur le RLC ( $2 \text{ g.L}^{-1}$ )

25 mL de solution de produit phytosanitaire sont agités en présence de 50 mg de substrat ligno-cellulosique. Après 1 heure de contact, 51 % du terbuméton et 43% du dimétomorphe introduits sont adsorbés sur le substrat ligno-cellulosique. Ces résultats sont très intéressants car les concentrations en pesticides introduites ( $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  soit entre 2 et 4  $\mu\text{g/L}$ ) sont très largement supérieures aux teneurs en produits phytosanitaires retrouvées dans les eaux avant traitement, qui sont le plus fréquemment de l'ordre de 0,01  $\mu\text{g/L}$  à quelques  $\mu\text{g/L}$ . Des concentrations en phytosanitaires supérieures à quelques dizaines de  $\mu\text{g/L}$  sont uniquement rencontrées dans des cas spécifiques, comme lors d'une pollution ponctuelle (due à une pluie après traitement par exemple) ou dans le cas d'effluents issus du nettoyage de cuves.

#### *Influence du pH*

L'influence du pH est un paramètre important à évaluer, puisque les eaux, selon leurs origines, peuvent avoir des pH relativement différents. Les résultats présentés Figure 15 montrent que, dans la



gamme de pH la plus fréquemment rencontrée, à savoir des pH compris de 6 à 9, le pourcentage de produits phytosanitaires adsorbés est très peu ou pas influencé par ce paramètre. Ainsi, pour le terbuméton, le pourcentage d'adsorption est d'environ 25 % dans cette gamme de pH, et pour le diméthomorphe, de 50 %.

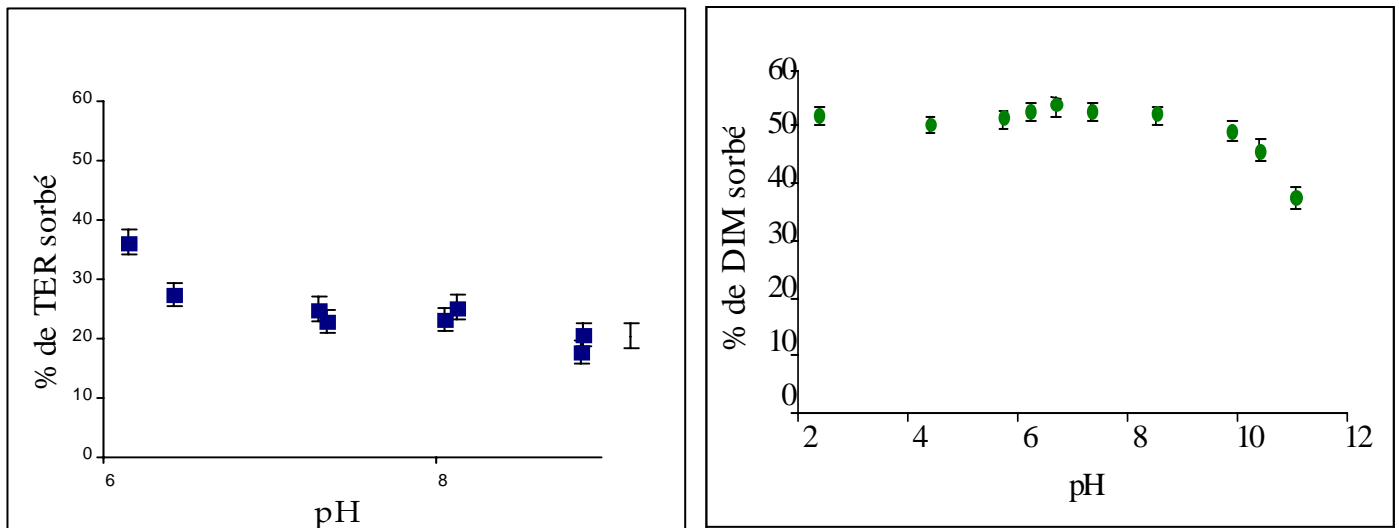


Figure 15 : Adsorption du TER et du DIM sur le substrat ligno-cellulosique ( $2g.L^{-1}$ ) en fonction du pH

