AGROCAMPUS RENNES
UNIVERSITE HENRI POINCARE - NANCYI
INSTITUT NATIONAL AGRONOMIQUE PARIS-GRIGNON
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE AGRONOMIQUE DE MONTPELLIER
INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE

Mémoire en vue d'obtenir le **D.E.A. National de SCIENCE DU SOL**

Devenir du cadusafos sur des sols volcaniques de Guadeloupe sous culture bananière

Cadusafos behavior in Guadeloupean volcanic soils under banana plantations

par El Ghali LAZRAK

inscrit à l'institut national polytechnique de Lorraine

Maître de stage

Enrique BARRIUSO, UMR INRA – INAPG Unité "Environnement et Grandes Cultures"
BP 01 78850 Thiverval-Grignon

Soutenu le 05 juillet 2005 à Nancy devant le jury composé de

- BERTHELIN J, Université Henri Poincaré-Nancy I
- BRESSON LM, Institut National Agronomique Paris-Grignon
- JAILLARD B, Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Montpellier
- MOREL JL, Institut National Polytechnique de Lorraine
- WALTER C, Agrocampus Rennes

Sommaire

Résumé **3**

Abstract **4**

Liste des abréviations **5**

Introduction **6**

Matériels et Méthodes **7**

Sols 7
Cadusafos 8
Adsorption 8
Désorption 9
Dégradation 9
Analyses 10

Résultats **11**

Isothermes d'adsorption et de désorption du cadusafos 11
Evolution de l'extractibilité du cadusafos 12
Cinétiques de minéralisation 13
Evolution des propriétés de rétention dans le temps 13

Discussion **14**

Facteurs pédologiques régulant la rétention du cadusafos 14
Facteurs contrôlant la dégradation du cadusafos 15
Couplage des phénomènes : augmentation de l'adsorption au cours de l'incubation 15
Conséquences sur les risques de lixiviation 16

Conclusion **17**

Bibliographie **18**

Annexe 1 ..... **20**

Annexe 2 ..... **23**

Résumé

La monoculture intensive de la banane induit une pression parasitaire importante. En particulier, le développement des nématodes nécessite le recours intensif aux nématicides dont le cadusafos est un des plus utilisés. En Basse-Terre (Guadeloupe), les bananeraies sont cultivées sur des sols dont la pédogenèse et l'organisation sont conditionnées par une pluviométrie fortement variable avec l'altitude. Les sols : andosols perhydratés, andosols, sols bruns andiques et sols brun-rouille à halloysite représentent dans cet ordre la séquence topo-climatique locale typique des sols issus de projections volcaniques récentes. L'influence de facteurs pédologiques sur le devenir du cadusafos a été recherchée le long d'une séquence topo-climatique avec différents types de sols agricoles. La nature et le nombre des échantillons de sols ont été choisis pour permettre de caractériser l'effet de la variabilité spatiale des constituants des sols sur les propriétés de rétention et de dégradation du cadusafos. Les isothermes d'adsorption et de désorption ainsi que les cinétiques de dégradation du cadusafos ont été obtenues dans des conditions contrôlées de laboratoire avec l'utilisation du ^{14}C-cadusafos. Ces expériences ont montré que l'adsorption est positivement corrélée avec la teneur en carbone organique dans les horizons Ap. Cela provoque une diminution de la rétention le long de la toposéquence avec une adsorption plus importante dans les andosols que dans les sols brun-rouille à halloysite. Dans les horizons Ap, l'adsorption est plus élevée et moins réversible que dans les horizons B. Dans les horizons B, aucun facteur pédologique considéré n'a pu expliquer la variation de la rétention du cadusafos le long de la toposéquence. Les expériences d'incubation ont permis de mettre en évidence l'augmentation de la rétention du cadusafos avec le temps. Comme pour la rétention, on assiste à un gradient dans la persistance du cadusafos le long de la toposéquence avec une dégradation plus rapide dans les horizons Ap des andosols (DT50 = 15 j) que des sols brun-rouille à halloysite (DT50 = 30 j). Le couplage rétention-dégradation conditionne les risques de lixiviation. Ces risques ont été évalués à l'aide d'un indice (GUS) qui a permis de classer le cadusafos à risque élevé de lixiviation dans les horizons B au moment de l'application et à risque intermédiaire à faible à la fin de l'incubation. Dans les horizons Ap, le cadusafos a été classé à risque intermédiaire au moment de l'application et à faible risque de lixiviation à la fin de l'incubation. Suite à la dégradation et à l'augmentation de la rétention, le risque de lixiviation a diminué au cours de l'incubation. Cette évaluation est cependant insuffisante car le climat et les phénomènes de transport ne sont pas pris en compte.

Mots clés : pesticide organophosphoré, sols volcaniques, adsorption, désorption, dégradation.

Abstract

Intensive banana monoculture induces a large parasitism pressure. In particular, the development of nematodes requires an intensive use of nematicides, among which cadusafos is one of the most used. In Basse-Terre (Guadeloupe), banana plantations are cultivated in soils where genesis and organization are conditioned by the rainfall variation with altitude. The typical topo-climatic sequence of locally volcanic soils coming from recent projections are in order: “perhydrated andosols”, andosols, andic cambisols and oxidic cambisols with halloysite. The influence of pedological factors on cadusafos behaviour has been investigated along a topo-climatic sequence with different types of agricultural soils. The nature and the number of soil samples were chosen to characterize the effect of spatial variability of soil constituents on cadusafos retention and degradation. Adsorption and desorption isotherms as well as degradation kinetics of the cadusafos were obtained in laboratory controlled conditions using ^{14}C-labelled cadusafos. Adsorption was positively correlated with organic carbon content in Ap horizons. That explained the retention decrease along the topo-climatic sequence with greater adsorption in andosols than in oxidic cambisols. In Ap horizons, adsorption was larger and less reversible than in B horizons. In B horizons, none of the considered pedological factors could explain cadusafos retention variations along the topo-climatic sequence. In incubation experiments, cadusafos retention increased with residence time in soils. As for retention, a gradient of cadusafos persistence along the topo-climatic sequence was observed with a faster degradation in the Ap horizons of the andosols (DT50 = 15 days) than of the oxidic cambisols (DT50 = 30 days). Retention and degradation determined leachability. Cadusafos leachability was assessed using GUS index that classifyed cadusafos as highly leachable in B horizons immediately after application and as intermediary to weakly leachable at the end of incubation. In Ap horizons, cadusafos was classified as intermediary leachable immediately after application, and the leaching risk decreased with the residence time in soils, due to degradation and retention increase. Nevertheless, this evaluation is not enough since climate and transport phenomena were not taken into account.

Key words : organophosphoric pesticide, volcanic soils, adsorption, desorption, degradation.

Liste des abréviations

C_{0a} : Concentration initiale dans la solution avant l'adsorption.
C_{ea} : Concentration à l'équilibre dans la solution après l'adsorption.
CEC : Capacité d'échange cationique.
C_{edi} : Concentration à l'équilibre dans la solution après la $i^{ème}$ désorption.
Corg : Teneur en carbone organique.
DL50 : Dose létale 50%. Dose d'un toxique qui cause 50 % de mortalité dans une population exposée au bout d'un temps donné. C'est en règle générale une mesure de la toxicité aiguë qui s'évalue après un temps d'exposition de 24 h à 96 h selon l'espèce considérée.
DT50 : Durée de demi-vie. Temps de dégradation de 50% de la substance active.
GUS : Groundwater Ubiquity Score, indice d'évaluation du risque de lixiviation des pesticides.
H : Indice d'hystérésis.
HPLC : Chromatographie liquide haute performance.
IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry, système de nomenclature des composés chimiques organiques.
k_{Ap} : Constante de vitesse de dissipation (en $jours^{-1}$) dans les horizons Ap.
Kapp : Coefficient de distribution apparent égale au quotient :
(Quantité adsorbée)/(Concentration en solution aqueuse à l'équilibre).
$Kapp_M$: Coefficient de distribution apparent calculé en considérant la quantité adsorbée égale à la quantité extraite au méthanol.
$Kapp_{MR}$: Coefficient de distribution apparent calculé en considérant la quantité adsorbée égale à la somme de la quantité extraite au méthanol avec la quantité non extractible.
k_B : Constante de vitesse de dissipation (en $jours^{-1}$) dans les horizons B.
Kd : Coefficient de distribution. Coefficient de partage du soluté entre l'adsorbant minéral ou organique et la phase aqueuse.
Kd_{th} : Coefficient de distribution théorique dont l'augmentation résulte de la diminution de la concentration au cours du temps lorsque l'isotherme d'adsorption est non linéaire.
Kf_a : Paramètre de l'isotherme d'adsorption de Freundlich.
Kf_d : Paramètre de l'isotherme de désorption de Freundlich.
Koc : Coefficient de distribution normalisé par la teneur en carbone organique.
Log K_{ow} : Coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}) exprimé par son logarithme.
na : Exposant de l'isotherme d'adsorption de Freundlich.
nd : Exposant de l'isotherme de désorption de Freundlich.
pF : Transformation logarithmique du potentiel matriciel de l'eau, celui-ci étant exprimé en hauteur de colonne d'eau en cm.
rpm : Rotation par minute.

