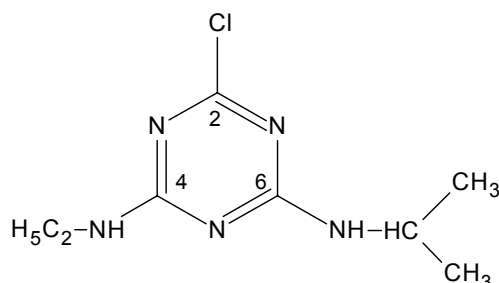


PRESENTATION GENERALE DE L'ATRAZINE

A. Formule et nomenclature



Atrazine

Formule brute de l'atrazine : $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ClN}_5$

Masse molaire : **215,69 g.**

Nom commun : **Atrazine**

Dénomination internationale (IUPAC) :

2-chloro-4-éthylamino-6-isopropylamino-1, 3, 5-triazine

La structure de l'atrazine est dérivée du noyau S-triazine, hexagonal, à trois atomes de carbone et trois atomes d'azote. Ce cycle est substitué par un atome de chlore en C_2 , et deux substituants amino II sont présents en C_4 et C_6 .(16)

B. Propriétés physiques et chimiques

Il s'agit d'une base, dont le pKa est de 1,68 à 21 °C. Elle forme des sels avec les acides (55).

Elle se présente sous forme d'une poudre incolore, dont le point de fusion est de 175-177°C. (67)

Sa solubilité est variable selon les solvants utilisés ; à 20 °C, on trouve les valeurs suivantes (67) :

Eau	33 mg/l
Chloroforme	52 g/kg
Méthanol	18 g/kg
Diéthyl-ether	12 g/kg
Ethylacétate	28 g/kg

L'atrazine est donc peu soluble dans l'eau mais soluble dans les solvants organiques.

Le coefficient de partage octanol/eau est : $P=219$

C. Mode d'action

L'atrazine est un herbicide de pré-levée qui agit à l'intérieur des feuilles sur la protéine D1 (plastoquinone B), localisée dans la membrane des thylakoïdes à l'intérieur des chloroplastes (figure 1) (96). L'atrazine inhibe la photosynthèse en bloquant le transfert d'électrons dans le photo-système II (55). Elle empêche en effet la capture des électrons par la plastoquinone B, deuxième accepteur du PSII. Elle induit, en se fixant, un changement dans le potentiel d'oxydoréduction de la plastoquinone B, ce qui rend thermodynamiquement défavorable le transfert d'électrons de Q^- (premier accepteur d'électrons du photo-système II) vers la plastoquinone B (53).

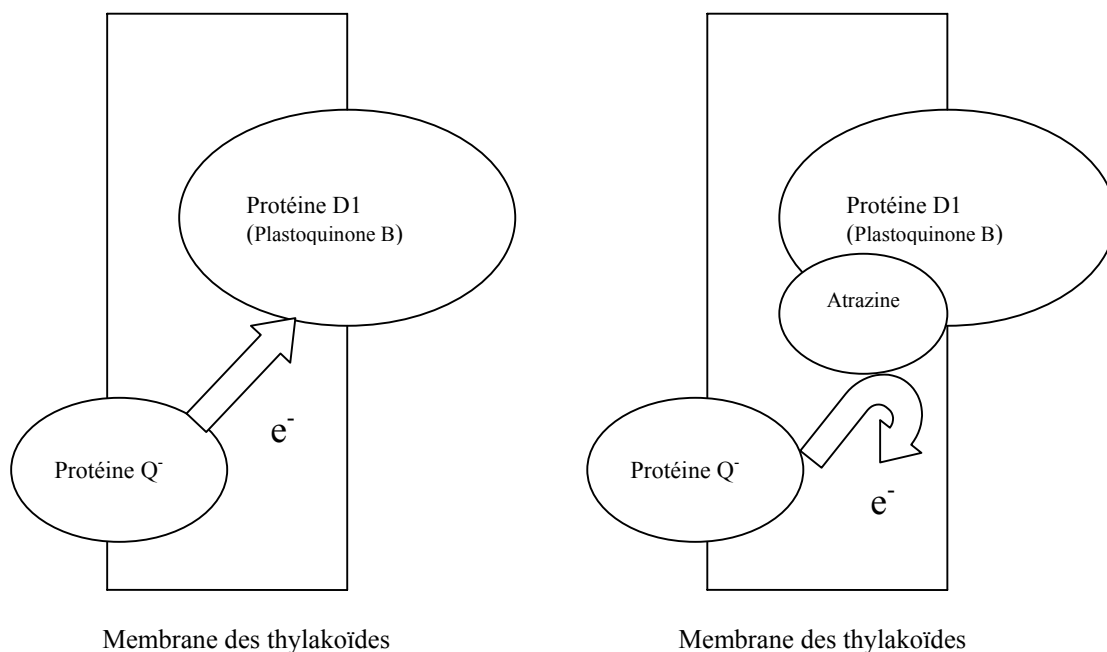


FIGURE 1 : Mode d'action de l'atrazine au sein des plantes

Parfois absorbée par le feuillage, mais le plus souvent par les racines, l'atrazine est ensuite transportée jusqu'à son site d'action par les vaisseaux du xylème. Pour cela, la concentration en atrazine dans la couche superficielle du sol (0-10 cm) doit être suffisamment élevée durant 2 à 3 mois pour avoir une action efficace et prolongée sur les plantes en continuelle croissance

durant cette période. Pour tuer une plantule, toutes les protéines D1 doivent être inhibées durant une période suffisamment longue (90).

D. Utilisation

L'atrazine a été découverte par la société Ciba-Geigy à la fin des années 50. Elle s'utilise principalement dans la lutte contre les graminées en culture de maïs, à la fois en pré et post-émergence. La résistance aux triazines est totale, puisqu'elle résulte d'une modification du génome des résistants. Elle est transmissible par voie « maternelle », par l'intermédiaire du gamète femelle. L'atrazine s'utilise sur le maïs, le sorgho et le tabac (55); ainsi que de manière non sélective dans les parcelles non récoltées.

Un avis, publié au journal officiel de la République Française le 15 février 1997 modifie les dispositions réglementaires prises à l'égard de l'atrazine. L'homologation du produit est retirée en ce qui concerne les vergers et la canne à sucre, et la dose d'emploi a été ramenée à 1000 g/ha, quelle que soit l'utilisation considérée.

D'autre part, une directive CEE du 15 juillet 1980 (directive n°80-778/CEE) fixe la teneur maximale en atrazine dans les eaux potables à 0,1 µg/l. Le décret 89-3 du 3 janvier 1989 reprend cette valeur pour l'appliquer aux eaux françaises.

En 2001, on compte une vingtaine de préparations commerciales contenant de l'atrazine, seule ou associée à d'autres herbicides (Dicamba, Bromoxynil...) (40).

Les doses d'emploi des préparations sont généralement comprises entre 2 et 3,5 l/ha, en fonction de la préparation considérée.

CHAPITRE 1 :
DEVENIR DE
L'ATRAZINE DANS LES
SOLS.

INTRODUCTION

L'utilisation intensive des produits phytosanitaires, aggravée par l'emploi quasi exclusif de certaines molécules sur un type donné de culture, entraîne fréquemment la pollution de notre environnement.

L'atrazine est souvent détectée dans les eaux à des doses supérieures aux normes (CEE de 0,1 µg/l). Certains produits de dégradation, aussi toxiques que la molécule mère dans le cas des dérivés chlorés de l'atrazine, sont parfois retrouvés à des valeurs supérieures à celles de la matière active.

Le transfert des pesticides vers les eaux souterraines dépend de la quantité de produit susceptible de migrer dans le sol. Cette valeur est tributaire de nombreux facteurs qui interagissent entre eux (cf. figure 2).

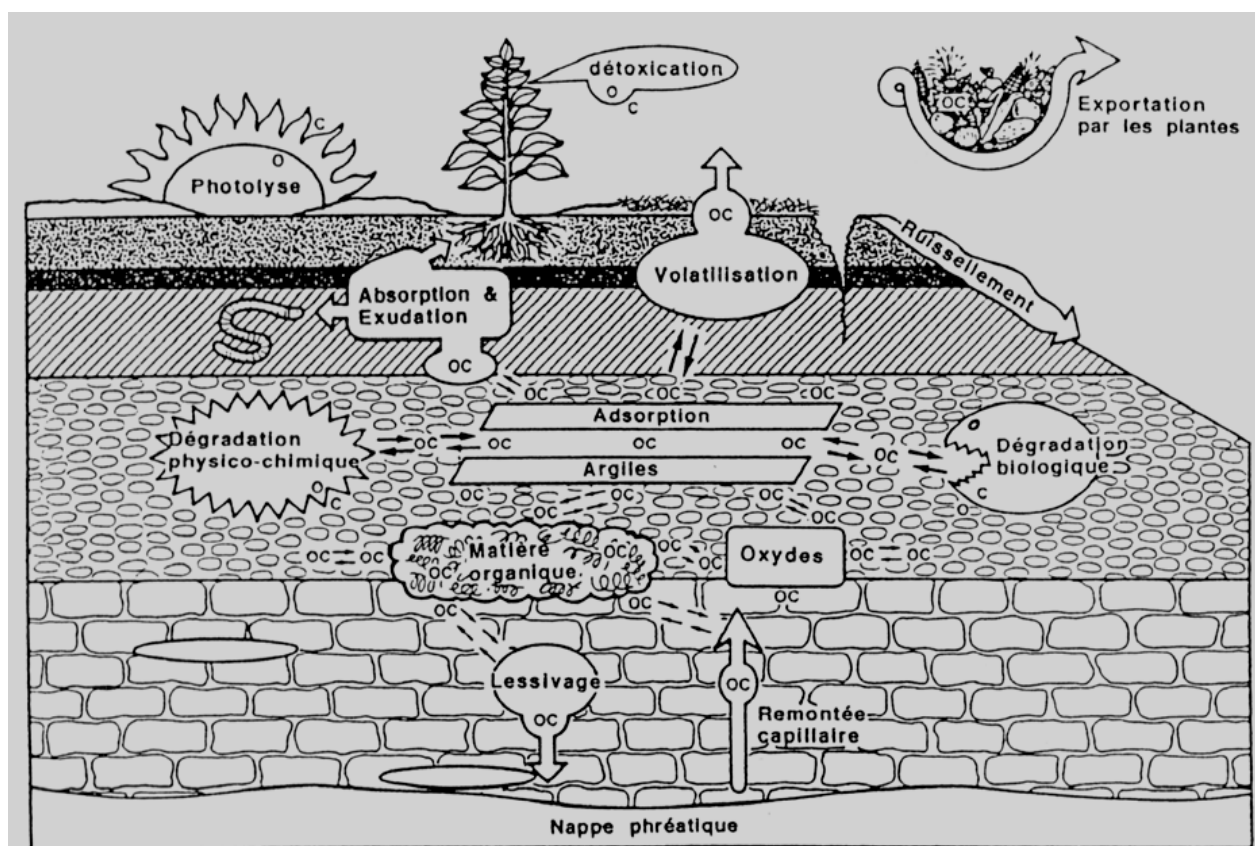


FIGURE 2 : Devenir des pesticides dans l'environnement (26)

Il s'agit donc ici d'évaluer les potentialités de transfert dans le sol de l'atrazine, herbicide massivement utilisé, notamment dans la culture du maïs.

I. Adsorption et désorption de l'atrazine dans les sols.

Appliqués sur le sol, les herbicides sont soumis à un processus d'adsorption correspondant à leur immobilisation. L'ampleur de ce phénomène est en partie prédite par la valeur du K_{OC} , ou coefficient de partage sol-eau. Pour l'atrazine, cette valeur varie de 38 g/cm³ à 170 g/cm³ selon le sol considéré. Cette rétention par les particules solides du sol provoque une

diminution de leur concentration dans la phase aqueuse et donc de leur efficacité, car ils deviennent moins disponibles pour la plante.

L'importance de ce phénomène et des possibilités de réversibilité de la réaction régule également les quantités susceptibles d'être transportées par l'eau vers la nappe phréatique.

L'étude des phénomènes d'adsorption et de désorption de l'atrazine est donc indispensable avant d'aborder les études de son transfert.

A. Adsorption de l'atrazine.

Comme il l'a été précisé plus haut, l'adsorption consiste en la fixation, de manière plus ou moins réversible, de la matière active au sein de la matrice du sol. De nombreux facteurs influencent cette adsorption.

1. Propriétés physico-chimiques de l'atrazine

L'atrazine possède les propriétés des bases faibles grâce à la présence d'atomes d'azote disposant de doublets électroniques non liants.

Ce caractère est renforcé par la présence en position 4 et 6 de deux radicaux alkyles donateurs d'électrons, le pKa de l'atrazine est en effet de 1,7.

De nombreux auteurs ont relié l'adsorption à diverses propriétés de la molécule : pKa, solubilité ou structure moléculaire. Dans une étude de 1988, Schiavon montre que les s-triazines les plus hydrophiles (c'est-à-dire comportant un ou deux groupements amino ou hydroxyles), tels que l'hydroxy-atrazine, sont les plus adsorbées. En effet, on les retrouve très peu dans les couches profondes du sol ou les eaux de percolation (78).

Cependant, la diversité des résultats obtenus tend à prouver qu'il est difficile de présager de l'ampleur de l'adsorption d'une molécule à partir de ses seules propriétés physiques et chimiques: d'autres facteurs, inhérents notamment à l'adsorbant, entrent en ligne de compte.

2. Caractéristiques des sols

Il existe une corrélation positive entre l'adsorption des s-triazines et la capacité d'échange cationique, le pH, la teneur en matière organique, le taux d'argiles et de limons des sols, mais une corrélation négative avec la teneur en sables (97, 54).

La nature des cations compensateurs de l'argile est importante¹. En effet, ces cations peuvent entrer en compétition avec les molécules de pesticides pour les sites d'adsorption, être à l'origine de sites d'adsorption, ou encore permettre la formation d'association argiles - hydroxydes (6).

D'autres travaux ont également été menés afin de préciser le rôle de la matière organique. Il semble exister une diminution de la phytotoxicité de l'atrazine vis-à-vis de l'avoine lorsque 1% de lignine est incorporé au sable de culture, alors que seul un léger effet est observé avec la cellulose (99). L'extraction des graisses, huiles, cires et résines contenues dans le sol entraîne une augmentation de l'adsorption. Cela serait dû à une libération des sites actifs masqués par ces composés (26). Par contre l'extraction des polysaccharides de ces mêmes sols

¹ Les argiles sont des structures non équilibrées électriquement. La présence de cations de natures différentes (Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Na⁺...) est donc indispensable à l'équilibre des charges.

provoque une diminution de l'adsorption, ce qui montre leur rôle dans l'adsorption de l'atrazine (26).

Hayes et col. (1968) montrent, alors qu'ils s'intéressent aux capacités d'adsorption de chaque constituant du sol, que l'atrazine est adsorbée par des composants du complexe argilo-humiques que sont les acides fulviques (AF), les acides humiques (AH) et les humines (H). Ils observent d'autre part que l'adsorption est cinq fois plus faible lorsque ces composés sont sous forme Ca^{2+} que sous forme H^+ (27).

Une autre étude, entreprise en 1965, montre que le coefficient d'adsorption est plus fortement corrélé avec le taux de matière organique des sols qu'avec la teneur en argiles (94). Ces résultats sont d'ailleurs confirmés par Paya-Perez et col. (1992), dans une étude concernant l'adsorption de l'atrazine sur 109 échantillons de sol (27).

Finalement, la teneur en carbone organique est un des facteurs essentiels gouvernant l'adsorption des s-triazines dans les sols. Cependant, cette teneur joue un rôle variable : lorsque le taux de matière organique des sols est inférieur à 5%, la capacité d'adsorption des argiles se manifeste ; lorsque ce taux dépasse 5%, seules les surfaces organiques seraient disponibles pour l'adsorption (103).

D'autres facteurs de la phase liquide du sol cette fois, interviennent également dans les phénomènes d'adsorption: le pH, la composition ionique, les substances organiques dissoutes ou la température peuvent en effet jouer un rôle sur les capacités adsorbantes du sol.

a) Effet du pH

L'augmentation du pouvoir adsorbant des argiles (97), des matières organiques (33) ou des sols entiers (82) aux faibles pH est attribué à une augmentation des liaisons ioniques consécutive à la protonation des s-triazines.

Ainsi, à pH 3,9, le coefficient d'adsorption d'un sol vis-à-vis de l'atrazine est deux fois plus important qu'à pH 8 (6).

b) Effet des sels

En ce qui concerne les molécules neutres, lorsque la force ionique est supérieure à 1, l'adsorption augmente avec la concentration saline, par effet d'exclusion; la solubilité des pesticides diminuant lorsque la force ionique augmente. Quand la force ionique est inférieure à 1, en revanche, l'effet est variable et plus difficile à expliquer (27).

c) Effet des substances organiques dissoutes

Barrusio et col. (1992) montrent une augmentation de 10% de l'adsorption de l'atrazine par un sol lorsque celui-ci est pré-incubé pendant 8 jours avec une fraction organique soluble dans l'eau. Ils démontrent d'autre part que la pré-incubation de la fraction organique avec l'herbicide entraîne une baisse de l'adsorption en raison de la formation de complexes entre l'atrazine et la fraction organique soluble (4).

D'autre part, l'utilisation de surfactants et/ou d'huiles n'a pas d'effet notable sur la dégradation et la persistance de l'atrazine (49).

d) Effet de la température

L'effet en est très variable, selon les matériaux étudiés: fractions organiques, argiles, sols entier... Il n'est donc pas possible de proposer une explication générale rendant compte des diverses observations.

3. Mécanismes de l'adsorption.

De nombreux travaux effectués sur l'analyse de spectres IR de complexes herbicides - acides humiques (85) indiquent une participation importante des groupes carboxyliques, carbonyles, hydroxyles et phénoliques de la matière organique dans l'adsorption, ce qui suggère l'existence d'une liaison ionique et/ou hydrogène. Il a d'ailleurs été démontré l'existence de liaisons faibles à moyennement fortes avec les groupements amines, hydroxyles et carbonyles de la matière organique ainsi que des liaisons fortes avec les groupements -COOH et amide qui interagissent avec l'atrazine en donnant et acceptant une liaison hydrogène (27).

D'autres travaux mettent en évidence la présence de liaisons hydrogènes entre l'atrazine et des complexes montmorillonites - hydroxydes de fer ou d'aluminium (97). Des liaisons hydrogène seraient aussi à l'origine de l'adsorption de l'atrazine, sous sa forme neutre, par les smectites (27).

En définitive, il semble que la liaison hydrogène soit une des principales liaisons responsables de l'adsorption de l'atrazine sur les constituants du sol (argiles, fractions organiques). En effet, l'existence d'autres liaisons reste encore incomplètement démontrée.

L'adsorption des pesticides est un phénomène réversible, ou partiellement réversible. Il s'agit d'un phénomène important, car de son intensité dépend la quantité d'herbicide remis en solution.

B. La désorption

Il s'agit d'un phénomène beaucoup moins étudié que l'adsorption.