#### *Influence de la concentration en produit phytosanitaire*

Les résultats de l'adsorption des produits phytosanitaires en fonction de la quantité initialement introduite sont reportés Figure 16. A partir de ces courbes, il est possible de déterminer la quantité maximale de produit phytosanitaire que le substrat ligno-cellulosique peut fixer pour une quantité initiale en produit phytosanitaire donnée. Ainsi, d'après les courbes obtenues, pour  $50 \mu\text{mol}$  de produit phytosanitaire introduit par gramme de substrat ligno-cellulosique, les quantités adsorbées sont les suivantes :  $1,0 \text{ mg/g}$  ( $5 \mu\text{mol/g}$ ) pour l'isoproturon,  $8,3 \text{ mg/g}$  ( $21 \mu\text{mol/g}$ ) pour le diméthomorphe,  $4,8 \text{ mg/g}$  ( $21 \mu\text{mol/g}$ ) pour le terbuméton et  $1,8 \text{ mg/g}$  ( $9 \mu\text{mol/g}$ ) pour le terbuméton déséthyl. Ces quantités de produits phytosanitaires adsorbées sont importantes et dépassent de loin les quantités retrouvées dans les eaux (le plus souvent inférieures  $0,5 \mu\text{g}.L^{-1}$ ) et celles admises par la réglementation ( $0,1 \mu\text{g}.L^{-1}$ ).

A l'exception du diméthomorphe, le maximum d'adsorption sur le substrat ligno-cellulosique n'a pas pu être déterminé à cause de la solubilité des produits phytosanitaires qui ne permet pas d'augmenter suffisamment leur concentration initiale. Ceci permet d'envisager des capacités d'adsorption réelles nettement supérieures à celle reportées ci-dessus. Concernant le diméthomorphe, la saturation du substrat ligno-cellulosique est atteinte pour une quantité de diméthomorphe de  $11,3 \text{ mg}$  par gramme de substrat ligno-cellulosique. A titre de comparaison, les capacités maximales d'adsorption des deux composés les plus utilisés à l'heure actuelle vis-à-vis de produits phytosanitaires de la même famille sont de  $6 \text{ mg/g}$  pour le charbon actif (cendres de pailles de blé et riz) et  $30$  à  $66 \text{ mg/g}$  pour les résines modifiées (adsorption sélective d'un type de phytosanitaire). Néanmoins, les coûts de mise en œuvre de ces produits sont nettement plus élevés que pour le RLC (d'un facteur  $10$  à  $1000$ ).