Introduction

La Guadeloupe fait partie des Antilles françaises qui appartiennent à l'arc volcanique Caraïbe. La Basse-Terre est une île volcanique qui représente avec la Grande Terre (calcaire) les deux principales îles de l'archipel guadeloupéen (Atlas de la Guadeloupe, 1982).

Dans cette région, les sols issus de projections volcaniques récentes se présentent en toposéquences climatiques constituées de sols à allophanes situés en haut suivis des sols brun-rouille à halloysite (Colmet-Daage et Lagache, 1965). Les sols à allophanes se forment dans les régions humides à saison sèche très réduite. Ce sont des andosols qui résultent de l'hydrolyse des verres volcaniques. Les produits de cette altération sont des minéraux amorphes (allophane, imogolite, ferrihydrite) sur lesquels les acides humiques sont adsorbés et stabilisés (Quantin, 1995). La stabilisation de la matière organique par les composés minéraux amorphes la protègent de la biodégradation microbienne, ce qui provoque son accumulation dans le profil (Duchaufour, 1977). Ces sols possèdent plusieurs propriétés particulières notamment une capacité de rétention de l'eau et une valeur de la CEC très élevées, avec des teneurs relativement faibles en fraction inférieure à 2 µm (Baize, 2000). Ces propriétés sont attribuées à leur fraction amorphe et à l'accumulation de la matière organique stabilisée par cette fraction (Dahlgren *et al.*, 2004).

En passant, le long de la toposéquence climatique, des régions sans déficit en eau aux régions à déficit en eau plus marqué, l'halloysite apparaît progressivement et les caractères allophaniques des sols disparaissent simultanément. Le phénomène est d'abord sensible dans les horizons supérieurs plus sujets à la dessiccation que les horizons profonds (Colmet-Daage et Lagache, 1965).

L'agriculture est un secteur important de l'économie guadeloupéenne. Environ 1/3 de la surface totale de l'île est consacrée à l'agriculture, qui est composée essentiellement de canne à sucre et de banane (Atlas de la Guadeloupe, 1982). La pratique de la monoculture intensive de la banane depuis les années 80 est à l'origine de l'émergence de parasites telluriques (nématodes, charançons) dont l'activité fait baisser les rendements et la longévité des bananeraies. Le caractère intensif de la production bananière en Guadeloupe conduit à l'utilisation systématique d'intrants, dont les produits phytosanitaires, dans la majorité des exploitations. La majeur partie des pesticides utilisés dans les bananeraies vise le contrôle du nématode *Radopholus similis* (*Cobb*) (Clermont-Dauphin, 2004).

Le cadusafos, nématicide très utilisé sur les monocultures de banane, agit par inhibition de la cholinestérase. Il a été classé par l'Organisation Mondiale de la Santé (1992) comme composé hautement dangereux (cité par Zheng, 1994). Le cadusafos a montré une toxicité aiguë élevée sur le rat (DL50 par voie orale de 30 à 82,1 mg/kg) (Agritox, 2005).

Au bassin versant de Fété (Guadeloupe, Basse-Terre), plusieurs analyses des eaux de la nappe superficielle et de la ravine ont détecté la présence du cadusafos à des niveaux au dessus du seuil de potabilité (0,1 µg/l) fixé par le décret 89-3 modifié en 1995 (Cattan, 2003 ; Dorel et Lafforgue, 1996).

Après la détection de la molécule de cadusafos dans les eaux de la région, l'évaluation du risque de contamination des eaux souterraines par cette molécule dans les différents types de sols de la Basse-Terre est devenue une nécessité. Pour contribuer à cette évaluation, nous proposons dans ce travail une étude de la variabilité spatiale de la rétention et de la dissipation du cadusafos. Peu d'études ont été réalisées dans ce sens pour caractériser la rétention et la dégradation du cadusafos

dans le contexte tropical (Zheng, 1994). La rétention va conditionner le risque de mobilité des pesticides et la dégradation le risque de persistance. Dans les phénomènes de rétention, l'adsorption sur le sol et ses constituants est le processus le plus important. L'adsorption est le passage de solutés (molécules neutres ou espèces ioniques) de la phase aqueuse à la surface d'un solide minérale ou organique (Calvet, 1989 et 2003) pour une durée qui dépend de l'affinité de l'élément adsorbé pour la surface de l'adsorbant (Koskinen et Harper, 1990). L'adsorption influence fortement la composition de la solution du sol. Elle influence par conséquent le transport et la dégradation d'où le rôle important de l'adsorption dans le devenir des pesticides dans l'environnement (Calvet, 1989).

Ainsi ce travail a pour objectif de caractériser l'influence des facteurs pédologiques des sols volcaniques de la Guadeloupe sur le devenir du cadusafos. La nature et le nombre des échantillons de sols ont été choisis pour permettre de caractériser la variabilité spatiale horizontale (type des sols) et verticale (horizons) des constituants des sols pour la mise en évidence de l'influence de ces facteurs sur la rétention et la dissipation du cadusafos.

Matériels et Méthodes

Sols

Les échantillons de sols étudiés proviennent de 10 parcelles agricoles situées sur le bassin versant de Féfé (Basse – Terre, Guadeloupe). Les horizons de surface (Ap) et les horizons sous-jacents (B) des sols ont été échantillonnés sur profils ouverts pour les sols du lot1 et à l'aide d'une tarière pour six échantillons supplémentaires (lot2). Selon la classification régionale établie par Colmet-Daage et Lagache (1965) (cité par Dorel, 2001), les échantillons du lot1 appartiennent à une séquence topo-climatique caractérisée par la succession suivante (Figure 1) : andosol perhydraté (AndP1), andosols (And1, And2, And3 et And4), sol brun andique (BrAnd) et sol brun-rouille à halloysite (BrHa). And2 est un sol sous culture d'hévéas qui n'a jamais reçu de traitement au cadusafos. Les six échantillons du lot2 proviennent d'andosols perhydratés (AndP2 à AndP7). AndP6 et AndP7 ayant une altitude intermédiaire par rapport au reste des sols du lot2, uniquement leurs horizons Ap ont été échantillonnés. Selon le Référentiel Pédologique Français (1995), les sols étudiés sont tous des silandosols à l'exception de BrHa.

Les différents échantillons ont été tamisés à 5 mm, puis séchés à l'air pendant quatre jours. Les échantillons du lot1 ont été séchés dans les conditions locales où l'humidité relative élevée (climat tropical humide) a permis de garder un état frais avec une humidité pondérale entre 0,38 et 1,31 g d'eau/g de sol sec. Les échantillons du lot 2 ont été séchés au laboratoire (INRA-Grignon) jusqu'à une teneur en eau plus faible variant de 0,07 à 0,31 g/g selon l'échantillon. Après la période de séchage, les échantillons ont été conservés à 4℃ dans des sacs étanches en plastique. Les principales caractéristiques des sols étudiés sont présentées dans le tableau 1, et schématiquement représentées dans la Figure 1 en fonction de la situation des sols dans la toposéquence. Les résultats complets d'analyse des sols étudiés sont présentés dans l'annexe 1.

Cadusafos

Le cadusafos (S,S-di-sec-butyl *O*-éthyl phosphorodithioate, IUPAC) (Figure 2) est un nématicide et insecticide de la famille chimique des organophosphorés. Il a une masse moléculaire de 270,4, une pression de vapeur saturante de 0,12 Pa à 25°C et une solublité dans l'eau de 248 mg/l. Son coefficient de partage octanol/eau (Log K_{ow}) est de 3,9 (Pesticide Manual, 1994).

Le ^{14}C-cadusafos [(2-mercapto 1-^{14}C)-cadusafos] a été acheté chez Izotop (Budapest). Son activité spécifique est de 9,8 10^{11} Bq/mol (pureté > 95%). Il était dissout dans un mélange hexane/méthanol. Du cadusafos non radioactif a été acheté chez Chem Service (West Chester ; pureté 97,4%). 100 mg de cadusafos non radioactif à l'état liquide ont été dilués dans 1ml de méthanol.

Pour la caractérisation de l'adsorption, cinq solutions aqueuses de ^{14}C-cadusafos dans $CaCl_2$ 0,02 M ont été préparées par dilution isotopique des solutions mères initiales. Les concentrations sont les suivantes : 0,4 ; 0,8 ; 2 ; 4 et 8 µg/ml avec une activité volumique de 84 ± 6 Bq/ml. Pour les expérimentations d'incubation, une solution aqueuse de ^{14}C-cadusafos (40 µg/ml, 7500 Bq/ml) a été préparée.

Adsorption

Pour chaque échantillon, l'équivalent de 2 g de sol sec a été introduit dans un tube de centrifugation en verre (Corex, USA). Une quantité d'eau a été ajoutée pour placer tous les échantillons à la même teneur en eau (5 ml d'eau/g sol sec). Après 24 h d'agitation, un volume de 5 ml de chaque solution de ^{14}C-cadusafos a été ajouté. Ainsi, le rapport eau/sol était égale à 5/1 et les concentrations de cadusafos correspondaient à la moitié des concentrations initiales. Puis, les suspensions ont été agitées par retournement (16 rpm, 20 ± 2°C) pendant 24 h. La sé paration entre le sol contenant le cadusafos adsorbé et la solution à l'équilibre s'est faite par centrifugation pendant 10 min à 5000 g.