L'adsorption des s-triazines, et notamment de l'atrazine, apparaît comme partiellement réversible. De nombreux auteurs en effet observent l'existence d'une hystérésis lors de la désorption. Cette hystérésis serait en partie due à la formation de composés non désorbables liés au sol, et pour partie le résultat de la dégradation de l'atrazine en hydroxy-atrazine, métabolite plus fortement retenu par le sol, et donc moins désorbable (27, 22, 78). Le pourcentage d'herbicide non désorbable augmente avec le temps, sans pour autant qu'il soit possible d'en expliquer les causes (79).

Si ce phénomène d'hystérésis est bien réel en ce qui concerne les s-triazines, il ne semble pas encore, à l'heure actuelle, totalement compris. L'hypothèse explicative la plus argumentée est celle de la formation de résidus non extractibles du sol (27).

II. Dégradation et immobilisation de l'atrazine dans les sols

Les pesticides peuvent être dégradés, dans le milieu extérieur, par divers facteurs, à la fois physico-chimiques (rayonnements solaires, constituants du sol) et biologiques, sous l'action des micro-organismes du sol.

La dégradation, seule voie de disparition du xénobiotique de l'environnement, comprend la minéralisation de la molécule parentale, mais aussi sa transformation en produits dérivés, parfois plus toxiques que la matière active : les dérivés chlorés de l'atrazine sont aussi toxiques que la molécule mère. Une partie du composé se retrouve également piégée dans le sol, pour former des résidus non extractibles, pouvant constituer une source de pollution suite à leur libération dans le milieu extérieur.

La mesure de la persistance d'un pesticide dans un sol est donc une donnée essentielle pour évaluer ses possibilités de transfert par l'eau

A. Dégradation abiotique

L'atrazine est relativement stable en solution aqueuse à des valeurs de pH proches de la neutralité, mais peut s'hydrolyser en conditions acides ou alcalines. Les demi-vies de l'atrazine ont été calculées à différents pH par de nombreux auteurs. A pH 5, le $t_{1/2}$ de l'atrazine est de 86 jours ; en condition acide (HCl 0,1 M), le $t_{1/2}$ passe à 9,5 jours et il n'est que de 5 jours en conditions alcalines (NaOH 0,1 M) (12).

Toutefois, d'autres facteurs influent sur l'hydrolyse. Certains auteurs ont montré que l'hydrolyse chimique de l'atrazine en l'hydroxy-atrazine se trouve catalysée dans le sol : la demie-vie de l'atrazine est de 209 jours en solution aqueuse, alors qu'elle est de 22 jours lorsqu'on ajoute 50 g de sol stérilisé à 100 ml de solution d'atrazine à même pH (2).

Par ailleurs, il a été démontré que l'hydrolyse de l'atrazine est plus rapide dans les sols à forte teneur en matière organique (38).

Les substances humiques catalyseraient également l'hydrolyse par leurs propriétés acides (48). En effet, dans une étude mettant en jeu des acides fulviques obtenus par purification d'un podzol canadien et mis en contact avec de l'atrazine, Khan et Schnitzer prouvent l'action des acides humiques sur la dégradation du pesticide. L'adsorption favoriserait l'hydrolyse ; cependant, les sites d'adsorption diffèrent dans leur aptitude à catalyser l'hydrolyse (48). Ainsi, Armstrong et col. (1968) ont étudié l'effet de divers adsorbants (résines carboxyliques, sol à 10% de matière organique et 34% d'argiles, résines phénoliques, acétate de cellulose et montmorillonite de Na^+) sur l'hydrolyse de l'atrazine. S'ils constatent une adsorption sur chacun des matériaux, seuls le sol et la résine sont capables de catalyser l'hydrolyse (2).

Khan (1978) présente des résultats analogues avec des acides fulviques : il démontre l'étroite dépendance de la réaction d'hydrolyse de l'atrazine vis-à-vis du pH, qui conditionne le degré d'ionisation des groupes $-\text{COOH}$ et $-\text{OH}$ des acides fulviques.. L'activité catalytique des acides humiques dépendrait non seulement du nombre de groupes carboxyles et hydroxyles effectifs, mais aussi de l'arrangement de ces groupes sur les acides humiques (48). Ils montrent d'autre part, que si l'acide fulvique retarde la photolyse de l'atrazine, il permet d'obtenir au final une dégradation plus poussée. En l'absence d'acides fulviques, l'atrazine est métabolisée en hydroxy-atrazine, tandis que la présence de l'acide entraîne la formation de composés désalkylés, ajoutant à l'hydrolyse une réaction de N- désalkylation.

D'autres auteurs rapportent le rôle joué par les argiles dans les phénomènes d'hydrolyse.

La dégradation abiotique de l'atrazine aboutit donc principalement à la formation d'hydroxy-atrazine (figure 3).

B. Dégradation biologique

Cette étude a fait l'objet de trois démarches différentes. Certains auteurs se sont intéressés à la dégradation de l'atrazine en milieu de culture afin de déterminer quels micro-organismes en étaient responsables. D'autres, au contraire ont effectué des analyses de dégradation sur sols entiers, au laboratoire en faisant varier différents paramètres. D'autres, enfin ont réalisé des études pleins champs.

Les études effectuées en milieu de culture ont permis de définir certaines étapes du métabolisme de l'atrazine et de ses dérivés, et d'identifier les micro-organismes responsables. Les incubations réalisées au laboratoire ont, elles, permis le suivi de la molécule mère dans des conditions beaucoup plus proches de la réalité. Les études pleins champs, quant à elles, restent plus difficiles à exploiter du fait de la dispersion de la molécule dans l'environnement.

La dégradation biologique a principalement été attribuée à une activité fongique. On dénombre 21 espèces de champignons capables de dégrader l'atrazine, avec des métabolites variés, comme la déséthylatrazine, la déisopropyl-atrazine, la diamino-atrazine et l'amélide (27).

La dégradation par voie biologique de l'atrazine fait intervenir des réactions de N-désalkylation, de déshalogénéation, de désamination et de clivage du noyau triazinique (figure 3) (27).

Le rôle des micro-organismes dans l'hydrolyse de l'atrazine n'est pas encore clair à l'heure actuelle. Couch et col. (1965) mettent en évidence l'existence d'une souche de *Fusarium roseum* capable de procéder à l'hydroxylation en position 2 de l'atrazine par déplacement du chlore (27). D'autres travaux montrent la déshalogénéation de la déséthylatrazine, de la déisopropyl-atrazine et de la diamino-atrazine par certaines souches de *Pseudomonas* (5). Le tableau 1 regroupe les micro-organismes intervenant dans la dégradation de l'atrazine. Il précise, en relation avec la figure 2, l'étape à laquelle interviennent ces microorganismes dans le processus de dégradation.

En outre, les études portant sur le sol entier ont permis de mettre en évidence la présence de certains des métabolites de l'atrazine : la déséthylatrazine, la déisopropyl-atrazine, la diamino-atrazine et les hydroxylés correspondants, ainsi que l'hydroxy-atrazine (78). On n'observe pas dans le sol la présence des autres produits de dégradation susceptibles de se former (figure 3). Ils sont soit non extractibles, soit dégradés trop rapidement pour être dosés, soit présents en concentrations trop faibles par rapport aux limites de détection des appareils de mesure actuels.

Le processus de clivage du noyau de l'atrazine est d'importance extrêmement variable suivant les auteurs. Le taux de minéralisation varie de 0,005% après 12 semaines d'incubation (14) à 28% après 24 semaines (31) selon les conditions d'étude. Certains auteurs ont également constaté une plus forte minéralisation de l'atrazine lorsque le taux de carbone du sol est important (58).

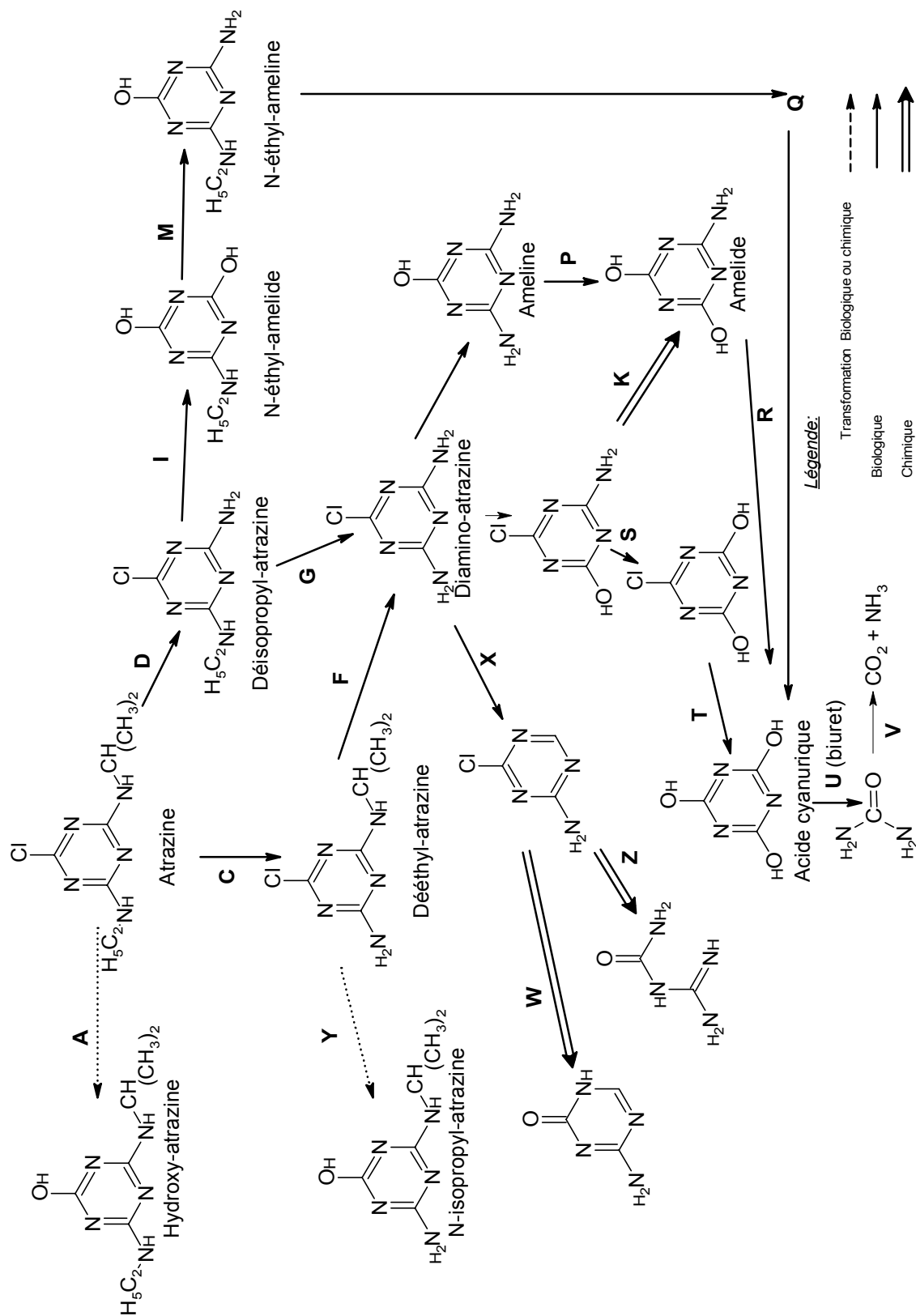


FIGURE 3 : Voies de dégradation de l'atrazine et de ses composés dérivés dans le sol (27).

Figure Y: Voies de dégradation de l'atrazine et de ses composés dérivés (26).

Tableau 1: Principaux micro-organismes intervenant dans la dégradation de l'atrazine (27).

Réactions impliquées ¹	Micro-organismes mis en jeu
A	<i>Fusarium roseum</i>
C	<i>Nocardia sp.</i> <i>Pseudomonas sp.</i> <i>Rhodococcus sp.</i>
C,D	<i>Nocardia sp.</i> <i>Pseudomonas sp.</i> <i>Rhodococcus sp.</i>
F	<i>Nocardia sp.</i>
G	<i>Nocardia sp.</i>
H	<i>Pseudomonas sp.</i>
I	<i>Rhodococcus corallinus</i> <i>Pseudomonas sp.</i>
J	<i>Pseudomonas sp.</i>
M	<i>Rhodococcus corallinus</i>
N, P, R	<i>Pseudomonas sp.</i> <i>Klebsiella pneumoniae</i>
Q	<i>Pseudomonas sp.</i>
S	<i>Pseudomonas sp.</i>
T	Micro-organismes
U, V	Bactéries anaérobies facultatives
X	<i>Nocardia sp.</i>
Y	<i>Pseudomonas sp.</i>

¹ Se reporter à la figure 3 pour la détermination des réactions impliquées.

Parallèlement, des études ont porté sur la profondeur à laquelle avait lieu cette métabolisation. L'atrazine est dégradée 2 à 3 fois plus rapidement en surface que pour des profondeurs supérieures au mètre (73). Cette diminution de la dégradation avec la profondeur peut s'expliquer par un taux de carbone plus faible ainsi que par une population microbienne moins importante et moins active en profondeur.

Les mêmes auteurs rapportent que le taux d'humidité des sols a un rôle important. Une augmentation de l'humidité de 40 à 80% multiplie par six le dégagement de $^{14}\text{CO}_2$ en provenance de la chaîne éthyl (73). Cependant, une étude entreprise en 1988 dans une zone victime d'une sécheresse record montre que les teneurs en atrazine des échantillons prélevés ne sont pas significativement différentes de celles observées lors d'une année de pluviométrie normale : 89 % des zones traitées de 1,1 à 1,7 kg/ha d'atrazine montrent des teneurs en atrazine inférieures à 0,1 ppm (54).

L'élévation de la température favorise la dégradation : toute augmentation de 10°C pour une température comprise entre 10 et 30°C entraîne une minéralisation deux fois plus rapide de l'atrazine (58). Les mêmes résultats sont obtenus dans une autre étude, pleins champs cette fois, où les auteurs constatent que la dégradation de l'atrazine a lieu essentiellement durant les périodes chaudes et humides, pour cesser lorsque le temps devient sec et froid (94).

Les travaux réalisés sur les dérivés de l'atrazine montrent que leur dégradation est bien plus rapide que la molécule mère. Ainsi, les travaux de Winkelmann et Klaine (1991) ont prouvé qu'après 180 jours d'incubation, le $^{14}\text{CO}_2$ dégagé est issu pour 25% de la déséthylatrazine, pour 16% de la déisopropyl-atrazine, pour 59% de la diamino-atrazine, pour 21% de l'hydroxy-atrazine et pour 12% de l'atrazine (105). En ce qui concerne l'hydroxy-atrazine, Skipper et Volk (1972) ont montré que, suivant les sols, le clivage du noyau est de 20 à 40 fois plus important que celui de la matière active (88). Ces auteurs pensent que l'hydrolyse en C_2 des s-triazines serait pré-requise pour que le clivage du noyau s-triazinique ait lieu.

Ainsi, il semble que selon les caractéristiques biologiques et physico-chimiques du sol et les facteurs extérieurs tels que l'humidité ou la température, les réactions d'ordre physico-chimiques ou microbiologiques jouent un rôle plus ou moins important dans la dégradation de l'atrazine.

Les principaux métabolites détectés sous conditions naturelles dans les sols et/ou les eaux sont la déséthylatrazine, la déisopropyl-atrazine, et la diamino-atrazine, provenant de la dégradation microbienne, ainsi que des dérivés hydroxylés correspondants, provenant en grande partie de la dégradation chimique. De nombreux auteurs ont rapporté dans leurs travaux la présence dans l'environnement à des teneurs élevées de la déséthyl-atrazine. En plus de ce métabolite déséthylé, deux dérivés de l'atrazine sont fréquemment retrouvés dans le milieu naturel : l'hydroxy-atrazine (60) et la déisopropyl-atrazine (27). Or, si l'hydroxy-atrazine est un composé détoxifié, il n'en va pas de même des dérivés chlorés (déséthyl-atrazine, déisopropyl-atrazine, diamino-atrazine). Certains auteurs ont mis en évidence la présence de résidus de nombreuses années après l'application de l'atrazine (47). Ces résidus, dont certains s'avèrent toxiques pour les plantes, peuvent avoir des répercussions importantes sur les cultures futures (30).

C. Immobilisation de l'atrazine dans le sol

La persistance d'un pesticide dans le sol dépend à la fois de sa dégradation et de son immobilisation.

Schiavon (79) mesure un taux de résidus non extractibles pour l'atrazine de 40% de la quantité appliquée après un an dans l'horizon 0-6 cm d'un sol brun lessivé. En ce qui concerne les dérivés de l'atrazine, le même auteur rapporte un taux de formation de résidus non extractibles de 45 % pour la déséthylatrazine, 35% pour la déisopropyl-atrazine, 30% pour la diamino-atrazine après un an. Par contre, seuls 6,5% de l'hydroxy-atrazine initialement appliquée sont non extractibles.

Une autre étude, souligne, elle, que neuf ans après l'application d'atrazine, les composés dominants de la fraction non extractible sont la molécule mère et ses dérivés hydroxylés (18).

La possibilité de libération d'une fraction des résidus non extractibles est préoccupante. Il semble que certains micro-organismes soient capables de rompre les liaisons établies entre l'herbicide et les constituants du sol, sans qu'il ait été possible de définir les populations mises en cause (6).

De même, des modifications de la structure physique du sol, à la suite d'une dessiccation par exemple peuvent entraîner une libération de la radioactivité non extractible : une étude entreprise en 1983 (81) montre que ce phénomène est particulièrement marqué pour deux métabolites désalkylés de l'atrazine, la diamino-atrazine et la déséthylatrazine. Cette libération serait due à une modification de la distribution spatiale des chaînes aliphatiques des molécules humiques, primitivement à l'origine de l'emprisonnement des molécules de pesticides.

III. Etude du lessivage de l'atrazine dans les sols

D'un point de vue environnemental, il est essentiel de connaître les quantités de pesticide susceptibles de migrer dans les horizons profonds du sol et d'atteindre la nappe phréatique. Ces quantités de résidus dépendent de la vitesse de dégradation de la molécule mère, de la formation de résidus non extractibles et de ses possibilités de transport, volatilisation, ruissellement et lessivage.

Les aspects concernant la dégradation de l'atrazine ont été examinés précédemment. Pour ce qui concerne le phénomène de volatilisation, il semble limité dans le cas des s-triazines. Ainsi, la volatilisation de l'atrazine est de 1 à 2,4% de l'herbicide 25 jours après l'application dans les conditions de terrain(35).

Compte-tenu des faibles pertes par volatilisation et d'une dégradation relativement lente, de fortes quantités d'herbicides demeurent dans le sol et sont susceptibles d'être entraînées vers les eaux souterraines. Il est donc essentiel d'évaluer les potentialités de lessivage de l'atrazine.

A. Etude à l'échelle de la parcelle

1. Mouvement vertical dans les différentes couches du sol

Shiavon et col. (80) étudient le lessivage de l'atrazine sur deux sols différents, un sol brun lessivé et un pélosol. Sept mois après un traitement de 1,25 kg/ha d'atrazine et des précipitations de 463,2 mm, ils notent une diminution de la concentration de l'herbicide en surface des deux sols, et une augmentation dans le niveau 18-24 cm du pélosol. Cette augmentation n'est pas observée sur le sol brun. Cette différence de migration des produits pourrait s'expliquer par une différence du mode de circulation de l'eau dans les deux sols (80).