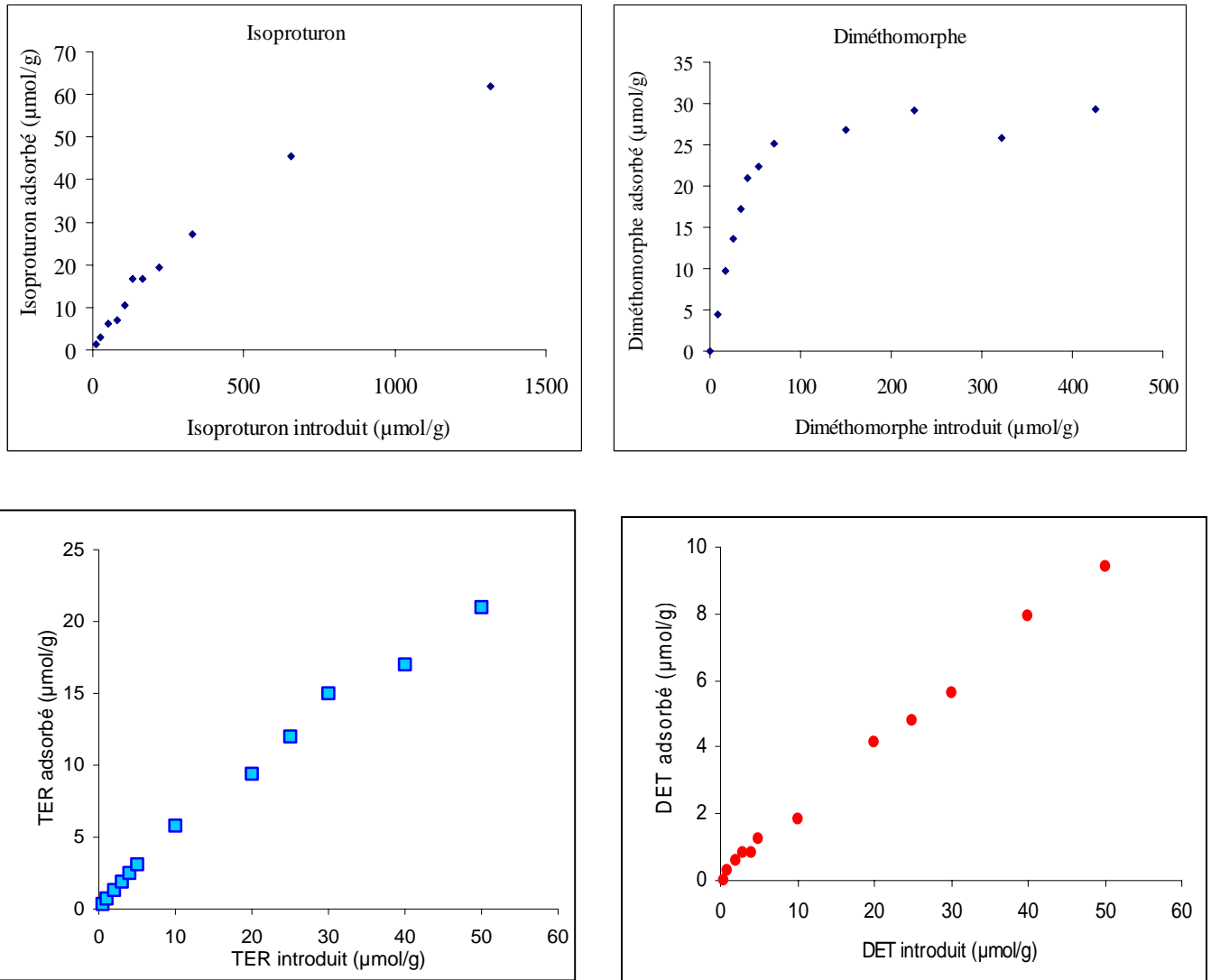


Figure 16 : Adsorption de produits phytosanitaires sur le RLC en fonction de la quantité initialement introduite

### 3.4.3 Comparaison des capacités d'adsorption

Nous avons comparé les capacités d'adsorption du substrat ligno-cellulosique issu du son de blé et celles d'un substrat ligno-cellulosique issu de la paille de blé. Le substrat ligno-cellulosique de paille de blé est obtenu de la même manière que le substrat ligno-cellulosique de son. Nous avons réalisé l'adsorption du terbuméton, du terbuméton déséthyl, du diméthomorphe et de l'isoprotruron sur ces deux substrats. Les quantités massiques de produits phytosanitaires introduites par gramme de substrat ligno-cellulosique utilisées pour les tests d'adsorption sont les suivantes : 11,2 mg/g pour le terbuméton, 9,9 mg/g pour le terbuméton déséthyl, 8,3 pour l'isoprotruron et 11,6 pour le diméthomorphe. Cette étude a été réalisée à pH = 4,8 (pH naturel des substrats ligno-cellulosiques). La Figure 17 représente l'adsorption des produits phytosanitaires sur le substrat ligno-cellulosique de paille de blé et sur le substrat ligno-cellulosique de son de blé (en pourcentage de la quantité de produit phytosanitaire adsorbée par rapport à la quantité initialement introduite). Le substrat ligno-cellulosique issu du son de blé présente des capacités d'adsorption 2 à 5 fois supérieures au substrat ligno-cellulosique issu de la paille de blé. L'influence du pH sur chacun des deux substrats a également été étudiée. La Figure 18 montre que l'adsorption du terbuméton est jusqu'à 6 fois

supérieure sur le substrat ligno-cellulosique de son de blé par rapport à la paille, dans le cas d'un pH proche de celui des eaux naturelles (pH = 6).