Les quantités de ^{14}C-cadusafos adsorbées (x en µg de ^{14}C-cadusafos) ont été calculées par différence entre les concentrations (en µg/ml) initiales (C_{0a}) et les concentrations de la solution correspondante à l'équilibre après l'adsorption (C_{ea}) :

$$x/m = (C_{0a} - C_{ea})v/m$$

avec v le volume total de l'eau dans la suspension et m la masse de sol sec.

Les isothermes d'adsorption ont été tracées en représentant graphiquement les quantités adsorbées (x/m) en fonction des concentrations en solution correspondantes (C_{ea}). Les isothermes d'adsorptions ont été décrites avec l'équation de Freundlich :

$$(x/m) = Kf_a C_{ea}^{na}$$

où Kf_a et na sont deux constantes empiriques décrivant respectivement l'intensité de l'adsorption et la courbure des isothermes d'adsorption.

Le Coefficient de distribution (Kd) correspondant à la linéarisation des isothermes d'adsorption a été calculé selon l'équation suivante :

$$Kd = (x/m) / C_{ea}$$

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées pour tous les échantillons du lot1, et les coefficients Kd ont été calculés pour l'ensemble des échantillons. Pour les échantillons du lot2, la concentration initiale de cadusafos dans les tubes de centrifugation était de 2 µg/ml. Tous les essais ont été réalisés en double.

Désorption

Les expériences de désorption ont été menées sur les échantillons de sols du lot1 ayant été en contact avec la solution de ^{14}C-cadusafos la plus concentrée. Cinq désorptions successives ont été réalisées en utilisant une solution aqueuse de $CaCl_2$ 0,01 M. Après 36 h d'agitation par retournement (16 rpm, 20 ± 2℃), les suspensions étaient centrifugées pendant 10 min à 5000 g. Pour chaque cycle de désorption le surnageant était prélevé et remplacé par un même volume d'une nouvelle solution de $CaCl_2$, et les culots étaient remis en suspension par agitation mécanique (vortex).

Les isothermes de désorption ont été tracées en représentant graphiquement les quantités réstant adsorbées (x/m) en µg de ^{14}C-cadusafos par g de sol sec en fonction des concentrations dans la solution à l'équilibre correspondante.

Les quantités de ^{14}C-cadusafos restées adsorbées après la $i^{ème}$ désorption $(x/m)_i$ ont été calculées :

$$(x/m)_i = (x/m) - \Sigma(x/m)_{des\text{-}i}$$

Où le premier terme : (x/m) est la quantité totale adsorbée, et le deuxième terme est la somme des quantités désorbées jusqu'au $i^{ème}$ cycle de désorption. Les quantités désorbées après le $i^{ème}$ cycle de désorption $(x/m)_{des\text{-}i}$ ont été calculées par différence entre les concentrations initiales (C_{0di}) avant le début du cycle de désorption et les concentrations en solution correspondantes (C_{edi}) :

$$(x/m)_{des\text{-}di} = (C_{edi} – C_{0di})v/m$$

avec v le volume total de l'eau dans la suspension et m la masse de sol sec.

Les isothermes de désorption ont été décrites avec l'équation de Freundlich :

$$(x/m) = K_{fd}C_e^{nd}$$

où Kf_d et nd sont, comme pour les isothermes d'adsorption, deux constantes empiriques décrivant les isothermes de désorption.

L'indice d'hystérésis (H) est défini par le rapport nd/na (O'Connor et al, 1980) où na et nd sont respectivement les exposants des équations d'adsorption et de désorption de Freundlich.

Dégradation

Des prises d'essais équivalentes à 20 g de sols secs ont été introduites dans des piluliers de verre de 100 ml. Un volume d'eau a été ajouté de manière à ramener les échantillons de sols à une même teneur en eau. Celles ci ont ensuite été pré-incubées pendant 24h à 28 ± 1℃. Puis, 1 ml de la solution a queuse de ^{14}C-cadusafos (40 µg/ml) a été ajouté à chaque échantillon. Au moment de l'incubation, la teneur en eau des échantillons correspondait à pF 2,2. La dose de matière active apportée était de 2 µg de cadusafos/g de sol sec. Initialement, chaque échantillon comptait 12 répétitions pour les horizons Ap, et 3 répétitions pour les horizons B. Les piluliers contenant les les sols ont été introduits dans des bocaux en verre à fermeture hermétique d'une contenance de 500 ml. Dans chaque bocal, un flacon contenant 2 ml de NaOH (3 N) pour piéger le CO_2 ainsi qu'un flacon rempli d'eau pour maintenir une humidité relative constante ont également été introduits. Les bocaux ont été incubés à 28 ± 1℃ pendant 72 jours.

Les flacons contenant le NaOH 3N ont été remplacés périodiquement pour mesurer la quantité de $^{14}CO_2$ provenant de la minéralisation du ^{14}C-cadusafos. A 0, 7, 21 et 72 jours d'incubation pour les échantillons des horizons Ap et uniquement après 72 jours pour les échantillons des horizons B, les résidus hydrosolubles ont été extraits avec une solution aqueuse de $CaCl_2$ 0.01 M, suivie de l'extraction des résidus totaux

avec trois extractions successives au méthanol. Pour toutes les extractions, le rapport sol/solvant était de 1/5 (soit 100 ml par prise d'essai). Les extractions ont été réalisées par agitation par retournement pendant 24 h, puis les extraits étaient récupérés par centrifugation pendant 10 min à 5000 g. Les résidus non extractibles correspondent à la radioactivité restant dans les sols après la dernière extraction.

Les deux premiers extraits méthanoliques de chaque répétition ont été rassemblés et concentrés avec un évaporateur rotatif (Rotavapor, Büchi R-200). Les extraits concentrés ont ensuite été filtrés à travers des filtres à seringue en cellulose régénérée à 0,45 µm (Alltech). Les extraits aqueux ont été concentrés sur phase solide par l'utilisation de cartouches C18 (Alltech). L'élution a été faite avec 5 ml de méthanol. Les extraits aqueux et méthanoliques issus du dernier temps d'incubation et appartenant au même sol, ont été rassemblés avant d'être concentrés, en raison de leur faible radioactivité.

Les extraits concentrés ont été analysés en chromatographie liquide haute performance (HPLC) sur une colonne C18 Nova Pack 60 A 4µm (4,6 x 250 mm). Le matériel chromatographique provient de chez Waters et est constitué d'un passeur d'échantillons (717 Autosampler), d'un détecteur (996 Photodiode array detector) et d'un formateur de gradient (600 E System contrôler). Il est couplé à un détecteur de radioactivité en flux continu (Flo-One Beta A-500 Radiomatic, Packard). La chromatographie est réalisée avec un gradient d'élution formé avec deux éluants méthanol/eau (50/50) et méthanol pur, avec un débit de 1 ml/min. Le volume injecté de l'échantillon à analyser était de 30 µl. Le temps de rétention de cadusafos est de 20,5 min.

Les cinétiques de dégradation du cadusafos sont décrites par des cinétiques de premier ordre selon l'équation $Q = Q_i\ e^{-kt}$, où Q est la quantité de cadusafos total extrait (extrait aqueux + méthanolique) en pourcent de la quantité de cadusafos initiale (Q_i) à un temps t (j), et k (j^{-1}) est la constante de vitesse de dissipation. La durée de demi-vie (DT50) est déduit de l'équation précédente : DT50 = - ln (0,5)/k. Le paramètre k est calculé par régression linéaire après linéarisation de l'équation par transformation logarithmique.

Lors de la procédure d'extraction, les conditions expérimentales et notamment les rapports sol/solvant ont été similaires à ceux utilisés pour tracer les isothermes d'adsorption et de désorption. Ceci a permis de calculer un coefficient de distribution apparent Kapp (l kg^{-1}):

$$Kapp = (x/m)app / C_{ea}$$

où C_{ea} (µg ml^{-1}) est la concentration en cadusafos de l'extrait aqueux ($CaCl_2$ 0,01 M), et (x/m)app (µg/g de sol sec) est la quantité de ^{14}C-cadusafos restée adsorbée. (x/m)app a été estimée de deux manières : (1) en la considérant équivalente à la quantité extraite au méthanol ($Kapp_M$) et (2) en la considérant équivalente à la quantité totale de radioactivité restante dans le sol après l'extraction à l'eau-$CaCl_2$ ($Kapp_{MR}$), en additionnant les quantités extraites au méthanol et les résidus non extractibles.

Analyses

La mesure de la radioactivité des solutions aqueuses et méthanoliques a été réalisée sur des aliquotes d'1 ml et la quantité de $^{14}CO_2$ provenant de la minéralisation du ^{14}C-cadusafos était mesurée directement dans les 2 ml de NaOH. Tous les échantillons étaient mélangés avec 10 ml de liquide scintillant (Ultima Gold ™ XR, Perkin Elmer) et leur radioactivité était mesurée à l'aide d'un compteur à scintillation en milieu liquide (TRI CARB 2100TR, Packard).