Dans un sol argilo-limoneux, six mois après un traitement de 1,63 kg/ha d'atrazine et des précipitations de 922 mm, une autre étude démontre que la concentration d'atrazine est très faible en surface (91).

D'autres travaux ont visé à rechercher d'éventuels résidus s-triaziniques en dessous de la couche de labour (14). En traitant une surface avec 5,7 kg/ha d'atrazine, les auteurs recueillent des résidus dans l'horizon 30-45 cm 4 mois après l'application et la profondeur atteint 60 cm seize mois après cette application. Il semble que la dose d'atrazine ainsi que la date d'épandage du produit par rapport aux précipitations sont des facteurs conditionnant la profondeur à laquelle ces résidus sont détectés (96).

Dans des sols sablo-limoneux et limono-argileux, Muir et Baker (1976) détectent l'atrazine à une profondeur de 40 cm 12 mois après un traitement à 2,5 kg/ha. L'hydroxy-atrazine représente près de 80% des résidus retrouvés dans l'horizon 0-40 cm (60). Là encore, les auteurs concluent que la nature du sol (teneur en matière organique et en argile) ainsi que l'intensité des précipitations conditionnent la migration de l'atrazine.

Huang et Frink (39) retrouvent des résidus triaziniques jusqu'à 2,3 m de profondeur dans des sols limono-sableux et sablo-limoneux traités à 1 kg/ha au cours des deux années (une fois par an) précédant le dosage. Ces auteurs indiquent que les concentrations de résidus diminuent avec la profondeur lorsque les teneurs en matière organique et en argiles décroissent (tableaux 2 et 3).

Une étude plus récente montre que l'atrazine a également été détectée jusqu'à 2,3 m à une concentration de 0,8 mg/kg dans un sol limono-sableux et de 9,3 mg/kg dans un sol sablo-limoneux (39) traités à 1 kg/ha au cours des deux années (une fois par an) précédant le dosage. Les résultats de cette étude sont donnés dans les tableaux 2 et 3.

D'autre part, de nombreuses études ont montré que la dégradation microbienne des s-triazines est plus lente dans les couches profondes du sol que dans les horizons de surface (27). De plus, la teneur en matière organique diminue avec la profondeur, ce qui entraîne une diminution de leur adsorption. Les résidus de pesticides ayant migré en profondeur dans le sol constituent sans doute une réserve qui sera progressivement transférée vers la nappe phréatique. Dans leurs conditions de travail, Huang et Frink (1989) estiment cette réserve à 1,45 kg/ha.

TABLEAU 2 : Teneur en herbicide dans un sol limono-sableux traité à 1kg/ha/an d'atrazine durant 2 ans à Simburry (39)

Propriétés du sol			Atrazine (ppb)
Profondeur (cm)	Argile (%)	Matière organique (%)	
0-55	4.0	0.3	42.4
55-75	1.5	0.2	17.4
75-105	0.3	0.1	5.0
105-125	0.3	0.2	1.1
125-140	0.1	0.1	0.8
140-170	0.8	0.5	0.6
170-190	2.2	0.5	1.3
190-230	2.2	0.9	0.8

TABLEAU 3 : Teneur en herbicide dans un sol sablo-limoneux traité à 1kg/ha/an d'atrazine durant 3 ans à Franklin (39)

Propriétés du sol			Atrazine (ppb)
Profondeur (cm)	Argile (%)	Matière organique (%)	
0-27	3.6	11.4	900
27-75	5.0	3.4	21.7
75-90	3.9	1.3	26.4
90-150	1.7	2.1	3.6
150-180	1.4	2.1	1.7
180-230	1.4	2.1	9.3

La contamination des eaux souterraines peut également avoir comme origine un apport assuré par les eaux de drainage ayant traversé les 80-100 premiers cm du sol. Par ailleurs, cette mesure de la quantité de s-triazines dans les eaux de drainage profonds peut donner des informations sur la quantité de produits pouvant atteindre la nappe phréatique. En effet, on peut penser que la teneur en pesticides de ces eaux est semblable à la teneur en pesticide des eaux qui s'acheminent vers la nappe.

B. Résidus s-triaziniques détectés dans les eaux de drainage

Sur deux ans (de 1972 à 1974), Schiavon (1980) étudie un sol brun lessivé et un pelosol traités à 1,25 kg/ha d'atrazine. Il dose l'herbicide à des concentrations comprises entre 0,01 et 0,05 µg/l dans les eaux de drainage du pelosol et des concentrations variant entre 0,003 et 0,03 µg/l dans les eaux de drainage du sol brun lessivé (82). Sur une période également de 2 ans et sur un sol limono-sableux traité à 2,5kg/ha, Muir et Baker (1976) mesurent des concentrations d'atrazine dans les eaux de drainage à des valeurs allant de 0,3 à 10,8 µg/l (drains à une profondeur de 1,2 à 1,6 m) (60).

Sept mois après application de 1,25 kg/ha d'atrazine et des précipitations cumulées de 463,2 mm, Schiavon et Jacquin (1973) récupèrent 1,6 % de l'atrazine dans les eaux de drainage d'un pélosol, et 0,73% dans un sol brun lessivé. Ces auteurs expliquent le plus faible pourcentage d'atrazine récupérée dans les eaux du sol brun lessivé par une dégradation plus rapide de l'atrazine dans ce sol, et par un mode de circulation de l'eau différent dans les 2 sols (80).

Pour une parcelle donnée, les exportations d'atrazine dans les eaux de drainage augmentent avec les quantités de précipitations cumulées : une étude rapporte des pertes d'atrazine de 1,43 g/ha pour des précipitations de 760 mm et de 0,78 g/ha pour des précipitations de 527 mm (27).

La différence notée entre les deux études (1,6% pour des précipitations de 463 mm contre 0,27% pour 527 mm) pourrait s'expliquer par des teneurs en matière organique moins élevées dans le sol utilisé par Schiavon et Jacquin. Mais il ne faut pas négliger le rôle des conditions climatiques différentes qui influent sur les quantités exportées de résidus.

Muir et Baker (1976) notent que 0,07% de l'atrazine, appliquée à la dose de 2,5 kg/ha est exportée dans les eaux de drainage d'un sol sablo-limoneux en 9 mois pour des précipitations de 940 mm. Ces auteurs rapportent d'autre part, des quantités exportées de déséthylatrazine et de déisopropyl-atrazine de 0,08% et 0,007% de la quantité d'atrazine appliquée. Ils expliquent ces fortes concentrations de déséthylatrazine dans les eaux de drainage par la mobilité plus importante du dérivé déséthylé par rapport à la molécule mère.

De fortes précipitations survenant juste après l'application peuvent provoquer l'exportation de grandes quantités d'herbicide. Ainsi, dans une étude de 1996, Tasli effectuée, deux jours après application de 1 kg/ha d'atrazine sur un sol sablo-rocailleux, des prélèvements dans l'horizon 0-30 cm lors d'une forte pluie (45 mm de précipitation en 3 heures). Il découvre un surnageant contenant 1500 µg/l d'atrazine, soit 75 fois plus que la moyenne des mesures effectuées ensuite. Ces fortes précipitations survenant juste après application de l'herbicide pourraient être à l'origine de forte contamination des eaux souterraines. Dans leurs conditions de travail, les auteurs estiment cette contamination à environ 350 g/ha (95).

Il faut souligner le grand nombre de facteurs influant ces valeurs : caractéristiques physico-chimiques du sol, adsorption et demi-vie de la molécule dans le sol considéré, date de prélèvement des échantillons et le temps écoulé entre le traitement et l'intervention des précipitations, profondeur et écartement des drains, quantité et distribution des précipitations, et conditions climatiques. Tous ces paramètres rendent difficilement comparables les résultats obtenus par les différents auteurs.

C. Etude en lysimètre en conditions naturelles

Ces recherches permettent non seulement de connaître le profil vertical de distribution du pesticide dans le sol mais aussi d'estimer les quantités de produit exportés par lessivage dans des conditions proches de celles du terrain.

1. Mouvement vertical dans les différentes couches du sol

L'utilisation d'atrazine marquée au ^{14}C a permis à Schiavon et Soulas (1983) d'observer une distribution des résidus s-triaziniques sur l'ensemble d'une colonne de sol (60 cm de hauteur sur 9,5 cm de diamètre intérieur). Les résidus sont détectés à 60 cm de profondeur dans un sol brun lessivé un an après une application d'atrazine à la dose de 1,6 kg/ha et des précipitations

de 850 mm (81). Dans ces conditions, Schiavon (1988) observe que la majorité de la radioactivité reste en surface (0-12 cm) (78).

2. Dosage des résidus s-triaziniques dans les percolats

Schiavon (1988) montre qu'un an après une application de 1,6 kg/ha et 850 mm de précipitations, 5,62% de la radioactivité sont exportés dans les eaux de percolation sous forme de divers composés s-triaziniques où la déséthylatrazine représente 30 et 50% de la radioactivité contenue dans les percolats, respectivement 4 et 12 mois après application. L'atrazine quant à elle ne représente que 10% de la radioactivité récoltée, soit 0,6% de la radioactivité appliquée.

D'autre part, l'apport de pluies simulées en complément de pluies naturelles a permis à Bowman (1989) de montrer que la mobilité de l'atrazine augmentait avec l'importance des précipitations et avec la diminution de la période séparant le moment du traitement et la date des précipitations.

En complément de ces études en lysimètre en conditions naturelles, de nombreux travaux sont effectués sur des colonnes en conditions contrôlées : ces colonnes présentent l'avantage, contrairement aux lysimètres, de s'affranchir des conditions climatiques très variables d'une année sur l'autre.

D. Etude en colonne de sols sous conditions contrôlées

1. Profil de distribution du pesticide dans le sol

Blumhorst et Weber (1989) montrent, à l'aide de colonnes de sol remanié de 35x5cm, que la mobilité de l'atrazine diminue lorsque la teneur en matière organique et la CEC¹ des sols augmentent : dans un sol limono-sableux à 5,5% de matière organique, 78% de la radioactivité reste dans la couche 0-10 cm après un apport de 500 mm d'eau, contre seulement 20% dans un sol sableux à 0,3% de matière organique (7). Dans une autre étude, les auteurs utilisent des cubes de sols (un pélosol et un sol brun lessivé) à structure non perturbée (c'est-à-dire prélevés sous forme de carottes) qu'ils soumettent à un traitement de 2,5kg/ha d'atrazine et à un apport d'eau fractionné de 550 mm. C'est dans la couche 0-10 cm de profondeur que les auteurs récupèrent la plus grande part de l'atrazine appliquée (27). De plus, les teneurs en résidus dans les niveaux profonds du pélosol sont inférieures à celles du sol brun calcaire. La porosité plus fine et la teneur en carbone organique plus élevée dans le pélosol par rapport au sol brun lessivé expliquerait l'entraînement en profondeur plus important de l'herbicide dans le sol brun calcaire.

2. Résidus détectés dans les percolats.

Edwards et al (1992) montrent à l'aide de cubes de sol non perturbé que le transport de l'atrazine dépend du volume d'eau percolée et ne serait pas affecté par l'intensité des pluies (29). Dans les mêmes conditions que celles citées précédemment, Schiavon et Jacquin (1973)

¹ CEC : Capacité d'Echange Cationique. S'exprime en mEq/100g. Quantité totale de cations échangeables que le sol peut adsorber

recupèrent 76,7 et 82,3% de l'atrazine appliquée à une dose de 2,5 kg/ha dans les percolats d'un pélosol et d'un sol brun lessivé respectivement.

Après un apport d'eau de 500 mm, les résultats d'une étude montrent que 42% de la radioactivité s-triazinique sont lessivés dans un sol sableux contre 1% dans un sol limono-sableux dont les teneurs en matière organique sont respectivement de 0,5% et 5,5% (7). Smith (1992), d'autre part, en utilisant des colonnes de sol non perturbé, montre que la concentration de ^{14}C de la solution du sol diminue en surface pour augmenter en profondeur au cours du temps (89).

Ainsi, il semblerait qu'une forte teneur en matière organique et une microporosité importante du sol soient des facteurs limitant la mobilité de l'atrazine. D'autres facteurs influençant la mobilité de divers xénobiotiques ont par ailleurs été étudiés : il existe ainsi une relation inverse entre la mobilité du pesticide et son coefficient d'adsorption (36).

CONCLUSION

Après épandage, l'atrazine subit un phénomène de rétention, dont l'intensité est régulée par les propriétés de la molécule (liées aux caractéristiques de bases faibles de l'atrazine) mais surtout par celles du sol. L'adsorption augmente lorsque le pH diminue (du simple au double entre le pH 8 et le pH 3,9). L'adsorption est également fortement corrélée au taux de matière organique du sol et, dans une moindre mesure, à la teneur en argile. Le mécanisme de l'adsorption fait principalement appel à des liaisons hydrogène. Cette adsorption, pour partie non réversible, aboutit à la formation de résidus non-extractibles.

La dégradation de l'atrazine dans le sol suit deux voies.

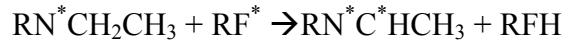
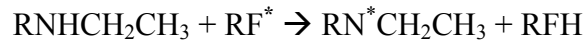
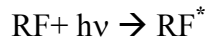
La première, abiotique, aboutit principalement à la formation d'hydroxy-atrazine. La demie-vie de l'herbicide varie selon les pH étudiés, de 86 jours à pH 5, à 5 jours en conditions alcalines (NaOH 0,1 M). Cette hydrolyse est accentuée en présence de matière organique ou de substances humiques.

La seconde, biologique, fait intervenir de multiples microorganismes capables de réactions de N-désalkylation, de déshalogénéation, de désamination et de clivage du noyau. Cette dégradation s'effectue plus rapidement (deux à trois fois) en surface que dans les profondeurs supérieures au mètre). L'humidité et la température jouent également un rôle important.

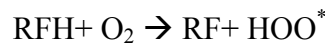
Les principaux métabolites détectés sous conditions naturelles sont des dérivés N-désalkylés provenant de la dégradation microbienne et les dérivés hydroxylés correspondants, issus de la dégradation chimique.

Cependant, jusqu'à 40% de la dose appliquée en atrazine peut se retrouver dans le sol sous forme de résidus non extractibles un an après son application. Ces résidus sont autant de polluants potentiels pour les plants futurs.

Une partie de l'atrazine est lessivée : selon les sols, les résidus peuvent être retrouvés jusqu'à 2,3 m de profondeur. La nature du sol (teneur en matière organique et en argiles) joue là encore un rôle fondamental dans les potentialités de lessivage de l'herbicide. Selon les sols et les précipitations, les pertes d'atrazine varient de 0,6 % de la dose appliquée à 1,6%. Dans des conditions exceptionnelles (fortes pluies suivant l'épandage), les pertes peuvent atteindre 30% de la dose appliquée.



La présence d'oxygène est indispensable à la réaction, car elle permet la régénération du sensibilisateur dont la quantité initiale est insuffisante pour dégrader l'ensemble de l'atrazine :



En conditions naturelles, le métabolisme de l'atrazine sous lumière solaire aboutit donc à des dérivés désalkylés et/ou hydroxylés ; mais ce phénomène reste lent (demi-vie estimée d'environ 1 an dans l'eau). Cette dégradation est beaucoup plus rapide en présence de photocatalyseurs.

C. Dégradation de l'atrazine en milieu aquatique

Bien que l'atrazine soit relativement stable dans l'eau, des réactions biochimiques et photolytiques peuvent survenir : il convient d'étudier le devenir de l'atrazine dans l'eau à la fois en système aérobie et anaérobie.

1. Système anaérobie

Le métabolisme anaérobie de l'atrazine est étudié à partir de sédiments et d'eau provenant d'une mare de ferme.

On met en contact durant un an une solution contenant 10 ppm d'atrazine marquée dans un mélange contenant 50 ml d'eau de mare et 25 g de sol (argile sableuse ; pH 7,2 ; 0,2% de carbone organique). On utilise de l'azote afin de recréer l'anaérobiose.

Approximativement 80% de la radioactivité se révèle être de l'atrazine inchangée, principalement en solution aqueuse (62).

Les principaux métabolites isolés sont l'hydroxy-atrazine, la déséthylatrazine et dans une moindre mesure, la désisopropyl-atrazine. Les résidus non extractibles représentent environ 10% de la masse initiale d'atrazine. La demi-vie de l'atrazine dans ces conditions est estimée à 608 jours (62).

Dans une expérience similaire, consistant à mettre en contact en anaérobiose une solution de 500 ml titrant 10 ppm d'atrazine et 12,5 g de sédiments provenant d'un marais durant 38 semaines, la demi vie de l'atrazine tombe à 266 jours. Peu de traces de métabolites sont retrouvés, exceptés de l'hydroxy-atrazine. La fraction d'atrazine restant adsorbée représente environ 12 % de la dose initiale (19). Les auteurs estiment que l'atrazine est essentiellement minéralisée (sous forme de CO₂ et NH₃) durant cette période.

TABLEAU 4 : Devenir de l'atrazine et de l'hydroxy-atrazine dans les solutions après 38 semaines (concentrations initiales : 10 ppm) (18)

	Atrazine en solution aqueuse (mg/l)	Atrazine adsorbée (mg/l)	Hydroxy-atrazine aqueuse (mg/l)	Hydroxy-atrazine adsorbée (mg/l)
Eau distillée	4.74	0.59	1.64	1.11
Eau du marais	4.24	0.61	1.45	1.03

2. Système aérobie

a) Etudes de laboratoire

Des échantillons de sédiments issus du Rhin (220g, équivalent à 144g de matière sèche ; loam sableux ; pH 7,1 ; 0,8% de carbone organique) ou d'une mare en Suisse (220g soit 60g de matière sèche ; pH 6,9 ; 5% de carbone organique) sont placés durant trois semaines dans l'obscurité avant d'être mis en contact avec une solution titrant 0,54 mg/l d'atrazine marquée. Les systèmes sont ensuite étudiés à un pH de 8 et des températures de 20 ou 9°C durant 1 an.

L'atrazine se trouve dégradée dans tous les systèmes. On trouve une dizaine de métabolites, dont trois sont identifiés comme étant l'hydroxy-atrazine, la déséthylatrazine et la déisopropyl-atrazine (62).

L'hydroxy-atrazine, métabolite majeur, dont le pic de concentration atteint 16,2 % de la radioactivité appliquée après 238 j à 20 °C, suivi par la déséthylatrazine (pic de concentration : 5,2% à 238 jours), accompagnée de faibles quantités de déisopropyl-atrazine. Un autre métabolite, non identifié, représente au maximum 4,8% de la radioactivité isolée après 363 jours à 20°C.

Sur ces résultats, la demie-vie calculée de l'atrazine, basée sur la quantité extractible totale à la fois dans les sédiments et l'eau, est d'environ 80 jours en rivière et 35 jours en mare.

Cette demie-vie est ramenée à 20 et 14 jours respectivement si on ne considère que la fraction de la phase aqueuse (62).

L'atrazine s'adsorbe en partie sur les sédiments, ce qui aboutit à la formation de résidus non extractibles (seule 25 à 39% de la radioactivité est extractible dans les sédiments après 1 à 2 mois). Mais cette capacité d'adsorption semble limitée.