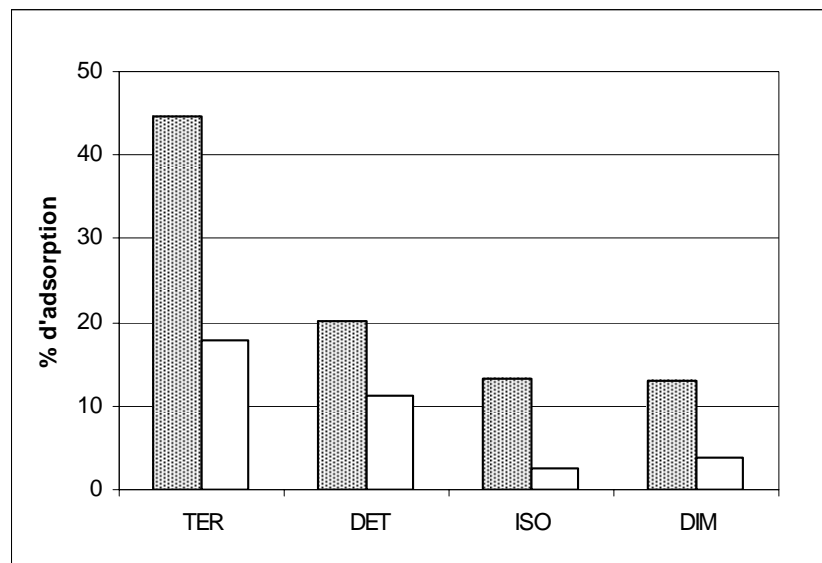


Figure 17 : Comparaison de l'adsorption du TER, du DET, du DIM et de l'ISO sur les substrats ligno-cellulosiques de paille ( □ ) et de son ( ▨ ) à pH=4,8

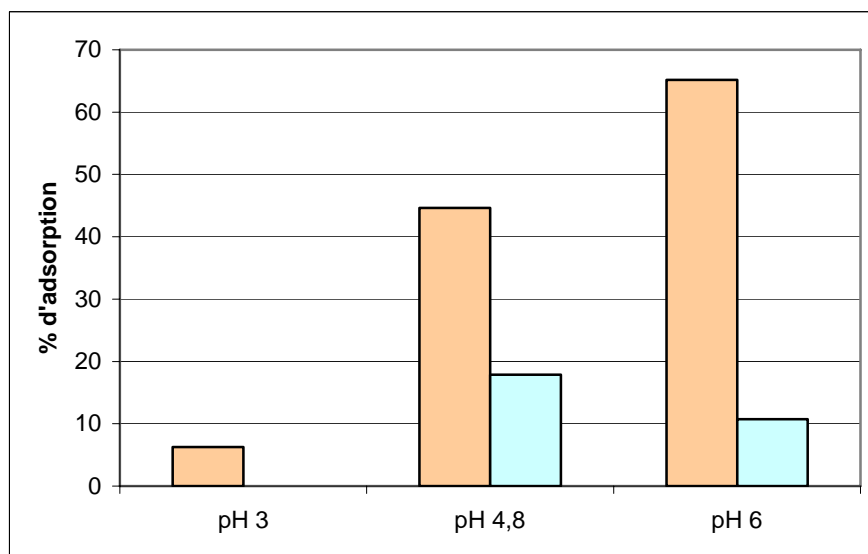


Figure 18 : Adsorption du terbuthionine sur le RLC de son ( ■ ) et sur le RLC de paille ( ■ ) à différents pH

Le RLC issu du son de blé présente de meilleures capacités de rétention que le RLC issu de la paille de blé quel que soit le pH. Ces différentes études montrent que le RLC de son est un moyen efficace pour lutter contre les pollutions dues aux produits phytosanitaires. Ainsi le RLC peut être utilisé en amont des stations d'épuration, par exemple par épandage dans des zones « tampons » au niveau de bassins de rétention en fond de bassin versant pour recueillir les eaux de ruissellement, dans les stations d'épuration en vue de la dépollution des eaux, en coopérative ou chez l'exploitant pour le nettoyage des cuves et des engins de traitement.