La radioactivité des résidus non extractibles a été mesurée en trois répétitions sur des aliquotes de 150 mg provenant des culots récupérés après la troisième extraction méthanolique et séchés à l'air pendant 48 h et finement broyés. La mesure a été réalisée par comptage en scintillation en milieu liquide du $^{14}CO_2$ dégagé lors de la combustion (Oxidizer, modèle 307, Packard) de ces aliquotes. Le $^{14}CO_2$ était absorbé par 8 ml de Carbo-Sorb E (Perkin Elmer) auxquels étaient ajoutés 12 ml du liquide scintillant Permafuor E^+ (Perkin Elmer).

Résultats

Isothermes d'adsorption et de désorption du cadusafos

Les isothermes d'adsorption du cadusafos sont bien décrites par le modèle de Freundlich avec des coefficients de détermination (r^2) proches de 1 (entre 0,96 et 1) et des exposants (na) supérieurs à 0,8. Cette équation s'ajuste, toutefois, moins bien sur les horizons B, notamment pour le sol BrHa pour lequel r^2 = 0,8 (Tableau 2). Le paramètre Kf_a permet de quantifier l'importance de l'adsorption. Dans chaque sol, l'adsorption du cadusafos a été moins importante dans les horizons B que dans les horizons Ap (Figure 3 et Tableau 2). L'adsorption du cadusafos décroît dans le sens : AndP1 > And1 > BrAnd > BrHa, tant dans les horizons Ap que dans les horizons B. Ce classement coïncide avec l'organisation altitudinale des sols dans la toposéquence.
Les valeurs de (na), en majorité supérieures à 0,8, indiquent qu'une linéarisation des isothermes d'adsorption est en général acceptable. Ceci justifie l'utilisation des coefficients de distribution (Kd). Ainsi, les coefficients de distribution (Kd) ont été calculés pour l'ensemble des échantillons des lot1 et lot2 (Tableaux 2 et 3). Ces résultats permettent de confirmer le caractère systématique de la diminution de l'adsorption avec la profondeur en comparant les valeurs des Kd pour l'ensemble des profils étudiés (Figure 4). Par ailleurs, on confirme que l'adsorption de cadusafos est toujours plus importante dans les andosols perhydratés (AndP1 à AndP5).
Les isothermes de désorption permettent de mettre en évidence l'existence des phénomènes d'hystérésis pour tous les échantillons (Figure 3). Ces isothermes ont été décrites avec un modèle de Freundlich qui permet la comparaison quantitative des isothermes d'adsorption et de désorption au travers du rapport des exposants nd/na qui peut être utilisé comme un indice d'hystérésis. Cet indice d'hysteresis varie entre 0,27 et 0,50 (seules les isothermes de désorption ayant un r^2>0,8 étant considérées) (Tableau 4). Ces valeurs de H inférieures à 0,7, indiquent que l'irréversibilité de la rétention du cadusafos est importante. Cette irréversibilité est plus marquée dans les horizons Ap que dans les horizons B des sols considérés (Tableau 4).
Le cadusafos non désorbé après 5 désorptions représente 60% de la quantité initiale introduite pour l'horizon Ap des andosols (AndP1 et And1). En revanche dans les horizons Ap des sols bruns (BrAnd et BrHa) la quantité de cadusafos non désorbable après 5 désorption ne représente que 20 % de la quantité initiale introduite. Dans les échantillons des horizons B des andosols, 19 à 30% de la quantité totale apportée est non désorbable après la 5ème désorption tandis que seulement 6 à 9% de cette quantité n'est pas désorbable dans les horizons B des sols bruns. Aussi bien dans les horizons Ap que dans horizons B, les andosols ont une forte adsorption et une faible désorption pour le cadusafos, tandis que les sols bruns qui ont une faible adsorption pour la cadusafos (Figure 3 et Tableau 2), n'en retiennent qu'une faible quantité après la 5ème désorption.

Evolution de l'extractibilité du cadusafos

Toute la radioactivité des extraits aqueux et méthanoliques est identifiée chromatographiquement comme étant du ^{14}C-cadusafos sans détection d'aucun métabolite aux différentes dates d'extractions. Ceci indique que la radioactivité mesurée dans les extraits était exclusivement représentée par le ^{14}C-cadusafos. L'évolution des quantités de cadusafos extraites durant l'incubation des sols du lot1 est présentée dans la figure 5. La quantité de cadusafos extraite à l'eau-$CaCl_2$ (0,01 M) diminue au cours de l'incubation et suit la même allure pour tous les sols incubés (Figure 5a). La concentration en ^{14}C-cadusafos dans les extraits aqueux diminue rapidement entre le début et le 21ème jour d'incubation. Ensuite, cette concentration diminue plus lentement pour avoisiner un taux d'extraction nul pour tous les sols à la fin de l'incubation. L'extraction avec la solution aqueuse de $CaCl_2$ (0,01 M) permet d'estimer la fraction du pesticide la plus disponible, susceptible d'être facilement lixiviée. Pendant toute la durée de l'incubation, les concentrations en ^{14}C-cadusafos des extraits aqueux étaient les plus élevées pour le sol brun-rouille à halloysite (BrHa - bas de la toposéquence). En revanche c'est dans l'andosol perhydraté AndP1 (haut de la toposéquence) que le cadusafos est le moins disponible (extractible dans l'eau). En effet, 60% du cadusafos appliqué sur le sol BrHa est solubilisé dans l'eau en début d'incubation, tandis qu'uniquement 20% du cadusafos est hydrosoluble dans l'andosol perhydraté. Ces résultats sont consistants avec les valeurs des paramètres d'adsorption (Kd, Kf_a) (Tableau 4).

Les cinétiques de dissipation du cadusafos ont été calculées en additionnant les quantités extraites dans l'eau et dans le méthanol (Figure 5b). Dans les horizons Ap, ces cinétiques permettent de distinguer deux groupes de sols. Un groupe représenté par les andosols (AndP1, And2, And3 et And4) se distinguant par une vitesse de dissipation plus élevée pendant les 21 premiers jours de l'incubation et avec un faible taux de ^{14}C-cadusafos retrouvé à la fin de l'incubation (4,5 ± 0,9% du cadusafos initial). Pour les autres sols (And1, BrAnd et BrHa), la vitesse initiale de dégradation est plus lente et le taux final de cadusafos non dégradé est de 20 ± 5% de la quantité initiale. Le tableau 5 présente les durées de demi-vies (DT50) et les constantes de vitesses de dissipation (k) calculées pour les différents sols. On retrouve les deux groupes de sols, avec des DT50 de 15 ± 1 jour pour les andosols et des DT50 de 31 ± 4 jours pour les sols bruns (BrAnd et BrHa) et un des andosols (And1). Il en ressort que la dégradation du cadusafos est ralentie du haut vers de bas de la toposéquence.

La figure 6 présente une comparaison entre les quantités de cadusafos retrouvées dans les deux horizons (Ap et B) à la fin de l'incubation. Les quantités de cadusafos restantes dans les horizons B sont supérieures à celles dans les horizons Ap pour tous les sols. La dissipation du cadusafos est, en effet, plus lente dans les horizons B que dans les horizons Ap. Pour les andosols And2, And3 et And4, la dissipation du cadusafos dans les horizons B est ralentie de moitié par rapport aux horizons Ap des mêmes sols (k_B/k_{Ap}<0,46). Dans le reste des sols incubés, le rapport des vitesses de dissipation (k_B/k_{Ap}) est plus élevé et se situe entre un maximum de 0,84 pour And1 et un minimum de 0,64 pour BrHa (Tableau 5). La persistance est donc plus importante dans les horizons B que dans les horizons A et prend ses valeurs maximales en bas de la toposéquence.

Les résidus non extractibles évoluent de manière différente pour les deux groupes de sols précédemment définis (Figure 7). Pour le premier groupe des andosols (AndP1, And2, And3 et And4) où le cadusafos se dégrade le plus vite, le taux des résidus non extractibles augmente rapidement entre 0 et 21 jours d'incubation

puis, diminue lentement. Pour l'autre groupe des sols (And1, BrAnd et BrHa) avec des vitesses de dégradation du cadusafos moins élevées, le taux des résidus non extractibles a continué à augmenter au delà du 21ème jour. A la fin de l'incubation, les deux groupes avaient atteint des taux proches de résidus non extractibles compris entre 20 et 35 % des quantités initiales.

Cinétiques de minéralisation

La figure 8 présente les cinétiques de minéralisation du cadusafos dans les sols du lot1. La minéralisation du cadusafos a été faible dans les deux horizons des sols (Figure 8a et 8b). La différence des allures des cinétiques de minéralisation entre horizons est expliquée par l'évolution différente des vitesses de minéralisation du cadusafos dans ces deux horizons au cours de l'incubation (Figure 8c et 8d). Les vitesses de minéralisation du cadusafos sont faibles dans les deux horizons et pour tous les sols le long de la période d'incubation. La vitesse de minéralisation dans les horizons Ap a atteint un maximum vers 15 jours d'incubation puis s'était stabilisée vers 25 jours jusqu'à la fin de l'incubation. Dans les horizons B, la vitesse de minéralisation a été faible et a légèrement augmenté, sans présenter de maximum, avec une accélération quasi constante le long de la durée de l'incubation. Dans les horizons Ap, la fraction du cadusafos minéralisée après la fin de l'incubation s'est située entre 11 et 7% respectivement dans l'andosol perhydraté (AndP1) et dans le sol brun-rouille à halloysite (BrHa – Bas de la toposéquence). Bien que les allures des cinétiques de minéralisation soient différentes entre horizons, les quantités minéralisées dans les horizons B à la fin de l'incubation ne sont pas significativement différentes par rapport aux horizons Ap. Les sols AndP1 et BrHa représentent les extrema des quantités de cadusafos minéralisées dans les deux horizons. La minéralisation dans le sol (And2) qui n'a jamais reçu de traitement de cadusafos a évolué de manière similaire aux sols régulièrement traités. Ceci montre l'absence d'une adaptation de la microflore qui dégrade le cadusafos dans ces sols.