Une autre étude (20) met en contact 500 ml d'une solution titrant 10 mg/l d'atrazine et 12,5 g de sédiment (pH inconnu ; 5,27% de carbone organique ; 16,9% de sable ; 40% de limon et 43,1% d'argile). L'eau est soit issue d'un marécage recevant les eaux usées d'une sucrerie, soit simplement de l'eau distillée. Après six semaines d'incubation à température ambiante (22 +/- 2 °C) aucun des métabolites habituels de l'atrazine n'est isolé dans l'échantillon contenant les eaux usées (seuil de détection de 10 µg/l). Les auteurs supposent que l'atrazine a totalement été dégradée par les microorganismes présents pour finalement aboutir aux produits minéraux terminaux. La vitesse de dégradation, très rapide, peut s'expliquer par la présence de nutriments indispensables à ces microorganismes. Le second échantillon, lui, moins riche en nutriments, se révèle avoir une vitesse de dégradation bien moindre (l'atrazine ne devient indétectable qu'après 18 semaines) (20).

Au total, l'atrazine semble dégradée en système aérobie grâce à l'action de micro-organismes présents dans les sédiments. Sa demie-vie est relativement courte, mais on retrouve jusqu'à 42% de résidus non extractibles en laboratoire après un an d'incubation.

b) Etudes de terrain

Des prélèvements de 500 ml d'eau du Minnesota trois fois par semaine durant deux ans ont montré que l'atrazine est toujours isolée quelle que soit la période de l'année (figure 4) à des concentrations pouvant aller jusqu'à 2500 ng/l (83). Le métabolite le plus fréquemment isolé est la déséthylatrazine dont les concentrations vont de 15 à 300 ng/l durant l'année. Il faut noter que la déisopropyl-atrazine n'est pas retrouvée de façon régulière ; ce métabolite pouvant d'ailleurs être issu du métabolisme de la cyanazine, également utilisée sur la zone.

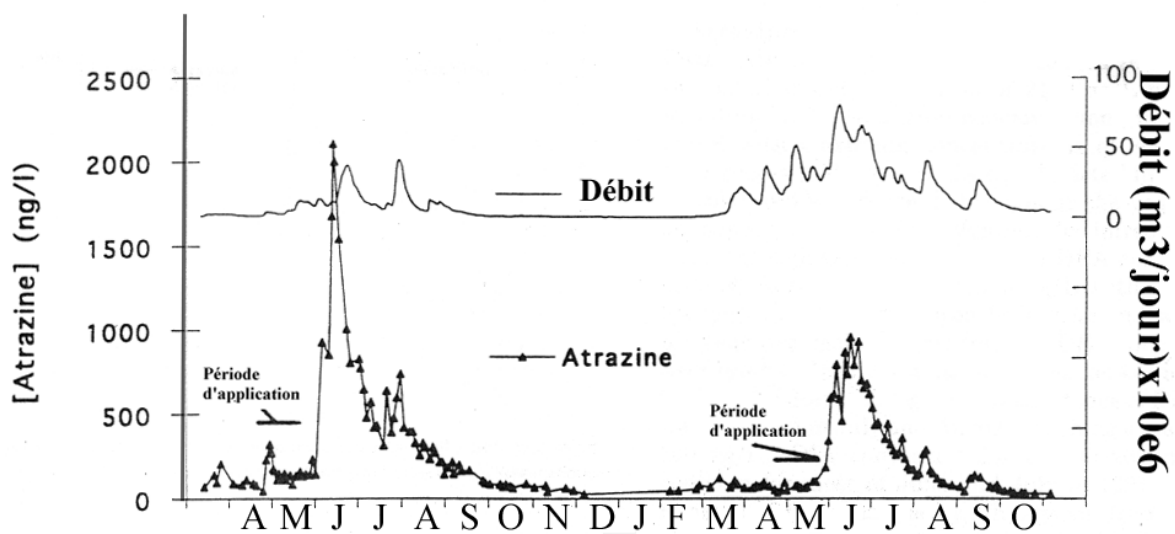


FIGURE 4 : Relation entre le débit de la rivière Minnesota et la concentration en Atrazine (83)

Afin de déterminer l'origine de l'atrazine retrouvée, on étudie en parallèle les ions présents. Les pics d'herbicides dans l'eau suivent les périodes d'application en champs avec un décalage de l'ordre de 1 à 2 mois (83). Les concentrations en sulfates et chlorures des échantillons prélevés sont inversement proportionnels aux concentrations d'herbicide retrouvées. Les sources principales de ces ions sont les eaux souterraines (le sulfate, issu du gypse, se retrouve très peu dans les couches supérieures du sol). Les auteurs en déduisent donc que la source majeure de contamination des eaux de rivière par les herbicides est en fait l'eau de surface, issue du ruissellement après une pluie ou une irrigation (83)

3. Autres systèmes aquatiques

a) Eau salée

En eau salée, la demie-vie de l'atrazine est de 15 à 20 jours, en fonction du degré de salinité de l'eau (62). Le métabolite principal retrouvé est l'hydroxy-atrazine (90 % des résidus extractibles) ; on trouve également de faibles quantités de produits désalkylés.

b) Eau souterraine

La dégradation de l'atrazine en eau souterraine est étudiée en mélangeant atrazine et eau souterraine à 20 g de matériau issu de la couche aquifère. Aucune dégradation n'est observée après 74 jours.

Des études de champs corroborent ces résultats : l'atrazine apparaît stable après 96 jours, et aucun métabolite n'est isolé (62). L'atrazine est mobile dans la couche aquifère, et suit le parcours des ions chlorures (83, 62).

Dans des conditions particulières d'étude (pH 1,8 ; présence de nitrites, très fortes concentrations en atrazine), d'autres auteurs ont isolé un composé N-nitroso issu du métabolisme de l'atrazine (107). Il s'agit d'un composé cancérigène. Extrêmement labile sous la lumière solaire ($t_{1/2} = 10$ minutes), il est néanmoins plus stable dans le sol. Sa capacité à percoler rapidement en fait un polluant potentiel des eaux souterraines. Les auteurs s'interrogent sur les risques éventuels liés à une application d'herbicide aux doses habituelles d'emploi.

4. Conclusion

Le métabolite majeur issu de la dégradation aquatique de l'atrazine est l'hydroxy-atrazine. Sa formation peut résulter à la fois de la photolyse sous action directe du soleil, et de l'action de micro-organismes présents dans les sédiments des divers systèmes aquatiques (rivière, mare, marécages, ou estuaires) ; la déséthylatrazine est également régulièrement isolée.

Les mécanismes se rapprochent donc de ceux déjà connus de la dégradation de l'atrazine dans le sol.

II. Contamination des eaux par l'atrazine

De très nombreuses études visent à déterminer l'importance de la contamination des eaux par l'atrazine. Le présent travail ne se veut pas exhaustif en ce domaine, mais une revue du destin de l'atrazine dans l'environnement se doit de préciser dans quelles mesures les eaux, qu'elles soient de surface ou souterraines, se voient polluées, parfois de manière durable comme nous l'avons vu dans la partie consacrée au métabolisme. En effet, les résidus, ainsi que le composé parental seront autant d'intrants dans la filière animale, *via* les eaux de boisson.

Nous examinerons tout d'abord la contamination des eaux de surface (ruissellement, fleuves et rivières), puis des eaux souterraines, des eaux littorales et enfin des eaux de distribution.

A. Contamination des eaux superficielles par l'atrazine

L'agence de l'eau Adour Garonne a établi durant l'été 1990 un programme de surveillance de la contamination des rivières de ce bassin par les pesticides, dont l'atrazine (tableau 5) (1). Sur 76 échantillons prélevés, 53 sont contaminés par l'atrazine. 13 sont inférieurs à 0,1 µg/l et 44 supérieurs à 0,5 µg/l. Une seule valeur dépasse la norme de 2µg/l proposée pour l'eau potable (eaux du Dropt, dans lesquelles ont relevé 6 µg/l d'atrazine). Il ressort de ces résultats que les zones les plus contaminées sont des zones d'agriculture intensive (Charente, bassin de l'Adour, rivières gasconnes).

TABLEAU 5 : Isolement de l'atrazine en eaux superficielles dans le bassin Adour-Garonne (1)

Nombre de points	Présence d'atrazine (en % du nombre de points)	Valeurs sup. à 0,1 µg/l (en % du nombre de points)
20	70	57

Dans l'optique d'un suivi plus précis des flux d'atrazine, BOURGOUIN et KONLEIN étudient les pratiques phytosanitaires d'un bassin versant céréalière du Gers (9). Il s'agit d'un bassin situé sur un sol argilo-calcaire. Les taux de détection de l'atrazine varient entre 87 et 93 % au cours des 3 années de l'étude (seuil de détection de 0,01 µg/l avec une pointe à 3,27 µg/l en 1991). Les auteurs mettent en corrélation l'apport d'atrazine sur les cultures et les pics de concentration retrouvés : un apport de 63,8 g/ha de bassin en 1991 génère un pic de 3,25 µg/l et un apport de 20 g/ha de bassin en 1993 génère un pic de 0,96 µg/l. La pluie est également un facteur important d'entraînement de l'atrazine, soit lors d'épisodes orageux avec un intense phénomène de ruissellement, soit par percolation au travers des couches du sol. Malgré tout, même en dehors des périodes d'apport, l'atrazine est retrouvée quasiment constamment.

Les mêmes auteurs, dans une autre étude (8) isolent l'atrazine dans 80 à 100% des prélèvements effectués sur le bassin Adour-Garonne (seuil 0,01 µg/l), avec un pic de concentration atteignant 4,8µg/l (tableau 6).

TABLEAU 6 : Taux de détection de l'atrazine dans les différents bassins versants du bassin Adour-Garonne (8)

Matière active	Taux de détection en %					Taux moyen de détection	Pic de concentration maxi. en µg/l	Période de détection
	Céréales				Arboriculture			
	Saune-Haute Garonne	Save- Gers	Zone de maïs-Aquitaine	Poitou-Charentes	Bassin versant arboricole			
Atrazine	100	91,6	90,9	80	80	88,5	4,8	Toute l'année

Dans un système fluvial plus vaste, concernant le bassin du Minnesota, on trouve des résultats similaires (83). L'atrazine est retrouvée à toutes les périodes de l'année, avec des concentrations pouvant atteindre 2500 ng/l. Cette contamination est essentiellement liée au ruissellement.

Au plan national, les données recueillies par la DDASS permettent d'établir un tableau (tableau 7) de la contamination des eaux superficielle par l'atrazine dans 73 départements (12).

TABLEAU 7 : Répartition des teneurs en atrazine dans les eaux superficielles en 1991 (12)

	TENEURS EN ATRAZINE ($\mu\text{g/l}$)						TOTAL
	< 0,1	0,1-0,2	0,2-0,5	0,5-1	1-2	>2	
Nombre de points	525	201	204	91	55	12	1088
Nombre points (%)	48,2	18,5	18,7	18,5	5,1	1,1	100

Il ressort de ce tableau que seuls 48,2% des prélèvements ont un taux de contamination inférieur à 0,1 $\mu\text{g/l}$ et que 24,7% des prélèvements ont un taux de contamination supérieur à 0,5 $\mu\text{g/l}$.

Le Réseau National des Bassins, ainsi que l'Ifen¹ (41) obtiennent les résultats suivants :

- dans 40% des cas l'atrazine est à des teneurs supérieures à 0,1 $\mu\text{g/l}$
- dans 30 % des cas l'atrazine est à des concentrations comprises entre 0,05 et 0,1 $\mu\text{g/l}$.

Comme on le voit, l'atrazine est très régulièrement retrouvée dans les eaux superficielles, à des teneurs souvent supérieures à celles recommandées. La fréquence de son isolement et l'intensité de la contamination sont corrélées aux pratiques phytosanitaires, à la nature des cultures, à la pluviométrie ainsi qu'à la nature géologique du sol.

B. Contamination des eaux souterraines par l'atrazine

Les eaux souterraines constituent une ressource mobilisée essentiellement pour l'alimentation en eau potable des populations. Les risques de contamination des nappes sont variables et dépendent de leurs caractéristiques géologiques et des sols sus-jacents.

Le renouvellement des eaux souterraines est beaucoup plus lent que celui des eaux de surfaces. En conséquence, une pollution par des substances rémanentes aura un impact beaucoup plus marqué et provoquera une contamination à long terme.

L'Ifen précise qu'en 1998, 25% de territoire environ n'est pas renseigné. Sur les prélèvements effectués, lorsque l'atrazine est isolée, les taux de détection sont :

- dans 20% des cas supérieurs à 0,1 $\mu\text{g/l}$
- dans 35% des cas compris entre 0,1 et 0,005 $\mu\text{g/l}$ (seuil de détection analytique)

La déséthylatrazine est retrouvée dans des proportions similaires.

¹ Institut Français de l'Environnement

Une autre étude, ciblée sur le bassin Adour-Garonne, couvrant le grand Sud-Ouest (1), montre que 90 % des puits testés en vue de la recherche d'atrazine sont positifs, et 50% de ces puits ont des valeurs supérieures à 0,1 µg/l (tableau 8). Les résultats sont similaires en ce qui concerne les eaux de source.

TABLEAU 8 : Isolement de l'atrazine dans les eaux souterraines dans le bassin Adour-Garonne en 1990 (1)

Nature des ressources et nombre de points	Présence d'atrazine (en % du nombre de points)	Valeurs sup. à 0,1 µg/l (en % du nombre de points)
20 puits	90	50
10 sources	82	45

Si l'on examine la situation géographique des points critiques, les valeurs maximales d'atrazine se rencontrent dans les vallées de l'Adour (culture de maïs).

Une étude de synthèse globale de la DDASS, publiée lors du colloque Phyt'eau en 1992 (12) tente d'établir un relevé de la contamination des eaux par l'atrazine. (Tableau 9)

TABLEAU 9 : Répartition des analyses d'atrazine dans les eaux souterraines en 1991 (12)

	TENEURS EN ATRAZINE (µg/l)						TOTAL
	< 0,1	0,1-0,2	0,2-0,5	0,5-1	1-2	>2	
Nombre de points	1976	499	343	81	17	7	2923
Nombre points (%)	67,6	17,1	11,7	2,8	0,6	0,2	100

De ce tableau, il ressort que :

- 2923 analyses d'eaux souterraines brutes ont été analysées sur 73 départements
- 67.6 % de ces eaux ont présenté une teneur maximale en atrazine de 0,1µg/l
- 0,8% des échantillons contiennent plus de 1 µg/l du pesticide

D'autres études, plus localisées, en Italie comme en Allemagne, montrent des contaminations fréquentes des échantillons par l'atrazine. Ainsi, en Lombardie, première région consommatrice d'atrazine en Italie, 14% des puits « publics » et 56% des puits privés voient leur teneur en atrazine varier de 0,1 à 1 µg/l. Dans 1,4% et 6,4% des puits publics et privés respectivement, les contaminations dépassent 1 µg/l (32). Les auteurs, là encore, corréler les taux de contamination les plus élevés à des régions cultivant principalement le maïs.

La contamination des eaux souterraines par l'atrazine apparaît donc comme courante, quelle que soit la région considérée. Les teneurs en atrazine dépassent régulièrement 0,1µg/l et peuvent de façon moins fréquente atteindre 1µg/l.

La contamination des nappes phréatiques a également été étudiée en surveillant des puits situés à proximité de champs de maïs irrigués (62). Le sol, un loam sableux, a été séparé en parcelles non labourées puis traitées à 1,12 ; 2,24 et 4,48 kg/ha d'atrazine. Une autre zone, labourée celle-ci, a été traitée à 2,24 kg/ha. Une combinaison de pentes douces et de sol perméable permet d'interdire tout ruissellement. D'importantes pluies ont suivi l'application

la première et troisième année de l'étude, mais la seconde a été extrêmement sèche durant le mois suivant le traitement (62).

En 1985, après la première application, l'atrazine a été retrouvé dans 5 des 9 puits 24 jours après épandage, jusqu'à atteindre 54 µg/l sous la zone la plus fortement traitée à j₅₉, pour finalement disparaître des relevés au delà de 200 jours.

En 1986, on retrouve 10,7 µg/l d'atrazine sur les parcelles labourées, et 1-4 µg/l sur les autres 24 jours après épandage.

Les demi-vies sont de 60 jours pour les parcelles non labourées et 84 jours pour les autres en 1985 et de 62 et 151 jours respectivement en 1986.

Une étude faite dans des conditions similaires (traitement d'un loam sableux à 1,3 kg/ha d'atrazine, et échantillonnage de l'eau de 4 puits toutes les deux semaines de juillet à novembre) montre des valeurs d'atrazine allant jusqu'à 2,3 µg/l deux mois après épandage. L'arrêt de l'irrigation artificielle n'entraîne pas de diminution des valeurs d'atrazine retrouvées (102).

L'apparente augmentation des demi-vies et la filtration plus prononcée sous les champs labourés peut refléter une interception de l'atrazine par des résidus organique (62). La présence de bandes enherbées (dactyle, fétuque) placées sur le trajet d'eau contaminées par l'atrazine montre des résultats similaires : les sédiments sur lesquels l'atrazine est adsorbée sont stoppées par les plantes, jouant le rôle de filtre (10).

Des prélèvements effectués en mai, août, et octobre sur 58 puits situés dans une région d'élevage laitier et de culture de pommes de terre (donc peu propice à l'utilisation d'atrazine) ont montré des taux de contamination allant jusqu'à 4,1 µg/l en août (16).

Entre 50 et 300 g/ha sont perdus par lessivage chaque année pour un épandage de 1kg/ha d'herbicide (96). Or, on l'a vu, l'atrazine et ses dérivés sont stables en eaux souterraines. Si on considère qu'environ 60% de l'eau potable est issue de ces nappes, il s'agit d'une source de contamination à long terme de l'eau de consommation.

C. Contamination des eaux littorales

Ces eaux sont contaminées de manière générale et permanente par les triazines et leurs dérivés. En France, l'IFREMER a pu calculer les flux d'atrazine et de déséthylatrazine pour les quatre fleuves français (tableau 10).

TABLEAU 10 : Flux d'herbicides en zones côtières françaises (41)

Substance	Flux nets en kg/j d'herbicides de la famille des triazines apportés en zones côtières par les principaux fleuves français			
	Seine	Loire	Garonne	Rhône
Atrazine	7 à 16	9 à 11	2 à 30	17
Déséthylatrazine	1 à 20	4	5	6

Ces quantités sont de l'ordre de 75 kg au total chaque jour, soit approximativement 40 tonnes par an. Ceci représente environ 0,4 à 1,2 % de la quantité totale de triazines employées en France métropolitaine.

Aux Etats-Unis, le bassin du Mississippi (qui fournit environ 60% des céréales consommées par le peuple américain) déverse environ 200 tonnes d'atrazine chaque année dans le golfe du Mexique (83)

Quels seront, à long terme, les effets de cette contamination permanente des eaux ?

D. Contamination des eaux de distribution

L'atrazine, on l'a vu, est très fréquemment retrouvée aussi bien dans les eaux superficielles que souterraines. Qu'en est-il des eaux distribuées, considérées comme potables ?