## 4. Conclusion générale et perspectives

Les études d'adsorption du terbuméton et du terbuméton déséthyl sur les six échantillons de sols préalablement choisis sont désormais presque complètes. Ces études ont montré que la rétention de ces deux molécules varie selon la nature et la couverture du sol. Nous pouvons ainsi dégager quelques grandes généralités. Il apparaît que des sols riches en calcaire (Nogent l'Abbesse et Bouy) retiennent très peu le terbuméton et le terbuméton déséthyl, que ce sont principalement la matière organique et les argiles qui entrent en jeu dans les phénomènes de rétention, et enfin que l'influence du cuivre(II) diminue le pourcentage de pesticide sorbé.

L'effet du calcaire s'estompe dans des expériences de percolation en colonne, la matière organique semble alors jouer un rôle prépondérant au moins lorsque le vieillissement est de courte durée. Un approfondissement des facteurs régissant ce qui semble être deux types d'adsorption, une rapide et une lente pouvant expliquer le comportement dans les colonnes, permettra de donner des éléments en vue d'une modélisation du transfert vertical (STICS-PHYTO).

Afin de confirmer ces tendances, ces travaux doivent se poursuivre par l'étude d'un nombre plus conséquent d'échantillons de sols représentatifs du bassin versant de la Vesle ainsi que par l'étude d'autres pesticides. Cette généralisation permettra à terme d'alimenter la base de données développée dans le cadre du programme DYNAGRI et les modèles prédictifs du programme PIREN-Seine tel que STICS-PHYTO et MODCOU.

Le cas du sol de Mailly Champagne (sol sous écorce) n'est pas encore compris et expliqué. Il nous reste donc à effectuer quelques études complémentaires afin de comprendre le comportement du terbuméton et du terbuméton déséthyl vis-à-vis de ce sol.

Les travaux menés sur le résidu ligno-cellulosique issu du son de blé montrent que cette agrossource est un moyen efficace de remédiation. Ils ont fait l'objet du dépôt d'un brevet en collaboration avec la Société ARD. Les capacités de rétention du résidu ligno-cellulosique vis-à-vis des produits phytosanitaires étudiés sont très intéressantes. Il reste à poursuivre l'étude de percolation afin d'évaluer le taux de saturation de la colonne. Des travaux seront également menés avec un effluent naturel prélevé dans un bassin de décantation de la commune de Reuil dans la Marne. Enfin, l'influence de la présence d'amines grasses polyéthoxylés (POEA), agent de formulation d'un grand nombre de produits phytosanitaires, sera évaluée.

## 5. Bibliographie

- Abiven D., Boudesocque S., Guillon E., Couderchet M., Dumonceau J., Aplin-court M. (2006). Sorption of the herbicide terbumeton and its metabolites onto soils Influence of copper(II). *Environmental Chemistry*, sous presse.
- Conrad A., Couderchet M., Biagianti S. (2006). Detection of terbumeton and its major metabolites by solid-phase extraction and high performance liquid chromatography with a DAD detection in soil bulk water. *Publication soumise*.
- Guillon E., Boudesocque S., Aplin-court M., Dumonceau J., Martel F. (2006). Utilisation d'un biomatériau pour la dépollution de milieux contaminés, *Brevet FR 05/11069*.
- Lesan H.M., Bandhari A. (2001). Evaluation of atrazine binding on surface soils. *Proceedings of the 2000 conference on hazardous waste research*, Denver, USA, pp. 76-89.
- Malterre F., Perrin-Garnier C., Schiavon M. (2000). Small size lysimeters : a relevant tool for pesticide transfer assesment. In *Pesticide / soil interactions : some current research methods*. Cornejo J., Jamet P. Eds. INRA Editions, Paris.