Evolution des propriétés de rétention dans le temps

La figure 9 présente la variation dans le temps des coefficients de distribution apparents (Kapp) calculés pour les différents sols incubés. Ces Kapp ont été calculés selon les deux méthodes d'estimation de la quantité de cadusafos adsorbée décrites dans la section des matériels et méthodes. La figure 9a représente le cas où la quantité de cadusafos adsorbée est considérée égale à la quantité extraite au méthanol ($Kapp_M$), tandis que dans la figure 9b, les $Kapp_{MR}$ sont calculés en considérant que la quantité de cadusafos restée adsorbée est égale au total de la radioactivité restée dans les échantillons après l'extraction à l'eau-$CaCl_2$. Cette dernière méthode d'estimation génère des valeurs de coefficients de distribution apparents supérieurs à ceux obtenus par la première méthode. Il n'y a pas de modification dans le classement des sols selon leur capacité d'adsorption du cadusafos. L'adsorption augmente dans le sens : sol brun-rouille à halloysite < sol brun andique < andosol < andosol perhydraté, cet ordre est conservé tout le long des incubations. Indépendamment de la méthode d'estimation, les coefficients d'adsorption apparents augmentent au fur et à mesure du temps de résidence du pesticide dans tous les sols et gardent en général leur classement.

Discussion

Facteurs pédologiques régulant la rétention du cadusafos

Les résultats d'analyse des sols (annexe1) ont servi de support pour la recherche de l'influence des propriétés et de la composition des sols étudiés (facteurs pédologiques) sur les coefficients d'adsorption. Les coefficients de corrélations significatifs au seuil 0,05 sont présentés dans le tableau 6 pour les couples "coefficient d'adsorption - facteur pédologique". La matrice complète des corrélations est donnée en annexe 2. La teneur en carbone organique a montré la plus forte corrélation avec le Kd (r = 0,9) (Figure 10). Cette corrélation statistiquement significative obtenue entre le Kd et la teneur en carbone organique justifie la normalisation des valeurs de Kd par la teneur en carbone organique (Corg) des sols en calculant le Koc par : Koc = 1000 Kd/Corg (Corg étant exprimé en g kg^{-1}). Les valeurs de Koc varient entre 58 et 545 l kg^{-1} (Tableau 7). Cet intervalle de variation est similaire à celui trouvé par Zheng et Cooper (1996) qui ont rapporté des valeurs de Koc entre 77 et 621 l kg^{-1}. Il est cependant plus large que celui trouvé dans Agritox (2005) qui est compris entre 144 et 351 l kg^{-1}. Les corrélations trouvées entre les facteurs pédologiques et ce paramètre sont toutes inférieures à celles trouvées avec le Kd.

Le coefficient de détermination élevé (r^2 = 0,81) de la relation entre Corg et Kd indique l'implication de la matière organique dans la rétention du cadusafos dans les sols étudiés. Cela est général et bien connu pour la plupart des pesticides (Calvet, 1989). La contribution de la matière organique dans les sols comme facteur explicatif de l'adsorption est cependant différente dans les horizons Ap et B pris séparément. En effet, la teneur en carbone organique reste le facteur explicatif déterminant de l'adsorption du cadusafos dans les horizons Ap. En revanche, dans les horizons B le coefficient de corrélation entre (Corg) et (Kd) (Figure 10) est très bas laissant supposer que, outre le facteur "quantité de la matière organique", la nature des matières organiques (Hétier, 1975) et/ou l'intervention d'autres facteurs contribuent à l'adsorption du cadusafos dans cet horizon. Dans leur recherche de corrélations entre les facteurs pédologiques de 6 sols, dont un andosol, et le coefficient de Freundlich (Kf_a), Zheng et Cooper (1996) avaient trouvé que les facteurs impliqués dans l'adsorption du cadusafos étaient la CEC et le taux d'argiles, sans corrélation significative avec le taux de carbone organique. La différence avec nos résultats pour les horizons Ap serait expliquée par le faible intervalle de variation du taux de carbone organique (1,1 et 2,4) des sols utilisés dans l'étude de Zheng et Cooper (1996). D'autre part, leurs résultats sont consistants avec l'hypothèse de la contribution d'autres constituants que la matière organique dans l'adsorption du cadusafos dans les horizons B.

La recherche d'autres facteurs explicatifs de l'adsorption du cadusafos en réalisant une analyse par régression multiple a permis de trouver les équations suivantes :

Pour les horizons Ap : Kd = 6,6 Corg - 25,5 Al_{MJ} + 31,53 (r^2 = 0,96) où Al_{MJ} est l'aluminium extrait par la méthode Merha Jackson.

Pour les horizons B : Kd = 0,035 Sg + 1,24 (r^2 = 0,46) où Sg est le sable grossier 200 – 2000 µm.

L'adsorption sur le sable n'était pas attendue (Figure 11). Mais dans ce type de sols la fraction granulométrique des sables peu contenir de la gibbsite (Ndayiragije, 1996) ce qui expliquerait cette corrélation. Néanmoins, Calvet (1989) a bien montré que l'adsorption des composés non ionisés sur les oxydes d'aluminium est faible.

D'autre part, la teneur en oxydes de fer (Fe_{ox}) est négativement corrélée avec le Kd notamment dans les horizons Ap (Tableau 6 et Figure 12a). Mais cette teneur en Fe_{ox} n'est peut être pas un facteur explicatif supplémentaire de la variation de l'adsorption dans la toposéquence car les deux facteurs (Corg et Fe_{ox}) sont auto-corrélés, la teneur en Fe_{ox} augmentant quand le taux de carbone organique diminue du haut vers le bas de la toposéquence (Figures 1 et 11b).

Facteurs contrôlant la dégradation du cadusafos

Dans les sols étudiés, la dissipation varie dans le même sens que l'adsorption. Ceci est en accord avec l'étude de Saltzman *et al.* (1974) citée par Calvet (1989) qui ont démontré que la dégradation d'un insecticide organophosphoré (parathion) a été catalysée par son adsorption sur la kaolinite. En revanche, nos résultats ne sont pas consistants avec ceux publiés par Zheng *et al.* (1994) qui ont trouvé que la persistance du cadusafos était plus élevée dans les sols où l'adsorption était la plus élevée. Des observations contradictoires sont fréquentes lors d'études de l'effet de l'adsorption sur la dégradation biologique des composés organiques, ce qui rend difficile l'explication généralisée dans ce type d'études (Calvet, 1989).

La persistance du cadusafos est négativement corrélée avec la teneur en carbone organique notamment dans les horizons B (Figure 13). La disponibilité du cadusafos à la dégradation reste néanmoins conservée dans les horizons Ap des sols étudiés. Dans ces horizons, la réduction de la dégradation suite à l'adsorption du cadusafos sur la matière organique serait compensée par la dégradation de cette molécule par les micro-organismes utilisant la matière organique comme substrat nutritif (Calvet, 1989).

Couplage des phénomènes : augmentation de l'adsorption au cours de l'incubation

Le Kd est généralement utilisé pour évaluer l'importance de l'adsorption lors de la modélisation numérique du transport des solutés (Calvet, 2003). Cependant, le Kd subi souvent des modifications en fonction du temps de résidence du pesticide dans le sol (Barriuso *et al.*, 1992 ; Mamy et Barriuso, 2004). Ceci mène à la mesure des coefficients de distribution apparents (Kapp) qui permettent de tenir compte de cette modification de l'adsorption dans le temps.

Les Kapp augmentent avec le temps de résidence du cadusafos dans les sols étudiés (Figure 9). Cette augmentation peut être due à la diminution des concentrations si les isothermes d'adsorption sont non linéaires et/ou à la stabilisation menant à la formation de résidus non extractibles et/ou à la contribution d'autres processus variant avec le temps de résidence du pesticide (Mamy et Barriuso, 2005).

Les valeurs des exposants de Freundlich (na) inférieures à l'unité (Tableau 2) mettent en évidence la non linéarité des isothermes d'adsorption. Ceci implique une augmentation des Kapp avec le temps d'incubation suite dégradation et donc à la diminution de la concentration du cadusafos en solution. Afin d'évaluer la contribution de la non linéarité des isothermes d'adsorption dans l'évolution de l'adsorption du cadusafos au cours de l'incubation, la variation temporelle de coefficients de distribution théoriques (Kd_{th}) a été déterminée. Les Kd_{th} ont été calculés à partir de l'équation d'adsorption de Freundlich par :

$$Kd_{th} = (Kf_a\ C_e^{na})/Ce = Kf_a\ C_e^{na-1}$$

en utilisant les valeurs de Kf_a et na et les concentrations dans les solutions aqueuses (C_e) mesurées à chaque temps d'extraction. L'augmentation des Kd_{th} résulte de la

diminution de la concentration au cours du temps lorsque l'isotherme de l'adsorption est non linéaire.