Le colloque Phyt'eau en 1992 (12) dresse un bilan de la qualité des eaux de distribution en France. Les résultats sont donnés tableau 11 :

TABLEAU 11 : Qualité des eaux de distribution vis à vis de l'atrazine (12)

	RESULTATS D'ANALYSE (en µg/l)						
	<0,1	0,1-0,2	0 ;2-0,5	0,5-1	1-2	>2	TOTAL
Eaux superficielles	441	98	82	38	21	6	686
Eaux superficielles (%)	64,3	14,3	11,9	5,5	3,1	0,9	100
Eaux souterraines	2322	409	229	39	16	3	3018
Eaux souterraines (%)	76,9	13,6	7,6	1,3	0,5	0,1	100
Eaux mixtes	66	11	11	6	3	0	97
Eaux mixtes (%)	68,1	11,3	11,3	6,2	3,1	0	100
TOTAL	2829	518	322	83	40	9	3801
TOTAL (%)	74,4	13,6	8,5	2,2	1,1	0,2	100

Il ressort de ce tableau que :

- 74,4 % des points testés ont présenté une teneur maximale en atrazine de 0,1 µg/l en 1991 mais 3,5 % de ces prélèvements ont révélé un taux supérieur à 0,5 µg/l.
- quel que soit le point de prélèvement, les résultats montrent une qualité meilleure pour les eaux souterraines que pour les eaux superficielles

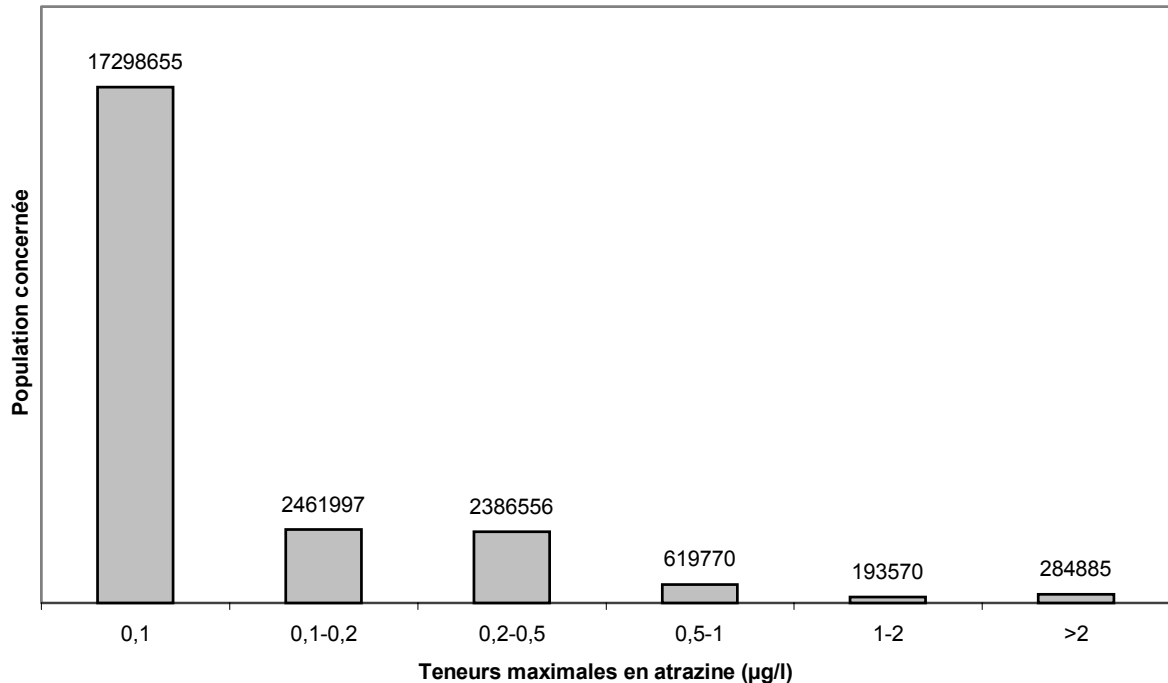


FIGURE 5 : Répartition de la population en fonction des teneurs maximales relevées en atrazine dans l'eau de boisson en 1991 (12)

Une étude de la population concernée par ces résultats montrent que 85% de la population suivie ont reçu une eau dont la teneur en atrazine était inférieure à 0,2 µg/l, mais que pour 1,2% de cette population, la teneur en atrazine se situait au delà du seuil de potabilité fixé à 2 µg/l (figure 5).

On le voit, la contamination en atrazine des eaux de distribution est elle aussi fréquente. Les teneurs atteignent parfois des valeurs supérieures aux normes de potabilité.

Malheureusement, il n'existe que peu de méthode dépolluant de manière satisfaisante les eaux contaminées par l'atrazine (1).

- La coagulation et la floculation ne permettent qu'une élimination négligeable
- La filtration biologique lente permet d'atteindre une élimination de l'ordre de 50%
- Le charbon actif en poudre ajouté réduit considérablement les teneurs, moyennant un apport important de l'ordre de 50 mg/l
- La rétention sur charbon actif en grains est efficace, mais le renouvellement très rapide (3 à 12 mois) du charbon entraîne des coûts prohibitifs
- L'ozone associée au peroxyde d'hydrogène donne de bon résultats d'élimination.

Ainsi, devant les difficultés de l'assainissement, on peut dire que l'essentiel des micropolluants rencontrés dans les eaux brutes se retrouve dans l'eau distribuée.

Roy (74) tente d'établir pour une exploitation agricole située en Haute-Garonne, l'apport quotidien d'atrazine aux animaux lié à l'eau d'abreuvement. L'eau provient d'un puits privé

situé sur l'exploitation. Les résultats de ses analyses montrent une contamination non négligeable de l'ordre de 0,35 µg/l en moyenne, avec un pic à 0,46 µg/l.

Sur la base d'une consommation moyenne de l'ordre de 50 l/jour/vache, l'apport maximum théorique est donc d'environ 0,023 mg/animal/jour.

E. Conclusion

La faible biodégradation de l'atrazine dans la nappe phréatique amène à une contamination quasi systématique des eaux potables situées dans les régions agricoles. Sur 2005 points d'eau échantillonnés en Lombardie, si 84% des puits publics sont en dessous des seuils de détection (0,1 µg/l), seuls 37,5 % des points appartenant à des particuliers se sont montrés exempts d'atrazine (32). Des résultats semblables ont été publiés en Allemagne : sur 29 prélèvements issus de puits de particuliers, seuls 3 se sont révélés atrazine-négatif (109).

L'eau, qu'elle soit d'origine souterraine ou superficielle, est donc une voie majeure d'entrée de l'atrazine au sein de la filière animale.

CONCLUSION

La contamination de l'eau par l'atrazine et ses métabolites se manifeste donc à la fois par percolation dans les couches profondes du sol vers la nappe phréatique (62) et par lessivage du sol suite aux pluies ou à l'irrigation (9, 10, 83). Il s'agit dans ce second cas de figure d'une pollution parfois massive des eaux de surface (83)

Sous l'action de la lumière dans une faible mesure, mais aussi principalement sous l'effet de microorganismes présents à la fois dans l'eau et les sédiments, l'herbicide est dégradé, pour former principalement de l'hydroxy-atrazine, et, dans une moindre mesure, des composés mono-désalkylés, dont le principal est la déséthylatrazine. La demie vie de l'atrazine est extrêmement variable d'un milieu à l'autre : si elle peut être très rapide en ce qui concerne les eaux de surface (entre 15 et 80 jours suivant les milieux étudiés), la dégradation est quasi nulle pour les eaux souterraines.

Cette faible métabolisation au sein des nappes phréatiques entraîne une présence systématique de l'atrazine dans les eaux de consommation : en 1991, 1,2% de la population étudiée a reçu une eau dont la teneur en atrazine était supérieure à 2 µg/l et 85% une eau contenant entre 0,1 et 0,2 µg/l.

CHAPITRE 3 :
DEVENIR DE
L'ATRAZINE DANS LES
PLANTES

INTRODUCTION

Nous l'avons vu, de multiples facteurs interviennent dans la biodisponibilité de l'atrazine pour le végétal. Ces divers facteurs vont réduire la fraction directement disponible pour la plante. C'est la conjonction de ces facteurs et de la quantité initiale employée sur la zone de culture qui va permettre à l'herbicide d'avoir une action sur la plante.

Le transfert d'un xénobiotique se fait en plusieurs étapes : pénétration (à partir de la feuille ou des racines dans le cas de l'atrazine), migration jusqu'aux systèmes conducteurs xylème ou phloème, transport dans l'un ou l'autre de ces systèmes voire dans les deux, et accumulation dans certains tissus (organes de réserve, fruits, jeunes organes ou marges foliaires).

Intervient ensuite une phase dite d'exsorption, au cours de laquelle vont se mettre en place des processus de métabolisation et de dégradation du xénobiotique : la plante va tenter d'éliminer le produit ou ses dérivés, toxiques ou non.

Il est alors important, dans le cadre d'une étude visant à déterminer le devenir de l'atrazine dans l'environnement de connaître les teneurs du pesticide et de ses dérivés dans les plantes matures destinées à la consommation humaine ou animale.

I. Absorption et transport de l'atrazine

L'ensemble de cette partie se fonde essentiellement sur les travaux de F. LÉCONTE (55).

Au sein de la plante, le xénobiotique doit, pour arriver aux systèmes de transport, traverser des couches hydrophobes (cuticule, plasmalemme...) et des zones hydrophiles (parois, cytoplasme...). La pénétration puis le transport du xénobiotique seront donc conditionnés par l'équilibre entre sa lipophilicité et son hydrophilicité.

D'autre part, l'activité systémique d'un xénobionte peut être restreinte par sa métabolisation en produit non actif, ou, au contraire, accrue par la formation d'un métabolite plus actif biologiquement et plus mobile au sein de la plante (55).

Le transfert membranaire des xénobiotiques est en général une étape nécessaire à leur transport à longue distance. Il existe différentes théories qui rendent compte de l'accumulation de molécules naturelles et de pesticides au sein du phloème.

A. Rappel sur les théories du transport membranaire

1. Théorie du piégeage des ions

Selon cette théorie développée par Crips en 1972 (55) (figure 5), les molécules d'acides ou de bases faibles sont capables de franchir par simple diffusion les membranes sous leur forme non dissociée plus lipophile. Ensuite, selon le pH des compartiments (cytoplasme, vacuole), ces molécules s'ionisent plus ou moins. La forme ionisée étant incapable de traverser la membrane, cela aboutit à leur accumulation dans le compartiment favorable à leur ionisation. Ainsi, les acides faibles s'accumuleront dans le compartiment le plus alcalin ; tandis que les bases faibles s'accumuleront préférentiellement dans les zones de pH acide (55).

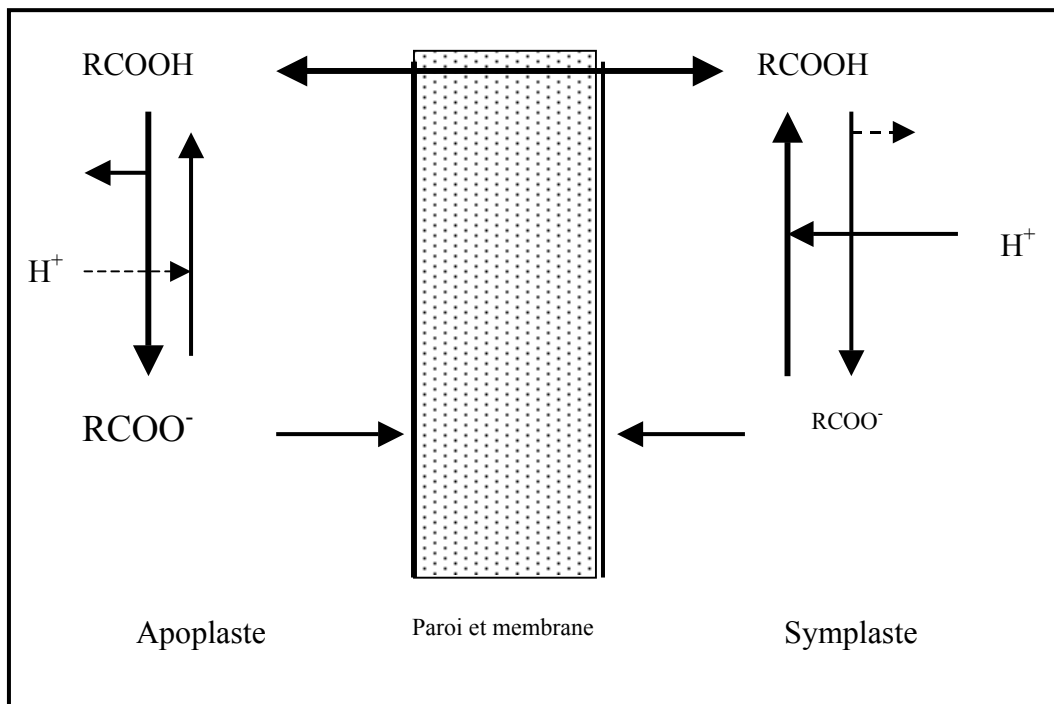


FIGURE 5 : Schéma du piégeage d'ions (55)

2. Théorie de la perméabilité intermédiaire

Elle est avancée par Tyree et col. en 1979. Selon cette théorie, pour diffuser au sein du phloème, un pesticide ne possédant pas de groupement acide doit avoir une perméabilité optimale pour traverser la bicouche lipidique.

3. Théorie unifiée

Cette théorie avancée par Kleir en 1988 allie les deux théories précédentes. Ainsi, ce modèle de diffusion passive dans le phloème est basé sur le fait que cette diffusion dépend de la perméabilité intermédiaire des acides faibles, de leur constante de dissociation et de leur coefficient de partage dans octanol/eau.

Cette théorie prédit l'existence d'une mobilité optimale pour une constante de dissociation donnée et pour un coefficient de partage donné. La théorie unifiée prévoit donc la capacité d'un pesticide à se mouvoir dans le phloème.

4. Théorie de la diffusion facilitée

Cette théorie concerne les molécules naturelles et leurs analogues, qui sont transportés par l'intermédiaire de protéines membranaires sans faire appel à des processus énergétiques. Les produits ne sont pas accumulés contre leur gradient de concentration, mais le phénomène est saturable en fonction de la concentration.

5. Théorie du co-transport

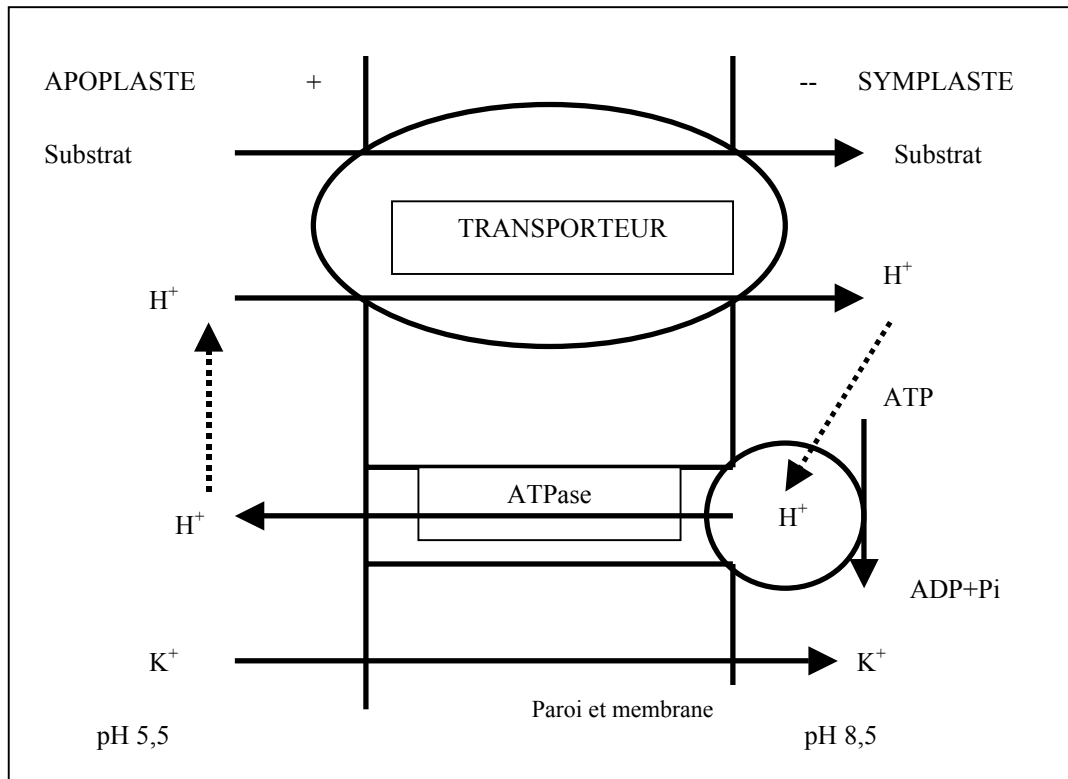


FIGURE 6 : Modèle de co-transport H^+ /substrat (55)

Il s'agit ici d'un transport actif à travers les membranes, contre le gradient de concentration par l'intermédiaire de protéines membranaires appelées transporteurs (figure 6). Nous écarterons cette hypothèse dans le cadre de l'atrazine, car elle est généralement réservée aux molécules naturelles et à leurs analogues.

B. Pénétration de l'atrazine et de ses dérivés dans les plantes

Là encore, nous nous référons principalement aux travaux de F. LECONTE (55).

1. Conditions de l'étude

Dans une étude de 1988, F. Leconte utilise des feuilles de fève bifoliolées adultes de rangs 3 et 4, débarrassées de leur épiderme inférieur et découpées en disques de 12 mm de diamètre ; l'ablation de l'épiderme permet une absorption homogène, les xénobiotiques étant ainsi absorbés sur toute la surface du disque.

Les graines sont immergées dans l'eau durant 24 heures. Elles sont arrosées à l'eau du robinet puis avec une solution nutritive jusqu'au stade plantule.

On utilise un milieu de base (encore appelé milieu N) composé de mannitol 250 mmol utilisé pour le maintien de la pression osmotique, de $MgCl_2$ 0.25 mmol et de $CaCl_2$ à 0.5 mmol. Dans les expériences d'absorption à pH fixe, on tamponne le milieu pour obtenir un pH égal à 5. Pour les expériences d'absorption en fonction du pH, celui-ci varie entre 3 et 8,5 ; ceci grâce à différents systèmes tampons. On utilise comme traceur de l'atrazine marquée au carbone 14.

2. Absorption de l'atrazine en fonction du pH

LECONTE remarque que l'absorption de l'atrazine varie peu en fonction du pH, malgré une légère dépendance entre pH 3,5 et 5,5. Cet intervalle correspond à l'augmentation de la forme non dissociée dans le milieu. A pH 5, 99% de l'atrazine se trouve sous forme non dissociée (puisque le pKa de l'atrazine est de 1,68) ; l'atrazine est donc absorbée sous cette forme (55). Il est cependant difficile de parler de piégeage de base puisque les différences d'absorption ne sont pas marquantes en fonction du pH.

3. Action du CCCP¹ sur l'absorption de l'atrazine

Afin de confirmer ces résultats, LECONTE utilise le CCCP, un composé dissipant le gradient de protons, du bon fonctionnement des pompes lors de phénomène de co-transport. Le CCCP, en dissipant ce gradient, devrait inhiber l'absorption du produit. Or, LECONTE n'observe aucune action du CCCP sur l'absorption de l'atrazine. Il n'y a donc pas d'implication de pompes à protons dans l'absorption de cet herbicide. La théorie du co-transport ne peut donc pas s'appliquer à l'atrazine.