La figure 14 présente l'évolution, au cours de l'incubation, des coefficients de distribution apparents ($Kapp_M$ et $Kapp_{MR}$) pour les différents sols de la toposéquence. Les figures (14a à 14d) présentent pour chaque sol les variations des Kapp et des Kd théoriques (Kd_{th}) avec la durée d'incubation. La pente des Kd_{th} est inférieure à celle des Kapp dans les sols considérés, à l'exception de AndP1 pour $Kapp_M$ (Figure 14a). La non linéarité des isothermes n'explique donc pas à elle seule l'augmentation des Kapp. Parmi les processus responsables de cette augmentation, la diffusion peu réversible dans les microporosités, proposée par Mamy et Barriuso (2005), semble être la plus plausible en raison du contraste dans la teneur en matières organiques entre les andosols (AndP1 et An1), où cette augmentation est la plus marquée, et les sols bruns (BrHa et BrAnd).

Conséquences sur les risques de lixiviation

Le risque de contamination des eaux souterraines par la lixiviation des pesticides est d'autant plus grand que la molécule est persistante et d'autant plus faible que l'adsorption de la molécule est forte (Gustafson, 1989 ; Calvet, 1989). Afin d'évaluer le risque potentiel de lixiviation de la molécule de cadusafos dans les différents sols étudiés, le choix a porté sur l'indice (GUS) proposé par Gustafson (1989) qui permet de prendre en compte conjointement la dégradation et la rétention du pesticide au travers des paramètres DT50 et Koc :

$$GUS = \log_{10}(DT50)*(4 - \log_{10}(Koc))$$

La valeur de cet indice permet de distinguer entre trois situations de risque de lixiviation croissant : une situation de faible risque de lixiviation (GUS<1,8), une situation de transition (1,8<GUS<2,8) et une situation de risque élevé de lixiviation GUS>2,8. Conçu au départ pour classer les pesticides selon leur susceptibilité à être lixiviés, cet indice est utilisé dans cette étude afin de classer les sols étudiés selon leur susceptibilité à la lixiviation du cadusafos.

Les GUS les plus élevés, donc les risques de lixiviation du cadusafos les plus élevés, se trouvent au moment de son application (Figure 15). Au moment de l'application du cadusafos, les horizons Ap possèdent un GUS intermédiaire avec un risque de lixiviation plus élevé en bas de toposéquence (BrHa) et plus faible en haut (AndP1). Au moment de l'application du cadusafos, les horizons B des différents types de sols étudiés se situaient dans la zone à risque élevé. Les valeurs de GUS obtenues pour les horizons Ap (1,75 à 2,56) sont sensiblement différentes de celles obtenues par Zheng et Cooper (1996) (GUS = 2 à 3,4). Dans leur étude de classification de trois pesticides selon leur risque de lixiviation ces auteurs ont qualifié la molécule de cadusafos de modérée pour sa tendance à la lixiviation.

Les propriétés de rétention des pesticides varient avec la durée de résidence dans le sol (Mamy, 2004) et le potentiel polluant du pesticide varie par conséquent. L'évolution du risque potentiel de lixiviation de la molécule de cadusafos au cours de l'incubation est comparée entre les différents types de sols étudiés dans la figure 15. Le risque diminue avec le temps. Après une dizaine de jours d'incubation, tous les horizons Ap passent dans la zone à faible risque. A la fin de l'incubation, le risque de lixiviation dans les horizons B est resté plus élevé comparé aux horizons Ap.

Au moment de l'application lorsque le risque de lixiviation est le plus élevé, les quantités du pesticide sont également les plus élevées. Par conséquent, l'entraînement

de la molécule en profondeur par les précipitations ou l'irrigation pour les sols en bas de la toposéquence accélère le risque de lixiviation. Ce risque est d'autant plus fort lorsque l'entraînement hydrique a lieu le plus proche de la date de l'application.

Conclusion

Une analyse en composantes principales (ACP) (Figure 16) réalisée avec les paramètres d'adsorption (Kd, Koc) et de dissipation (DT50) et les facteurs pédologiques les plus impliqués dans les comportements de rétention et de dégradation des sols étudiés permet de retrouver les principales conclusions de cette étude : (1) dans les horizons superficiels des sols situés en haut de la toposéquence (andosols), l'adsorption du cadusafos est la plus élevée et est positivement corrélée avec la teneur en carbone organique ; (2) en bas de la toposéquence, dans les sols argileux, riches en oxydes de fer et dont les teneurs en carbone organique sont les plus faibles (sols brun-rouille à halloysite), l'adsorption et la dégradation sont les plus faibles.

Outre les résultats illustrés par cette ACP, l'adsorption du cadusafos a été plus élevée dans les échantillons d'horizons Ap que dans les échantillons d'horizons B. La réversibilité de l'adsorption, estimée à partir des données de désorption, varie en sens inverse avec l'augmentation de l'adsorption. Ce qui augmente le risque d'accumulation dans les sols du haut de la toposéquence et augmente le risque de lixiviation dans les sols en bas de la toposéquence. Le risque d'accumulation dans les horizons Ap est cependant atténué par une dissipation relativement élevée.

L'estimation de l'évolution du risque de lixiviation au cours du temps a montré que les risques plus élevés sont dans les horizons B des sols situés en bas de la toposéquence.

Pour l'évaluation du risque de lixiviation, l'utilisation d'indices simples de type GUS est une première approche qui reste insuffisante pour réaliser des évaluations plus affinées. Une recherche complémentaire des facteurs qui contrôlent la rétention et la dégradation notamment dans les horizons B, en prospectant d'autres facteurs pédologiques permettrait de décrire le comportement du cadusafos dans ces sols en fonction de leurs propriétés pédologiques. Ce travail a permis d'identifier le caractère déterminant de la teneur en matière organique des horizons Ap pour la rétention du cadusafos.

La caractérisation du comportement du cadusafos dans ces sols, permettrait de modéliser son devenir de manière plus précise qu'avec les simples indices de type GUS, en utilisant des modèles couplant le comportement du pesticide dans le sol avec les facteurs climatiques et agronomiques affectant sont devenir.

Remerciements

Mes remerciements s'adressent à,
Enrique Barriuso, pour son encadrement et sa pédagogie.
Valérie Bergheaud, pour m'avoir initié aux techniques d'utilisation des radio-isotopes et assisté durant mes premiers pas au laboratoire.
Philippe Cattan, agronome au CIRAD-FLHOR - Station de Neufchâteau, pour son accueil et pour ses réponses à mes sollicitations.
Sans oublier toute l'équipe à l'INRA-Grignon pour la qualité de l'environnement de travail qui y règne.

Bibliographie

Agritox 2005 Base de données sur les substances actives pharmaceutiques, INRA (http://www.inra.fr/agritox/).

Altas des Départements français d'outre-mer. La Guadeloupe 1982 *Ed. CNRS*

Dahlgren RA, Saigusa M et Ugolini FC 2004 The nature, properties and management of volcanic soils. Advances in agronomy, 82, 113-182.

Dorel M 2001 Effet des pratiques culturales sur les propriétés physiques des sols volcaniques de Guadeloupe et influence sur l'enracinement du bananier. *Thèse Université Catholique de Louvain, Belgique,* 129 p.

Baize D 2000 Guide des analyses en pédologie. *INRA Editions, 257p.*

Barriuso E, Koskinen W, Sorenson B 1992 Modification of atrazine desorption during field incubation experiments. *The Science of the Total Environment, 123/124, 333-344.*

Calvet R 1989 Adsorption of organic chemicals in soils. *Environment Health Perspectives*, 83, 145-177.

Calvet R 2003 Phénomènes physico-chimiques aux interfaces dans le sol. *In : Le sol, propriétés et fonctions, tome 1: Constitution et structure, phénomènes aux interfaces. (Ed. France Agricole), pp. 269-446.*

Cattan P 2003 Etude des risques de pollution d'origine agricole en Martinique et en Guadeloupe. *Rapport du projet : Gestion des transferts (eau, sol, produits phytosanitaires et engrais) à l'échelle du bassin versant. Neufchâteau, Guadeloupe, France, CIRAD - INRA: 59.*

Clermont-Dauphin C, Cabidoche YM et Meynard JM 2004 Effect of intensive monocroping of bananas on properties of volcanic soils in the uplands of the Frech West Indies. *Soil Use and Management, 20, 105-113.*

Colmet-Daage F et Lagache P 1965 Caractéristiques de quelques groupes de sols dérivés de roches volcaniques aux Antilles Françaises. *Cahiers de l'ORSTOM série pédologie* 8 (2), 91-121.

Dorel MA, Lafforgue 1996 Etude de la contamination des eaux de ruissellement par les pesticides utilisés en bananeraie. *Rapport d'exécution du Projet CORDET 93 D A 14. Neufchâteau, Guadeloupe, CIRAD FLHOR / ORSTOM: 27.*

Duchaufour Ph 1977 Pédogenèse et classification Tome 1. *Masson, 477p.*

Gustafson DI 1989 Groundwater ubiquity score : A simple methode for assessing pesticide leachability. *Environmental Toxicology and Chemistry, 8, 339-357.*

Hetier JM 1975 Formation et évolution des andosols en climat tempéré. *Thèse Doc. état, université de Nancy I, 194 p.*

Koskinen WC, Harper SS 1990 The retention process : mechanisms. *In : Pesticides in the soil environment: Processes, impact, and modeling (Ed. Cheng HH). Soil Science Society of America, Inc. Madison, Wisconsin, USA, pp. 51-77.*

Mamy L 2004 Comparaison des impacts environnementaux des herbicides à large spectre et des herbicides sélectifs : Caractérisation de leur devenir dans le sol et modélisation. *Thèse Doc. Institut national Agronomique Paris-Grignon, 333pp.*

Mamy L et Barriuso 2005 Desorption and time-dependent sorption of herbicides in soils. E*uropean Journal of Soil Science (in process).*

Ndayiragije S 1996 Caractérisation d'une séquence d'altération de sols dérivés de matériaux pyroclastiques sous climat tropical humide des Antilles (Guadeloupe). *Thèse Université Catholique de Louvain, Belgique,* 181 p.

O'Connor GA et Wierenga PJ 1980 Movement of 2,4,5-T through large soil columns. Soil science, 130 (3), 157-162.

Pesticide manual 1994 *Crop protection publications, tenth edition, 1341p.*

Quantin P 1995 Andosols et vertisols. *Dans : Référentiel pédologique. INRA Editions, pp 86-93.*

Zheng SQ, Cooper JF, Palcy L, Coste CM, Marnotte P 1994 Mobility and dissipation of cadusafos in banana fields in martinique. *The Science of the Total Environment, 156, 1-9.*

Zheng SQ et Cooper JF 1994 Adsorption, désorption and dégradation of three pesticides in different soils. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 30, 15-20.*

Zheng SQ 1994 Comportement de divers pesticides dans les sols. Application en milieux tropical et méditerranéen. *Thèse Doc. Univ. Montpellier I, 220pp.*

Annexe 1

Résultats des analyses des sols

Caractéristiques du sol		**AndP1** Profondeur (cm)		**And1** Profondeur (cm)		**And 2** Profondeur (cm)		**And 3** Profondeur (cm)	
		0 - 20	20 - 40	0 - 40	40 - 65	0 - 20	20 - 33	0 - 40	40 - 55
Granulométrie sans carbonatation :									
Argile (< 2 µm)	(g kg^{-1})	263	61	177	71	162	52	103	70
Limons fins (2 – 20 µm)	(g kg^{-1})	305	192	335	208	316	189	285	254
Limons grossiers (20 – 50 µm)	(g kg^{-1})	152	233	210	260	214	184	221	206
Sables fins (50 – 200 µm)	(g kg^{-1})	112	383	221	396	229	421	276	337
Sables grossiers (200 – 2000 µm)	(g kg^{-1})	168	131	57	65	79	154	115	133
Si, Al, Fe méthode Tamm en obscurité :									
Si	(g $100g^{-1}$)	0,608	1,54	1,17	1,69	1,09	1,74	2,85	2,87
Al	(g $100g^{-1}$)	2,56	4,43	3,35	4,38	3,03	4,1	5,27	5,33
Fe	(g $100g^{-1}$)	2,09	2,44	1,82	2,34	1,5	1,34	1,23	1,23
Si, Al, Fe méthode Merha-Jackson :									
Si	(g $100g^{-1}$)	0,344	0,206	0,362	0,27	0,313	0,309	0,513	0,557
Al	(g $100g^{-1}$)	2,73	3,25	2,62	2,78	2,64	2,92	2,86	2,99
Fe	(g $100g^{-1}$)	5,43	6,56	5,16	5,88	5,4	6,6	4,6	4,7
pH H2O		5,44	5,23	5,78	5,26	5,26	4,96	6,64	5,51
pH KCl		4,63	4,99	5,08	4,97	4,73	5,01	5,97	5,16
Matières organiques	(%)	16,54	9,09	11,57	7,48	11,60	6,10	7,02	5,51
Carbone organique	(%)	9,59	5,27	6,71	4,34	6,73	3,54	4,07	3,20
Azote total	(‰)	8,41	4,16	6,15	4,02	6,26	3,11	3,35	2,86
C/N		11,41	12,68	10,91	10,79	10,75	11,38	12,15	11,17
Complexe d'échange Acétate d'ammonium:									
Ca échangeable	(me $100g^{-1}$)	4,15	0,23	4,16	0,67	0,93	0,10	5,84	0,65
Mg échangeable	(me $100g^{-1}$)	2,29	0,11	1,96	0,81	0,37	0,07	6,13	1,23
K échangeable	(me $100g^{-1}$)	0,92	0,39	0,65	0,31	0,15	0,06	1,34	0,82
Na échangeable	(me $100g^{-1}$)	0,12	0,04	0,05	0,03	0,09	0,05	0,06	0,03
Somme	(me $100g^{-1}$)	7,47	0,76	6,83	1,82	1,54	0,28	13,36	2,73
CEC	(me $100g^{-1}$)	41,08	20,29	36,14	33,06	29,06	33,06	30,82	33,14
Taux de saturation	(%)	18,18	3,76	18,90	5,51	5,29	0,83	43,35	8,24
Phosphore assimilable Olsen	(mg kg^{-1})	97,10	3,60	9,20	2,05	5,05	2,25	12,10	6,40

Annexe 1

Résultats d'analyses des sols (suite)

Caractéristiques du sol		**And4** Profondeur (cm)		**BrAnd** Profondeur (cm)		**BrHa** Profondeur (cm)		**AndP2** Profondeur (cm)	
		0 - 55	**55 – 70**	**0 - 40**	**40 – 100**	**0 - 50**	**50 – 100**	**10**	**60**
Granulométrie sans carbonatation :									
Argile (< 2 µm)	(g kg^{-1})	118	46	289	47	825	878	517	529
Limons fins (2 – 20 µm)	(g kg^{-1})	273	162	298	210	108	65	345	312
Limons grossiers (20 – 50 µm)	(g kg^{-1})	193	201	180	227	18	24	78	107
Sables fins (50 – 200 µm)	(g kg^{-1})	347	459	168	392	27	16	39	46
Sables grossiers (200 – 2000 µm)	(g kg^{-1})	69	132	65	124	22	17	21	6
Si, Al, Fe méthode Tamm en obscurité :									
Si	(g $100g^{-1}$)	1,75	3,22	1,13	3,35	0,064	0,0922	0,116	0,31
Al	(g $100g^{-1}$)	4,04	5,9	2,67	5,75	0,475	0,429	0,712	1,09
Fe	(g $100g^{-1}$)	1,52	1,27	1,19	0,97	0,362	0,261	0,741	0,258
Si, Al, Fe méthode Merha-Jackson :									
Si	(g $100g^{-1}$)	0,402	0,484	0,564	0,374	0,0933	0,118	0,114	0,16
Al	(g $100g^{-1}$)	2,76	3,16	2,13	2,1	1,15	1,14	1,1	1,41
Fe	(g $100g^{-1}$)	5,66	5,08	4,77	3,81	6,42	6,21	3,87	3,65
pH H2O		5,68	5,20	5,89	5,93	5,01	5,73	5,56	5,18
pH KCl		5,16	5,16	4,79	5,22	4,21	5,21	4,67	4,36
Matières organiques	(%)	8,11	3,44	5,87	2,50	2,96	1,28	11,88	3,17
Carbone organique	(%)	4,70	1,99	3,41	1,45	1,71	0,74	6,89	1,84
Azote total	(‰)	4,36	1,62	2,78	1,32	1,52	0,75	5,60	1,76
C/N		10,79	12,31	12,25	10,98	11,28	9,93	12,30	10,43
Complexe d'échange Acétate d'ammonium:									
Ca échangeable	(me $100g^{-1}$)	4,09	0,98	7,60	5,89	2,82	3,86	7,78	1,21
Mg échangeable	(me $100g^{-1}$)	1,86	0,55	2,78	1,66	1,20	1,55	3,52	0,52
K échangeable	(me $100g^{-1}$)	0,58	0,25	2,18	0,62	1,67	2,26	1,56	0,36
Na échangeable	(me $100g^{-1}$)	0,05	0,04	0,09	0,20	0,07	0,13	0,07	0,15
Somme	(me $100g^{-1}$)	6,59	1,82	12,66	8,37	5,76	7,81	12,94	2,24
CEC	(me $100g^{-1}$)	28,06	33,44	29,26	37,52	35,20	18,75	27,39	30,42
Taux de saturation	(%)	23,49	5,44	43,26	22,29	16,37	41,65	47,24	7,35
Phosphore assimilable Olsen	(mg kg^{-1})	14,05	1,55	30,40	3,50	25,85	2,35	71,76	4,30

Annexe 1

Résultats d'analyses des sols (suite)