4. Conclusion

L'atrazine diffuse dans les disques foliaires selon une cinétique à trois composantes représentant l'espace libre, le cytoplasme avec une composante chloroplastique non quantifiable et la vacuole. Le produit pénètre donc l'ensemble du volume du disque (68). En fait, il semble que le franchissement des membranes cellulaires ne soit pas le facteur limitant pour l'entrée du produit dans le symplaste (24). Par contre, lors d'efflux, leur absence de rétention est leur principale caractéristique (55).

Finalement, la seule théorie permettant d'expliquer la pénétration de l'atrazine dans les plantes semble être une simple diffusion, facilitée par la lipophilicité de la molécule.

C. Devenir de l'atrazine dans la cellule

Plusieurs études d'absorption et de translocation ont montré que les triazines sont rapidement absorbées par les racines et que l'augmentation de la transpiration entraîne une augmentation de la biodisponibilité et de la translocation vers l'appareil aérien.

La pénétration de l'atrazine dans les cellules résulte, comme nous l'avons vu, d'une simple diffusion à travers la fois la membrane plasmique et le tonoplaste ; l'atrazine occupe ainsi le volume entier du tissu. Dans ces études, l'atrazine ne s'accumule pas à des concentrations supérieures aux concentrations ambiantes. Par contre, après 48 heures, on note une accumulation à des valeurs deux à trois fois supérieures au milieu extérieur.

¹ Carbonyl Cyanide Chlorophenylhydrazone

En fait, qu'advient-il de l'atrazine après sa pénétration racinaire ?

Des études ont été entreprises afin de mesurer les vitesses d'absorption, de perméation et d'efflux de l'atrazine ainsi que d'autres triazines.

Ainsi, celle de Price et Blake (68) :

Ils stérilisent des grains de maïs qu'ils font pousser avec des grains d'abutilon (*Abutilon theophrasti*), une plante commune, et d'avoine durant 5 jours. Les mesures d'absorption de l'atrazine s'effectue en plongeant des morceaux de racine dans une solution contenant de l'atrazine marquée sur son cycle (1 nmol/ml ; 6 mCi/mmol). Les échantillons sont ensuite rincés dans une solution ne contenant pas de substance radioactive.

Ils notent qu'à court terme, l'absorption de l'atrazine est rapide, quelle que soit la plante étudiée. Une autre étude des mêmes auteurs, dans des conditions expérimentales similaires montre que l'atrazine pénètre rapidement dans les protoplastes, l'hydroxy-atrazine plus lentement, mais dans les deux cas, plus rapidement que dans les autres tissus (24) : l'atrazine est absorbée en 10 secondes environ. L'hydroxy-atrazine atteint un plateau de concentration, avec entre 115 et 126 % de la concentration extérieure.

Pour les études de perméation, racines et disques de tubercules de pomme de terre sont placés dans une solution contenant de l'atrazine marquée. Les auteurs mesurent la disparition de l'atrazine dans la plante par la quantité présente dans la solution de trempage. 90% de l'équilibre passif est obtenu en 20 minutes et 100% en 30 minutes. Là encore, l'avoine atteint plus vite son équilibre. On conclut d'autre part que chez les 3 espèces, l'équilibre avec le milieu extérieur est obtenu avec le volume entier de la racine en 30 minutes. La vitesse du phénomène laisse supposer, comme nous l'avons vu, qu'il s'agit d'une simple diffusion.

Les auteurs décident ensuite d'entreprendre des études sur l'absorption d'atrazine à long terme sur ces quatre plantes.

Ils effectuent cette fois des mesures sur 24 heures. Durant la première heure, l'avoine, l'abutilon et la pomme de terre ont à peu près la même vitesse d'absorption tandis que le maïs absorbe beaucoup plus rapidement. Après 24 heures, les auteurs mettent en évidence une accumulation de l'atrazine chez le maïs et l'abutilon. Ce phénomène d'accumulation reste plus faible pour les autres plantes.

Afin d'obtenir une vue complète des mouvements d'atrazine au sein des plantes, les auteurs s'intéressent aux mesures d'efflux du pesticide au sein des plantes.

Cet efflux se fait en deux phases : une première, de 30 minutes, rapide et une seconde, plus lente durant 5 heures 30. Si la majorité de la radioactivité quitte les plants d'avoine, d'abutilon et de pomme de terre, le maïs semble la conserver.

Les auteurs avancent alors une hypothèse expliquant l'accumulation de l'atrazine au sein du maïs: l'atrazine serait, selon eux, métabolisée en composés plus hydrophiles, diffusant plus lentement au travers des membranes (68). La radioactivité récupérée après le nettoyage des racines ou dans les pousses de maïs correspondrait à de l'hydroxy-atrazine, plus soluble dans l'eau. Or, cet hydroxy-atrazine est le composé majoritairement (73.2%) isolé dans le maïs, alors qu'il est minoritaire (17.2%) dans la solution issue du nettoyage.

La réaction atrazine \rightarrow hydroxy-atrazine serait responsable de la vitesse d'absorption et de l'accumulation :

- Accumulation car l'hydroxy-atrazine, plus hydrosoluble ne passe plus les membranes.
- Vitesse car la réaction fait diminuer la concentration intracellulaire en atrazine et provoque un appel d'atrazine extracellulaire afin de combler ce déficit.

En revanche, l'accumulation dans l'abutilon est plutôt due à une capacité naturelle à concentrer l'atrazine, car la rétention de radioactivité dans les mesures d'efflux des abutilons est différente de celles du maïs ; l'accumulation de matière radioactive ne serait donc pas due à la transformation en hydroxy-atrazine (68).

Cette première transformation de l'atrazine au sein de la plante s'effectue sous l'action d'une enzyme, la benzoxazinone (24).

Ainsi, l'atrazine pénètre par simple diffusion au sein des plantes, mais s'accumule chez certaines d'entre elles, et notamment le maïs, plante résistante, grâce à sa transformation en hydroxy-atrazine, composé non phytotoxique, sous l'influence de la benzoxazinone.

D. Pénétration des résidus de l'atrazine au sein des plantes

On peut trouver les résidus de produits phytosanitaires dans les plantes sous différentes formes:

- Extractibles sous forme de molécules libres
- Extractibles mais conjugués à des composants naturels de la plante
- Non extractibles, liés aux constituants de la plante; cette partie pouvant être non négligeable.

On trouve des résidus non extractibles dans toutes les parties de la plante (cellulose, pectine, protéines, amidon); mais c'est dans la lignine qu'ils sont principalement localisés (6). On pense en fait que la lignine, en plus de son rôle de soutien, sert également de système excréteur dans la plante, stockant des résidus toxiques indésirables dans une matrice insoluble.

En ce qui concerne la libération des résidus non extractibles, il semble que certains micro-organismes soient capables de rompre les liaisons établies entre l'herbicide et les constituants du sol, sans qu'il ait été possible de définir les populations mises en cause. D'autres éléments comme la dessiccation par exemple, peuvent aboutir au même résultat (81).

Peu d'études ont été entreprises afin de déterminer quelle part des résidus de l'atrazine, qu'ils soient extractibles ou non, peuvent pénétrer dans les plantes, parfois des années après l'application d'herbicide. La possibilité de libération d'une fraction des résidus non extractibles constitue une préoccupation essentielle. C'est en effet dans cette tranche qu'on trouve une partie du xénobiotique non dégradée et donc susceptible d'avoir un effet toxique.

Des plants d'avoine semés sur un terrain ayant été traité 4 ans auparavant avec de l'atrazine se révèlent contenir de l'hydroxy-atrazine, du désisopropyl-hydroxy-atrazine et du déséthylhydroxy-atrazine sous forme conjuguée (47).

Aucune trace d'atrazine ou de déséthylatrazine n'a été retrouvée (47).

E. Transport et localisation de l'atrazine au sein de la plante

La mobilité dans les plantes a rarement été étudiée. Il a cependant été prouvé que l'atrazine était transportée premièrement dans le xylème et le système apoplastique (55).

Une des rares études sur le sujet utilise des graines de maïs, haricots et avoine au stade plantule (5 à 14 jours), mises en contact pendant 24 heures avec une solution d'atrazine tritiée, marquée sur la chaîne 4-éthylamino.

La répartition de l'atrazine dans les organites intracellulaires, est étudiée en mettant en contact de jeunes grains de haricots, maïs et avoine avec une solution radioactive contenant de l'atrazine marquée (^{14}C -atrazine) pendant 24 heures. On récolte ces grains 24 à 48 heures après.

Les sections de feuilles de maïs récoltées juste après le traitement avec la ^{14}C -atrazine montrent que la radioactivité se situe principalement dans les parois cellulaires des fibres et les autres cellules associées au réseau vasculaire. Aucune radioactivité n'est observée dans le tissu mésophylle. 48 heures plus tard, il n'y a aucune accumulation dans un tissu particulier (64). En ce qui concerne l'avoine, si, à t_0 , la distribution est la même que pour le maïs, on note une nette accumulation dans les chloroplastes après 24 heures ; tandis qu'après 48 heures, l'accumulation n'est plus aussi nette.

Pour les autres plantes, quelle que soit la période de récolte, on observe une accumulation dans les chloroplastes.

La majorité de la radioactivité se situe dans les fractions de faible concentration en glucides. Ces fractions contiennent les liquides de transpiration, la sève et les autres liquides composant la cellule. Les résultats de cette étude confirment donc que l'atrazine reste principalement située dans les parois cellulaires (64).

L'autoradiographie des cellules de maïs montre que le ^{14}C -atrazine entre tout d'abord par les voies de transpiration (xylème) et que très peu pénètre dans le mésophylle. Par contre, on constate une affinité de l'atrazine pour les chloroplastes d'avoine (surtout après 24 heures).

Il est maintenant reconnu que l'atrazine est capable de pénétrer dans les chloroplastes des plantes sensibles ou résistantes (24).

Dans les plantes résistantes, l'atrazine est d'abord métabolisée en hydroxy-atrazine avant de rejoindre le chloroplaste, tandis que chez les espèces sensibles, l'atrazine rejoint directement les chloroplastes (64, 24).

Le mouvement de l'atrazine ou de ses métabolites vers ou hors du chloroplaste est sans doute fonction du coefficient de partage lipide/eau. Ainsi, après accumulation d'atrazine dans les chloroplastes pour l'avoine, la dégradation de l'atrazine en composés plus polaires entraîne une baisse de la concentration en herbicide dans l'organite. Il est aussi possible que l'atrazine puisse ressortir du chloroplaste ou que, après 48 heures, sa membrane soit assez endommagée pour permettre la sortie de l'atrazine (24).

F. Conclusion

L'atrazine pénètre au sein des plantes par un phénomène de simple diffusion, que ce soit au niveau foliaire ou racinaire, et ce en raison de sa nature lipophile. Elle subit ensuite une hydroxylation en hydroxy-atrazine sous l'action de la benzoxazinone dans le cas des plantes résistantes comme le maïs, puis pénètre au sein du chloroplaste. Chez les espèces sensibles, cette transformation n'aura pas lieu, et l'entrée de l'atrazine dans le chloroplaste entraînera l'apparition d'effets toxiques, responsables de la mort de la plante (figure 7).

II. Métabolisme de l'atrazine dans les plantes

On l'a vu, l'atrazine pénètre dans la plante par un simple phénomène de diffusion passive. Qu'advient-il du pesticide une fois sur place ?

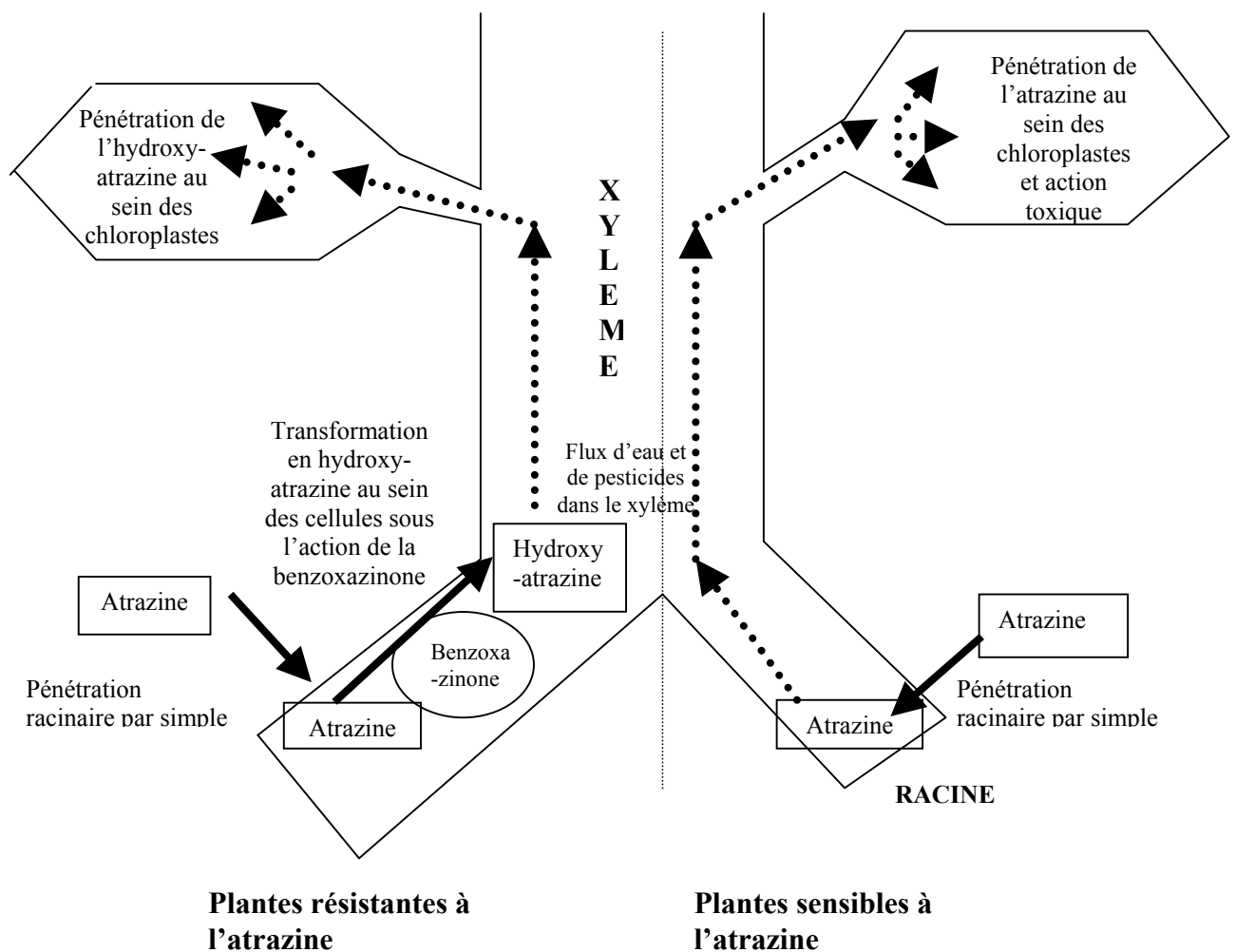


FIGURE 7 : Pénétration de l'atrazine au sein des plantes

De nombreuses études se sont intéressées au sujet. Il semble que le métabolisme de l'atrazine soit très complexe dans la plante, mettant en jeu entre 15 et 20 composés différents. Voyons quelles en sont les grandes voies.

La première consiste en une déshalogénéation en 2 (52, figure 7). Il semble que cette voie soit de première importance chez les plantes résistantes comme le maïs qui contiennent de la benzoxazinone (2,4 dihydroxy-7-méthoxy-1,4-benzoxazin-3-one). Cette molécule est présente dans le système racinaire de la plante (24).

Une seconde voie fait appel à une N-désalkylation en 4 et/ou 6 (21), et semble être une réaction générique de dégradation de l'atrazine chez les plantes supérieures.

Une troisième voie entraîne, elle, la formation d'un conjugué avec le glutathion (ou le γ -glutamylcystéine). Cette voie prédomine chez les plantes résistantes comme le sorgho, mais aussi le maïs lorsque l'atrazine est absorbée par les feuilles (utilisation en post levée) (51).

Dans toutes les espèces résistantes, on a en effet pu isoler une glutathion-S-transférase, enzyme catalysant la formation du glutathion conjugué de l'atrazine (51).

Chez le maïs, lorsque l'absorption est racinaire, les trois voies semblent jouer des rôles importants.

A. Déshalogénéation et formation d'hydroxy-atrazine

1. déshalogénéation

L'atrazine, nous l'avons vu, est, chez certaines plantes résistantes, déshalogénée lors de sa pénétration par le système racinaire. Une étude *in-vitro* montre que la benzoxazinone, une enzyme racinaire (figure 8), est capable de dégrader rapidement l'atrazine en hydroxyatrazine (91 % d'une solution à 6 μ M) en 24 h à une température de 25 °C (70). La réaction est température et pH dépendante (70).

L'hydroxy-atrazine ainsi formée est ensuite métabolisée.

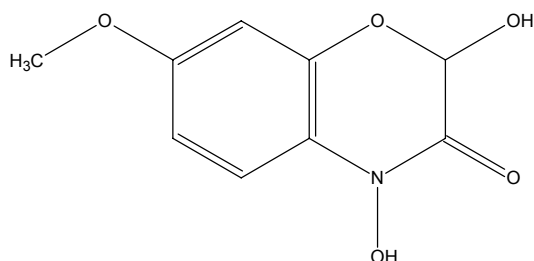


FIGURE 8 : Benzoxazinone

2. Métabolisme de l'hydroxy-atrazine

Une étude de 1973 (86), vise à déterminer les résidus isolés sur des plants de maïs de 15 semaines traités avec de l'hydroxy-atrazine : il s'agit d'une étude en serre, dans laquelle on traite des plants de maïs en pré-émergence à la dose de 3,5 kg d'atrazine par hectare. On recueille les plants à 15 semaines. L'hydroxy-atrazine est marquée sur son cycle.

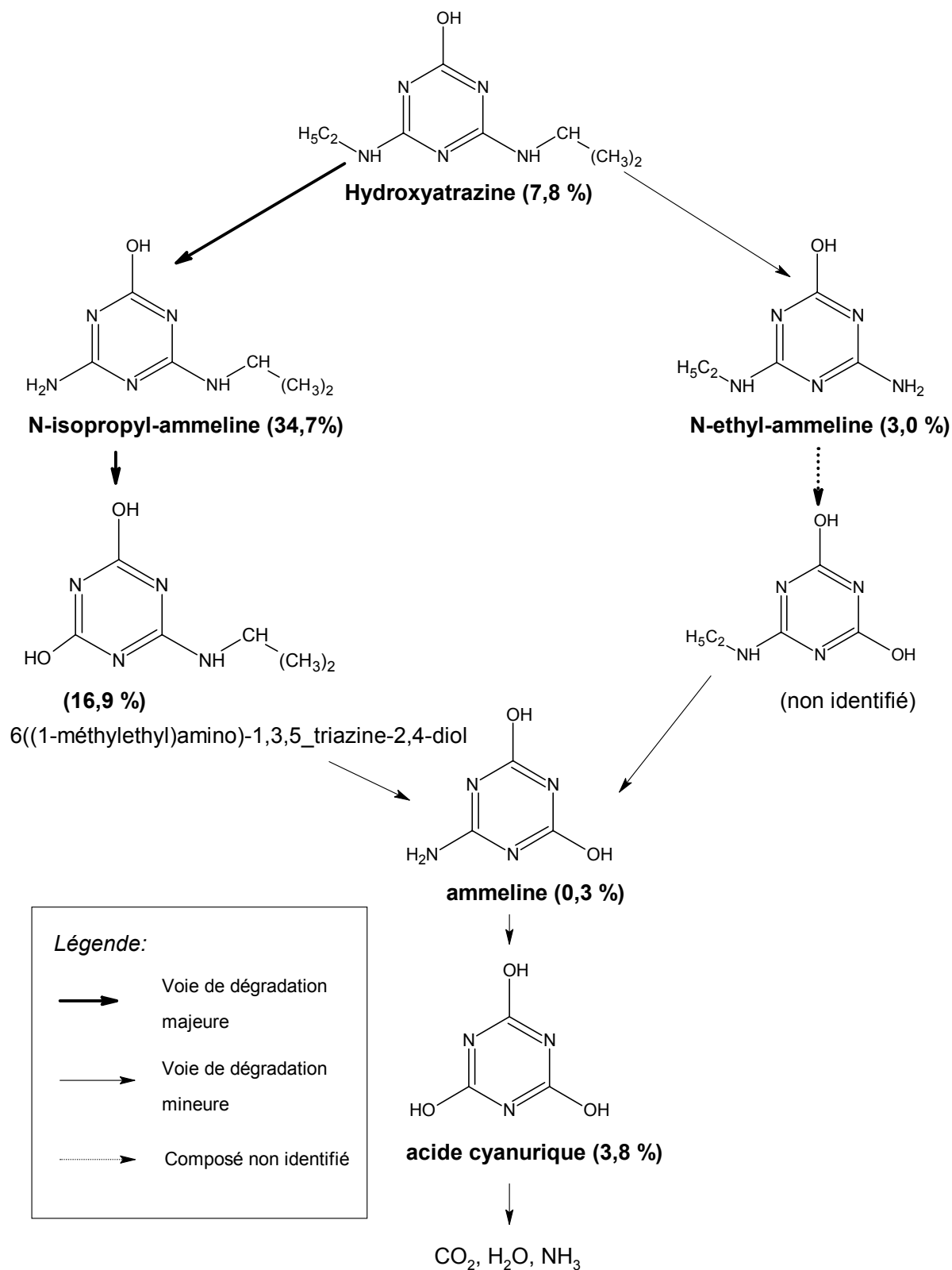


FIGURE 9 : Métabolisme de l'hydroxy-atrazine (86).

Les résultats de ces travaux montrent qu'à 15 semaines, presque 35 % de la radioactivité est non extractible, contre 64 % de résidus hydrosolubles.

Trois composés principaux sont isolés (figure 9) :

Le 6[(1-méthyléthyl)amino]-1,3,5-triazine-2,4-diol

Le N-isopropyl-amméline

Et l'hydroxy-atrazine.

Un quatrième composé, comptant pour 3% de la radioactivité est identifié comme étant le N-éthylamméline

Après 15 semaines, l'hydroxy-atrazine ne représente donc plus que 7,8 % de la radioactivité initiale.

A partir de ces résultats, il est possible de dresser un schéma catabolique de l'hydroxy-atrazine se composant de deux voies (figure 9), toutes deux aboutissant à la formation de dioxyde de carbone, d'eau et d'ammoniac. La voie principale passe par la formation de N-isopropyl-amméline pour aboutir à l'amméline puis à l'acide cyanurique. Une seconde voie, très minoritaire, entraîne la formation de N-éthyl-amméline.

Les dérivés hydroxylés de l'atrazine sont inactifs chez les plantes ; ce phénomène de déshalogénéation est donc un moyen de protection des plantes, en inhibant le pouvoir toxique de l'herbicide.

B. Désalkylation de l'atrazine

C'est une voie mineure de dégradation chez les plantes résistantes. Les produits mono-désalkylés issus de ce catabolisme restent toxiques vis-à-vis de la plante sensible (84).

Afin de déterminer les étapes de cette voie, on utilise des plants de sorgho que l'on met en contact durant 5 jours avec des solutions d'atrazine marquée sur différents atomes :

soit uniformément sur la chaîne carbonée (^{14}C),

soit sur le chlore (^{36}Cl),

soit avec une solution de 2-chloro-4-éthylamino-s-triazine (déisopropyl-atrazine) marquée sur la chaîne éthyle.

Les résultats de ces expériences permettent essentiellement d'isoler des composés mono alkylés, d'atrazine inchangée ainsi que la 2-chloro-4,6-diamino-atrazine. La présence de chlore marqué sur ces molécules montre qu'elles ne subissent pas de déchloration.

Il semble donc que les N-désalkylations de l'atrazine s'effectuent initialement sur l'une ou l'autre chaîne pour finalement aboutir au 2-chloro-4,6-diamino-s-triazine (figure 10) (84, 21).

Afin de prouver l'innocuité de ce composé final, on plonge des chloroplastes de pois dans une solution à $1 \times 10^{-4}\text{M}$ de 2-chloro-4,6-diamino-s-triazines. Aucune modification de leur activité n'est noté à cette concentration, alors qu'une solution à $2.0 \times 10^{-6}\text{M}$ d'atrazine ou à $4.6 \times 10^{-5}\text{M}$ d'un produit mono-désalkylé suffit à inhiber l'activité de ces chloroplastes.

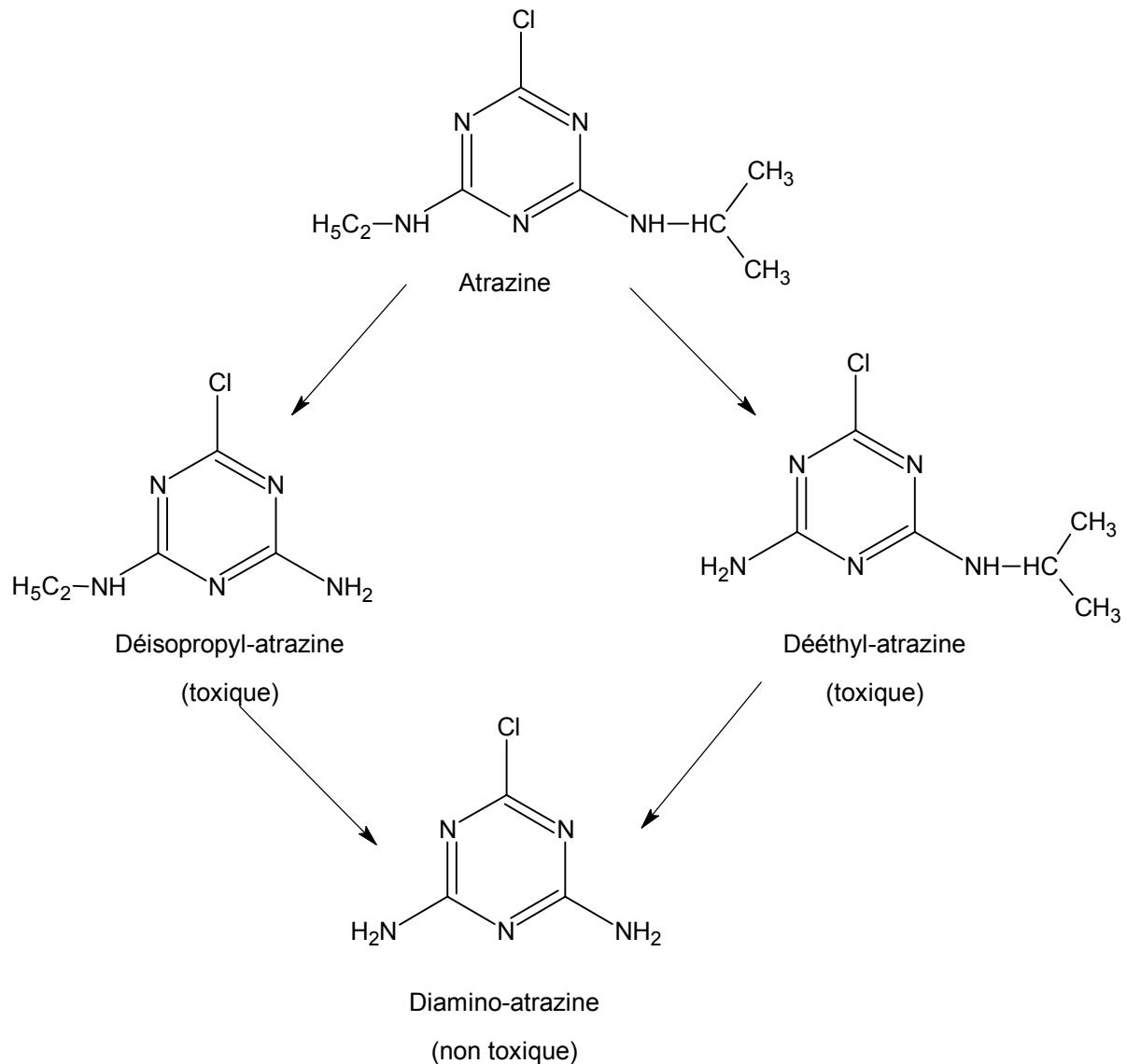


FIGURE 10: Schéma métabolique des désalkylations de l'atrazine chez le sorgho et toxicité pour les chloroplastes de pois (84).

C. Conjugaison de l'atrazine

1. Mise en évidence

Il s'agit d'un processus très rapide, voie principale de détoxification pour le sorgho. La conjugaison est catalysée grâce à une glutathion-S-transférase, enzyme qui n'a jamais été détectée chez les plantes sensibles à l'atrazine (21).

Ce schéma d'élimination n'intervient, pour le maïs, que sur des plants très immatures, et ne contribue pas de façon majeure à la présence des résidus dans les pieds arrivés à maturité (52).

Afin d'en démontrer la rapidité, on met en contact durant 6 heures des plants de maïs avec une solution titrant $1.5 \times 10^{-5} \text{M}$ d'atrazine marquée. On retrouve 66% de la radioactivité sous forme de dérivés hydrosolubles (considérés comme non toxiques) en 6h (51). Une chromatographie sur couche mince montre que la fraction aqueuse de tous les échantillons

contient un élément principal correspondant à un glutathion conjugué. La structure générale de ce composé est exposée figure 11.

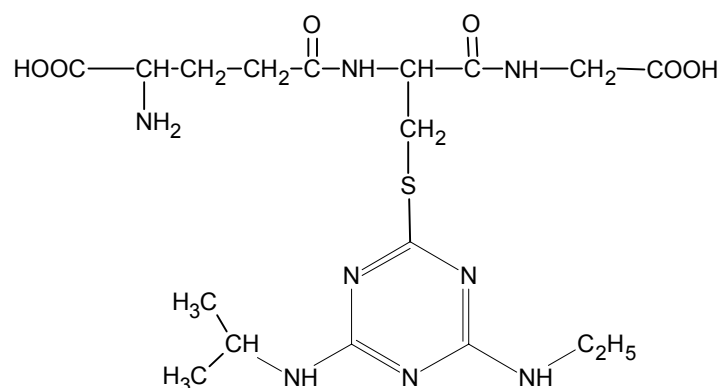


FIGURE 11 : Glutathion-conjugué non toxique de l'atrazine (51).

2. Catabolisme du Glutathion-conjugué

La formation des conjugués n'est qu'une première étape dans le catabolisme de l'atrazine chez les plantes résistantes (51). Voyons quel est le devenir de ces produits (on se réfèrera à la figure 12 pour la structure des composés et au tableau 12 quant à leur nom et leur toxicité éventuelle).

Pour cela, on cultive des pousses de sorgho, que l'on met en contact durant 2 jours avec une solution d'atrazine marquée. On récolte ensuite les pousses tous les 5 jours (52).

La forte proportion de radioactivité (93%) retrouvée dans les pousses de plants de sorgho de 5 jours comparée aux 7% retrouvés dans les racines montre que ces dernières ne jouent pas un rôle majeur dans la production de produits terminaux du métabolisme de l'atrazine chez le sorgho (52).

L'étude montre d'autre part l'existence de composés transitoires (figure 12 :III, IV, V et VII) alors que d'autres sont des produits terminaux de la dégradation (VIII).

Les auteurs proposent alors un premier schéma métabolique des conjugués :

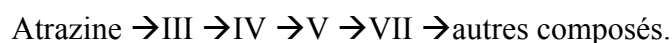


TABLEAU 12 : Dénomination et toxicité des métabolites issus de la conjugaison de l'atrazine.

Désignation	Dénomination	Toxicité (O/N)
I	Déséthylatrazine	O
II	Déiisopropyl-atrazine	O
III	Glutation-conjugué de l'atrazine	N
IV	γ -glutamylcystéine-conjugué de l'atrazine	N
V	S-cystéine-conjugué de l'atrazine	N
VI	N-cystéine-conjugué de l'atrazine	N
VII	N-(4-éthylamino-6-isopropylamino-s-triazinyl-2)-lanthionine	N
VIII	N-isopropyl-ammeline	N
IX	Glutathion-conjugué de la déséthylatrazine	N
X	γ -glutamylcystéine-conjugué de la déséthylatrazine	N
XI	Diamino-atrazine	N
XII	Ammeline	N

D'autres dérivés (VIII et XII) apparaissent beaucoup plus tardivement. La lente augmentation de leur concentration laisse à penser qu'il s'agit de produit terminaux. Ces métabolites ont été validés comme étant la 2-hydroxy-4-amino-6-isopropylamino-s-triazine et l'ammeline respectivement.

Le composé VII évolue ensuite vers un produit dimérisé, un disulfure symétrique, thermodynamiquement stable (84).

Il faut également noter que le composé I, précurseur attendu du composé VIII peut également donner naissance à un glutathion-conjugué ; cette voie reste malgré tout mineure (51).

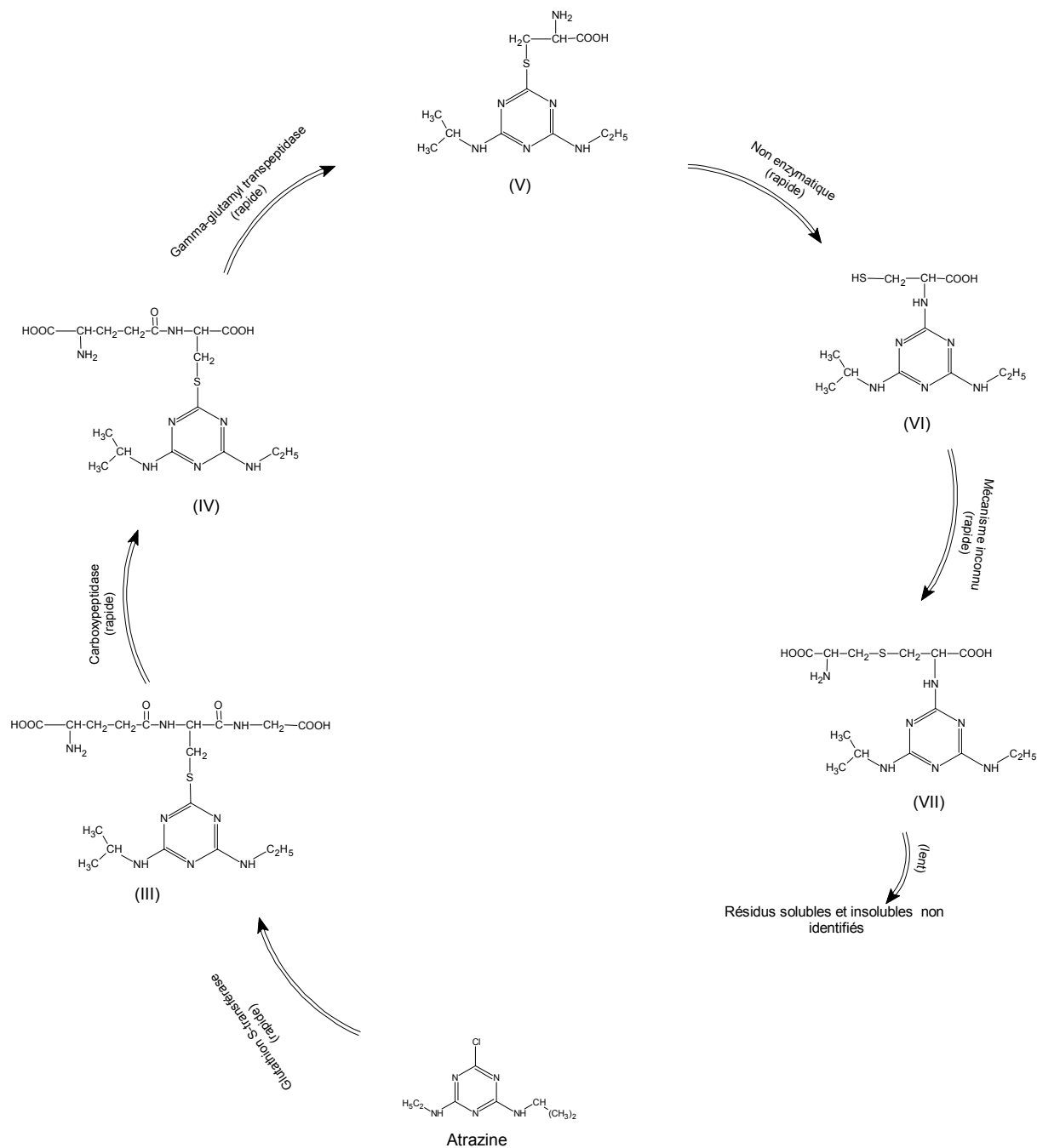


FIGURE 12 : Métabolisme du glutathion conjugué de l'atrazine chez le maïs et le Sorgho (d'après 52).

D. Résidus

1. LMR

La mise sur le marché de produits phytosanitaires est soumise à une évaluation des conditions d'emploi tant sur le plan phytosanitaire que sur le plan de la santé humaine.

Des limites maximales de résidus ont ainsi été officiellement posées pour l'atrazine (tableau 13).

TABLEAU 13 : LMR officielles de l'atrazine¹

Culture	LMR (ppm)	Date de mise à exécution
Fruits	0.1	JO du 22/09/1992
Graines oléagineuses	0.1	JO du 17/07/1994
Houblon	0.1	JO du 17/07/1994
Légumes	0.1	JO du 22/09/1992
Maïs (grains)	0.05	JO du 17/07/1994
Maïs doux	0.1	COMTOX 15/11/95
Pommes de terre	0.1	JO du 17/07/1994
Thé	0.1	JO du 17/07/1994

D'autre part une DJA de 0.04000 mg/kg/j a été proposée le 16/05/2001

2. Résultats de terrain

La mesure des teneurs en pesticides des aliments tels que le maïs ensilage permet de déterminer l'apport quotidien aux animaux de production et de là, d'évaluer l'exposition du consommateur.

Des plants de maïs traités en pré-émergence à 3,4 kg/ha d'atrazine marquée montrent à maturité des valeurs de radioactivité de 2.6 ppm pour les tiges et de 0.05 ppm pour les grains. Il s'agit là de la radioactivité totale (21). Une étude similaire des mêmes auteurs sur des plants de sorgho cette fois indique que la totalité des résidus est de 1,2 ppm pour les tiges et 0.02 ppm pour les grains. (21) Ces résultats prouvent qu'à maturité, les plans contiennent de très faibles quantités de résidus marqués. Les composés sont essentiellement des résidus hydrosolubles, signant par là un métabolisme intense de l'atrazine. Ces produits représentent en effet entre 50 et 75 % de la radioactivité totale (tableaux 14 A et B).