Caractéristiques du sol		**AndP3** Profondeur (cm)		**AndP4** Profondeur (cm)		**AndP5** Profondeur (cm)		**AndP6** Profondeur (cm)	**AndP7**
		10	**60**	**10**	**60**	**10**	**60**	**LB (10 cm)**	**LH (10 cm)**
Granulométrie sans carbonatation :									
Argile (< 2 µm)	(g kg^{-1})	211	55	232	56	217	42	146	471
Limons fins (2 – 20 µm)	(g kg^{-1})	335	148	351	187	289	154	274	278
Limons grossiers (20 – 50 µm)	(g kg^{-1})	193	156	177	203	179	165	183	91
Sables fins (50 – 200 µm)	(g kg^{-1})	169	446	139	348	175	468	235	93
Sables grossiers (200 – 2000 µm)	(g kg^{-1})	92	195	101	206	140	171	162	67
Si, Al, Fe méthode Tamm en obscurité :									
Si	(g $100g^{-1}$)	1,44	2,26	1,68	2,8	1,7	2,13	1,67	0,0974
Al	(g $100g^{-1}$)	3,42	4,06	3,75	5,16	3,86	4,43	3,91	0,604
Fe	(g $100g^{-1}$)	1,25	0,998	1,11	1,02	1,08	1,34	0,957	0,686
Si, Al, Fe méthode Merha-Jackson :									
Si	(g $100g^{-1}$)	0,604	0,548	0,486	0,49	0,447	0,35	0,415	0,0654
Al	(g $100g^{-1}$)	2,55	2,47	2,33	2,6	2,13	2,48	2,66	1,08
Fe	(g $100g^{-1}$)	3,88	4,57	3,61	3,63	2,91	5,1	4,41	5,06
pH H2O		6,35	5,17	6,81	5,66	6,51	5,70	5,35	6,20
pH KCl		5,61	4,97	6,10	5,26	5,81	5,51	4,78	5,26
Matières organiques	(%)	15,23	4,90	15,51	6,68	17,69	4,76	12,34	4,87
Carbone organique	(%)	8,84	2,84	9,00	3,88	10,26	2,76	7,16	2,82
Azote total	(‰)	8,82	2,65	8,00	3,41	9,49	2,41	6,53	2,29
C/N		10,02	10,72	11,25	11,36	10,81	11,47	10,96	12,33
Complexe d'échange Acétate d'ammonium:									
Ca échangeable	(me $100g^{-1}$)	14,93	0,76	17,95	2,20	21,52	2,43	1,75	6,14
Mg échangeable	(me $100g^{-1}$)	4,48	0,37	8,96	0,55	4,73	0,60	1,31	1,21
K échangeable	(me $100g^{-1}$)	0,53	0,64	0,42	0,20	1,59	0,48	0,17	0,83
Na échangeable	(me $100g^{-1}$)	0,06	0,08	0,06	0,06	0,10	0,06	0,06	0,08
Somme	(me $100g^{-1}$)	20,00	1,85	27,39	3,00	27,94	3,56	3,29	8,27
CEC	(me $100g^{-1}$)	39,68	29,12	37,50	31,16	46,30	27,41	33,40	17,10
Taux de saturation	(%)	50,39	6,35	73,03	9,64	60,34	13,00	9,84	48,35
Phosphore assimilable Olsen	(mg kg^{-1})	51,85	2,60	31,65	6,50	126,85	3,80	15,40	6,98

Annexe 2

Matrice de corrélation des résultats d'analyses des sols et des coefficients d'adsorption Kd et Koc.

	A	Lf	Lg	Sf	Sg	Al tamm	Fe tamm	Al MJ	Fe MJ	Feox	pH H2O	Corg	Ca éch	Mg éch	K éch	Na éch	CEC	TS	P Olsen	Kd	Koc
A	1	-0,205	**-0,920**	**-0,853**	**-0,755**	**-0,922**	**-0,661**	**-0,851**	0,287	**0,688**	-0,117	-0,313	0,006	0,033	**0,672**	0,244	-0,290	0,281	0,069	-0,126	-0,101
Lf	-0,205	1	0,282	-0,298	-0,119	-0,015	0,172	0,106	**-0,564**	**-0,672**	0,464	**0,688**	**0,510**	**0,575**	-0,189	-0,071	0,409	0,443	0,462	**0,627**	**0,521**
Lg	**-0,920**	0,282	1	**0,733**	**0,528**	**0,887**	**0,750**	**0,865**	-0,211	**-0,665**	0,160	0,345	0,051	0,037	**-0,605**	-0,235	0,345	-0,224	-0,072	0,090	-0,072
Sf	**-0,853**	-0,298	**0,733**	1	**0,694**	**0,864**	**0,534**	**0,711**	0,023	-0,299	-0,157	-0,127	-0,310	-0,358	**-0,563**	-0,216	0,005	**-0,516**	-0,383	-0,255	-0,172
Sg	**-0,755**	-0,119	**0,528**	**0,694**	1	**0,747**	0,372	**0,686**	-0,224	-0,450	0,046	0,269	-0,033	-0,102	**-0,477**	-0,129	0,239	-0,270	0,083	0,172	0,187
Al tamm	**-0,922**	-0,015	**0,887**	**0,864**	**0,747**	1	**0,553**	**0,824**	-0,266	**-0,602**	0,139	0,204	0,030	-0,005	**-0,591**	-0,115	0,368	-0,275	-0,122	0,048	-0,052
Fe tamm	**-0,661**	0,172	**0,750**	**0,534**	0,372	**0,553**	1	**0,827**	0,313	-0,288	-0,078	0,428	-0,117	-0,057	-0,384	-0,448	0,173	-0,288	0,079	0,093	-0,072
Al MJ	**-0,851**	0,106	**0,865**	**0,711**	**0,686**	**0,824**	**0,827**	1	0,037	-0,462	-0,032	0,426	-0,086	-0,035	**-0,589**	-0,391	0,318	-0,370	-0,030	0,103	-0,060
Fe MJ	0,287	**-0,564**	-0,211	0,023	-0,224	-0,266	0,313	0,037	1	**0,820**	**-0,540**	-0,373	**-0,594**	**-0,487**	0,193	-0,268	**-0,489**	-0,416	-0,376	**-0,563**	**-0,549**
Feox	**0,688**	**-0,672**	**-0,665**	-0,299	-0,450	**-0,602**	-0,288	-0,462	**0,820**	1	**-0,498**	**-0,634**	**-0,528**	-0,457	0,427	0,000	**-0,597**	-0,246	-0,426	**-0,624**	**-0,510**
pH H2O	-0,117	0,464	0,160	-0,157	0,046	0,139	-0,078	-0,032	**-0,540**	**-0,498**	1	0,458	**0,874**	**0,794**	0,092	0,052	0,284	**0,866**	0,361	**0,572**	**0,475**
Corg	-0,313	**0,688**	0,345	-0,127	0,269	0,204	0,428	0,426	-0,373	**-0,634**	0,458	1	**0,632**	**0,649**	-0,153	-0,329	**0,617**	0,422	**0,747**	**0,900**	**0,665**
Ca éch	0,006	**0,510**	0,051	-0,310	-0,033	0,030	-0,117	-0,086	**-0,594**	**-0,528**	**0,874**	**0,632**	1	**0,880**	0,245	0,042	**0,529**	**0,886**	**0,673**	**0,787**	**0,604**
Mg éch	0,033	**0,575**	0,037	-0,358	-0,102	-0,005	-0,057	-0,035	**-0,487**	-0,457	**0,794**	**0,649**	**0,880**	1	0,146	-0,058	**0,480**	**0,852**	**0,524**	**0,733**	**0,550**
K éch	**0,672**	-0,189	**-0,605**	**-0,563**	**-0,477**	**-0,591**	-0,384	**-0,589**	0,193	0,427	0,092	-0,153	0,245	0,146	1	0,253	-0,121	0,449	0,356	0,043	-0,002
Na éch	0,244	-0,071	-0,235	-0,216	-0,129	-0,115	-0,448	-0,391	-0,268	0,000	0,052	-0,329	0,042	-0,058	0,253	1	0,116	0,061	0,074	-0,179	-0,279
CEC	-0,290	0,409	0,345	0,005	0,239	0,368	0,173	0,318	**-0,489**	**-0,597**	0,284	**0,617**	**0,529**	**0,480**	-0,121	0,116	1	0,168	**0,608**	**0,587**	0,329
TS	0,281	0,443	-0,224	**-0,516**	-0,270	-0,275	-0,288	-0,370	-0,416	-0,246	**0,866**	0,422	**0,886**	**0,852**	0,449	0,061	0,168	1	**0,507**	**0,618**	**0,524**
P Olsen	0,069	0,462	-0,072	-0,383	0,083	-0,122	0,079	-0,030	-0,376	-0,426	0,361	**0,747**	**0,673**	**0,524**	0,356	0,074	**0,608**	**0,507**	1	**0,845**	**0,653**
Kd	-0,126	**0,627**	0,090	-0,255	0,172	0,048	0,093	0,103	**-0,563**	**-0,624**	**0,572**	**0,900**	**0,787**	**0,733**	0,043	-0,179	**0,587**	**0,618**	**0,845**	1	**0,866**
Koc	-0,101	**0,521**	-0,072	-0,172	0,187	-0,052	-0,072	-0,060	**-0,549**	**-0,510**	**0,475**	**0,665**	**0,604**	**0,550**	-0,002	-0,279	0,329	**0,524**	**0,653**	**0,866**	1

En gras, valeurs significatives (hors diagonale) au seuil alpha=0,050 (test bilatéral)