¹ Réf : Agritox (<http://www.inra.fr/agritox/fiches/56novartis.html>)

TABLEAU 14 A : Distribution des résidus dans le produit de récolte de sorgho traité en pré-émergence à 3,4 kg/ha de ^{14}C -atrazine (21).

FRACTION	Tige	Grain
PPM	1,2 ppm	0,02 ppm
REPARTITION	Pourcentage de ^{14}C -atrazine	
Extractif organique	2,0 %	1,7 %
Extractif aqueux	73,0 %	49,7 %
Non-extractible	25,0 %	48,6 %

Les teneurs en fractions organiques sont généralement inférieures dans les grains par rapport aux tiges des plants arrivés à maturité. Lorsque cela a été possible, des études visant à analyser la composition de ce mélange ont été effectuées. Les teneurs en chloro-triazines, y compris l'atrazine se sont toujours montrées inférieures aux limites de détection. Seuls les plants de sorgho de 5 semaines ont montré un taux important d'atrazine, diminuant rapidement (tableau 15).

TABLEAU 14 B : Distribution des résidus dans le produit de récolte de maïs traité en pré-émergence à 3,4 kg/ha de ^{14}C -atrazine (21).

FRACTION	Tige	Grain
PPM	2,6 ppm	0,05 ppm
REPARTITION	Pourcentage de ^{14}C -atrazine	
Extractif organique	4,8 %	0,1 %
Extractif aqueux	60,2 %	60,4 %
Non-extractible	32,7 %	37,5 %

TABLEAU 15 : Caractérisation des métabolites dans les fractions aqueuses et organique de tiges de sorgho traité à 3,4 kg/ha d'atrazine (21)

Fraction analysée	Tiges de 5 semaines		Tiges de 19 semaines	
	PPM	% du total	PPM	% du total
Atrazine	0.1	16.7	0.05	4
Déséthylatrazine	0.05	8.0	0.05	4.0
Déisopropyl-atrazine	-	-	-	-
Diamino-atrazine	-	-	-	-
Hydroxy-atrazine	0.05	8.0	0.2	16.7
N-isopropyl-amméline	0.1	16.7	0.1	8.3
N-éthyl-amméline				

Ces résultats indiquent que seules de faibles quantités d'atrazine ou de chloro-triazine sont détectables dans les récoltes, surtout dans les grains et que les hydroxy-triazines représentent la majeure partie des métabolites extractibles à la fois dans les plants jeunes et mûrs de maïs élevé en serre (tableau 16). Les essais d'identification des résidus sur du maïs traité en champs n'ont pas été possible en raison des faibles quantités (0,1 ppm ou moins) retrouvées dans les grains.

L'hydrolyse acide, basique et enzymatique de la fraction non extractible des résidus présents dans les grains a permis d'isoler de l'acide cyanurique et de l'ammélide. On estime que ces produits sont issus d'une hydrolyse d'hydroxy-triazines, qui représenteraient donc la majeure partie des résidus non extractibles.

TABLEAU 16 : Distribution des métabolites de la phase aqueuse² de plants de maïs traités au ¹⁴C-atrazine en serre (21)

Structure proposée	Tiges (5,29 PPM)		Grain (0,30 PPM)	
	%	PPM	%	PPM
--	--	--	--	--
Glucose-conjugué d'un hydroxy-triazine	5,2	0,28	10,6	0,03
6-[(1-Méthyléthyl)amino]-1,3,5-triazine-2,4-diol	5,6	0,30	3,4	0,01
N-éthyl-ammélide	1,1	0,06	10,2	0,03
--	1,9	0,10	2,3	0,007
Glutathion-conjugué	--	--	--	--
Cystéine-conjugué	3,4	0,18	4,2	0,01
--	1,6	0,07	2,1	0,006
--	--	--	--	--
amméline, CGA-62373	--	--	--	--
N-éthyl-amméline	6,4	0,34	2,5	0,008
N-isopropyl-amméline	32,7	1,73	9,1	0,03
--	--	--	--	--
--	5,2	0,28	--	--
Hydroxy-atrazine	1,9	0,10	0,9	0,003
Dérivés hydrosolubles caractérisés	56,3	--	40,9	--
Dérivés hydrosolubles (% de la radioactivité totale)	70,2	--	46,9	--

Roy (74) met régulièrement en évidence l'atrazine à des concentrations comprises entre 3 et 7 ppb sur un ensilage de maïs traité à 1 kg/ha.

²La fraction organique ne représentant que 0,5% et 6,8% des résidus dans les tiges et grains respectivement n'a pas pu être analysée.

Les valeurs sont supérieures pour l'ensilage d'herbe cultivé en dérobée après le maïs : entre 11 et 24 ppb. (74)

L'absence de mesures (cf. supra) sur les tiges de maïs mûrs (constituant majeur de l'ensilage) peut être une explication à ces différences : les tiges de sorgho sont nettement plus riches en atrazine.

Des prélèvements effectués ponctuellement durant 8 années dans des exploitations tchèques avancent des teneurs le plus souvent supérieures à 0,020 ppm (59).

Dans les conditions d'utilisation commerciales, les résidus d'atrazine retrouvés dans les plants de maïs au stade ensilage sont malgré tout généralement retrouvés à des teneurs inférieures à 0,02 mg/kg (62).

E. Schéma métabolique final et implications toxicologiques

L'atrazine subit dans les plantes trois voies métaboliques, d'importance variable selon l'espèce : déshalogénéation et formation d'hydroxyatrazine au sein du système racinaire des plantes résistantes ; conjugaison au glutathion ; et, de manière plus anecdotique, désalkylation sur l'une ou l'autre chaîne (figure 13).

Le métabolite principal isolé chez les plantes résistantes (maïs, sorgho) est l'hydroxy-atrazine, ou un de ses produits d'oxydation. Pour les plantes sensibles, la seule voie de détoxification est la voie des désalkylations, aboutissant à la formation de diamino-atrazine.

L'étude des résidus présents au sein des matières végétales permet d'établir un schéma d'exposition au pesticide.

Des quantités résiduelles non négligeables d'atrazine, de chloro-triazines ou de métabolites peuvent persister dans les tiges. Ces résidus représentent tous une contamination potentielle des animaux de production et/ou du consommateur final.

Ainsi, sur la base de ses travaux, Roy (74) considère que l'apport journalier d'atrazine aux animaux par l'ensilage de maïs représente entre 0,09 et 0,21 mg/jour/animal et entre 0,36 et 0,78 mg/jour/animal pour l'ensilage d'herbe. Si l'on ajoute à cela l'apport issu de l'eau, Roy propose une contamination de 1,6 mg/animal/jour d'atrazine, soit 2,7 µg/kg PV/jour.

Ces valeurs restent largement inférieures aux doses minimales responsables de troubles chez les rongeurs : 100µg/kg PV pour les effets sur le thymus, 2500µg/kg PV pour les effets sur la thyroïde et 5000µg/kg PV pour les effets sur la reproduction (17). Ces doses sont d'ailleurs inférieures à la DJA proposée chez l'homme de 4 µg/kg PC/jour. Les risques pour les animaux semblent donc peu importants.

Toutefois, le danger associé à une exposition aux résidus, ainsi que leur toxicité éventuelle est encore aujourd'hui très peu étudié.

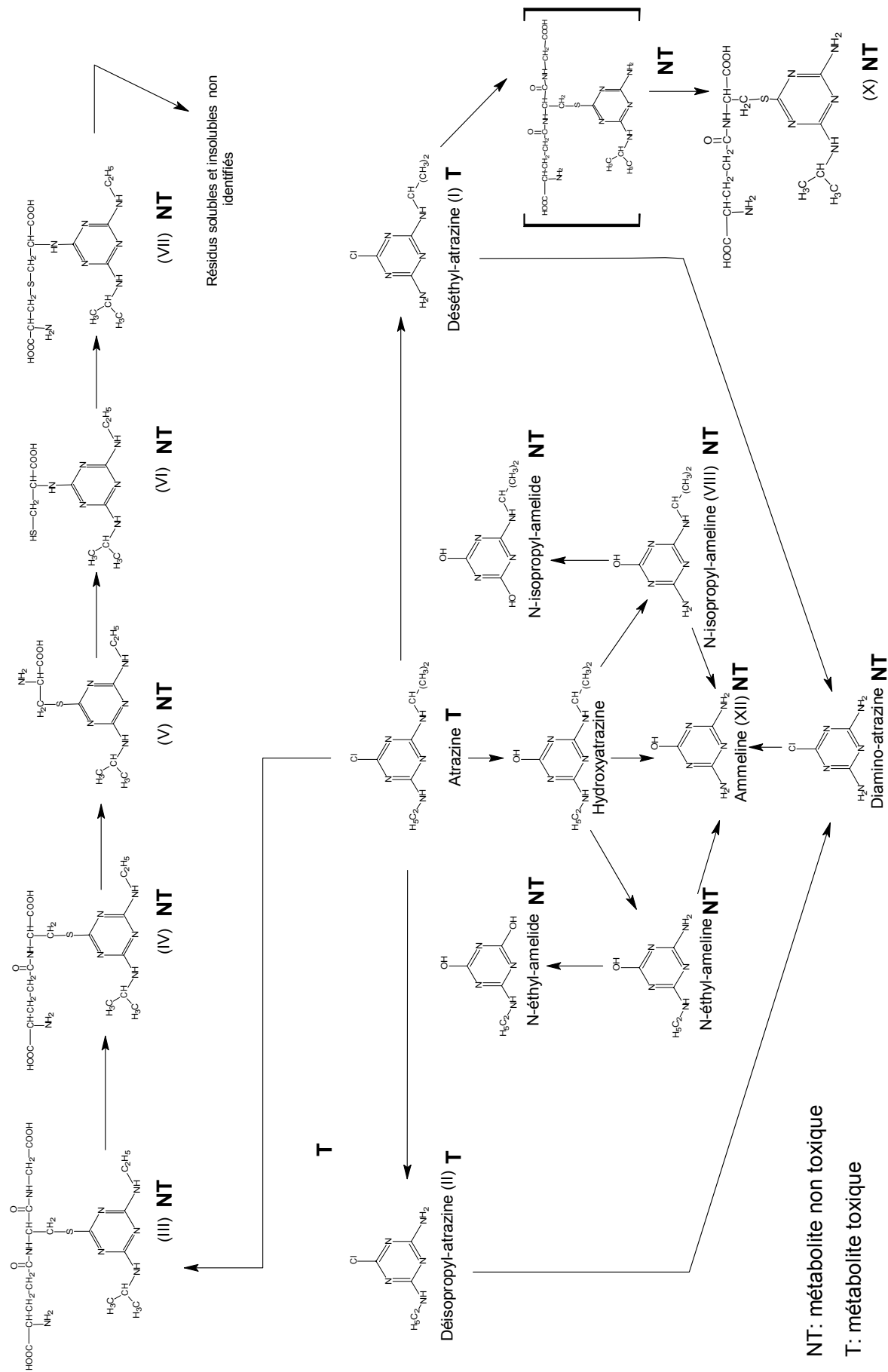


FIGURE 13 : Schéma métabolique global de l'atrazine au sein des plantes (21)

CONCLUSION

Nous l'avons vu, l'atrazine pénètre au sein des plantes par un phénomène de simple diffusion à travers les membranes. Son devenir diffère ensuite d'une plante à l'autre.

Chez les plantes résistantes comme le maïs, l'absorption racinaire donne lieu à une hydrolyse sur site grâce à la benzoxazinone. L'hydroxy-atrazine formée subit ensuite une première désalkylation sur l'une ou l'autre des deux chaînes, puis une seconde, pour finalement aboutir à l'acide cyanurique, lui-même métabolisé en dioxyde de carbone, eau et ammoniac.

Dans d'autres plantes résistantes comme le sorgho, ou le maïs lors d'un traitement foliaire, une seconde voie de détoxification, plus rapide car enzymatique, joue un rôle important. Il s'agit de la formation d'un glutathion-conjugué. Cette voie n'est cependant de première importance que pour des plants très jeunes. Ce premier métabolite aboutit à un composé cystéine-conjugué, qui sera oxydé puis facilement converti en hydroxy-triazine. Les teneurs en hydroxy-triazine augmentent donc avec la maturité des pousses.

La dernière voie fait appel à de simples désalkylations, et aboutit au DACT (2-chloro-4,6-diamino-s-triazine). Il est à noter que chez les plantes sensibles à l'herbicide, cette voie est la voie quasi unique d'élimination du xénobionte.

On considère qu'un traitement de 1000 g/ha d'atrazine sur un sol relativement perméable laisse environ 150 g/ha d'atrazine disponible par an (96). Si ces valeurs peuvent engendrer des dommages aux cultures ultérieures (30), elles sont aussi à l'origine d'une contamination des plants par l'atrazine et par les produits de son métabolisme.

Atrazine et résidus absorbés seront autant d'intrants au sein de la filière animale.

CONCLUSION GENERALE

Au terme de notre étude, le devenir de l'atrazine dans l'environnement peut être ainsi résumé (figure 14).

Après son épandage, l'herbicide subit une première perte par volatilisation, de l'ordre de 2% de la dose appliquée.

Dans le sol, sous l'effet à la fois des conditions chimiques et biologiques, le xénobiotique est dégradé par hydrolyse ou désalkylation avant de subir une minéralisation qui aboutira à sa disparition du biotope. Ce phénomène, incomplet, laisse pour les années suivantes des résidus capables de causer des lésions aux plants futurs.

Une part, de l'ordre de 50 g/ha pour une dose appliquée d'approximativement 1000 g/ha d'herbicide, se retrouve au sein de la plante. Là encore, des biotransformations inactivent le produit en composés hydroxylés non toxiques aboutissant à son élimination sous forme minérale (CO₂ ou NH₃) ou résiduelle non extractible au sein de pectines, forme d'élimination des déchets chez les plantes.

La partie lessivée est elle aussi soumise à l'action de micro-organismes qui vont assurer sa dégradation, toujours sous forme hydroxylée ou désalkylée.

Les risques majeurs de contamination proviennent essentiellement de la part d'herbicide qui, par percolation, va rejoindre les nappes phréatiques. En effet, cette fraction ne subit quasiment aucune dégradation, et sera donc source potentielle de contamination des eaux potables. Seul un traitement en station permettra d'éliminer le xénobiotique.

Dans l'optique de notre travail visant à déterminer dans quelles proportions l'atrazine est un intrant au sein de la filière animale, et sur la base des travaux de Roy (74), il convient de préciser que la consommation globale maximale estimée en atrazine d'un bovin laitier est d'environ 1,66 mg/animal/jour.

Toujours sur la base de ces travaux, le flux estimé de 1 kg d'atrazine/ha se retrouvant dans la production laitière serait de 8 mg d'atrazine.

L'utilisation abusive et anarchique qui a été faite de l'atrazine durant les vingt années qui ont suivi sa découverte ont entraîné une contamination massive et permanente des eaux souterraines, et dans certains cas, des eaux fluviales. Un emploi raisonné aurait sans aucun doute évité ces conséquences écologiques fâcheuses.

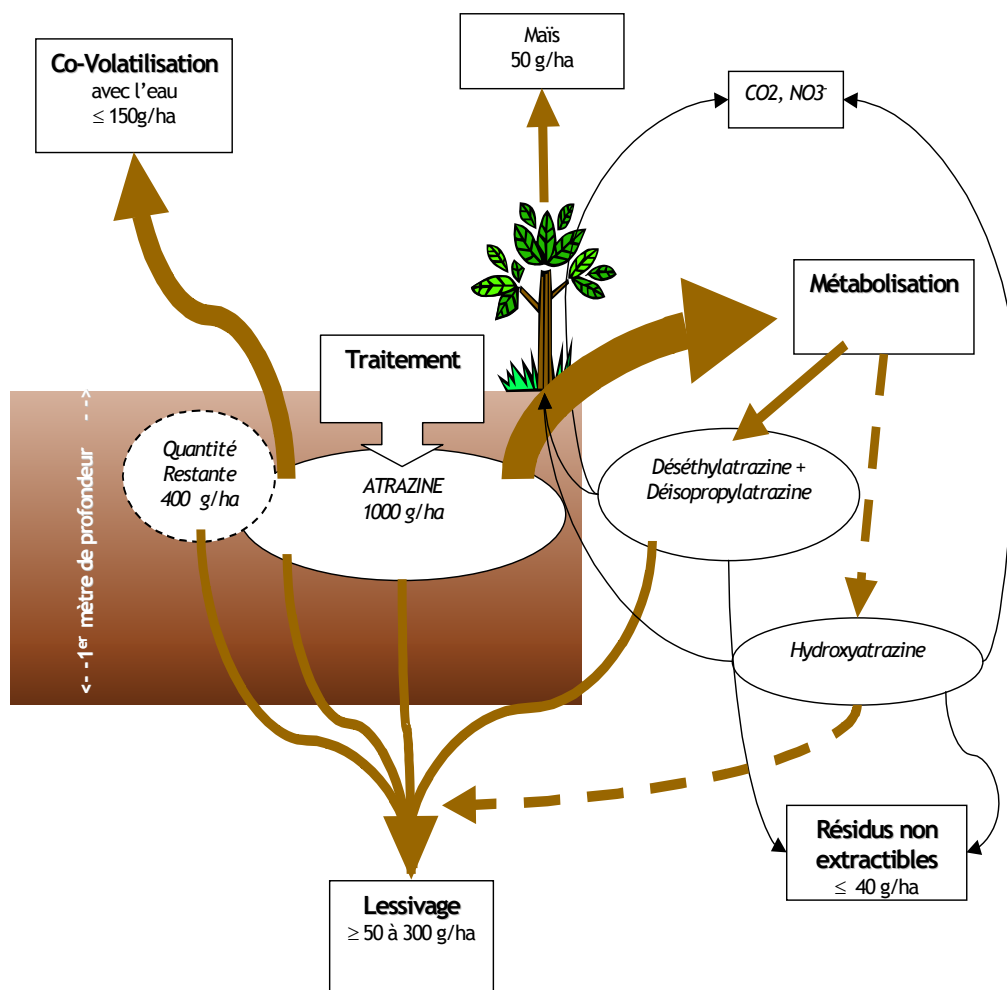


FIGURE 14 : Devenir de l'atrazine dans l'environnement (95)

1. AGENCE DE L'EAU ADOUR-GARONNE .- *Contamination des eaux brutes destinées à la consommation humaine par les Micropolluants Organiques dans le Bassin Adour-Garonne.*- 1990, 14p.
2. ARMSTRONG D., CHESTERS G., HARRIS R. .- Atrazine hydrolysis in soil.- *Soil. Sci. Soc. Amer. Proc.*, 1967, **31**, 61-66.
3. BACCI E., RENZONI A., GAGGI C., CALAMARI D., FRANCHI A., VIGHI M., SEVERI A. .- Models, field studies, laboratory experiments : an integrated approach to evaluate the environmental fate of atrazine (s-triazine herbicide).- *Agriculture, ecosystems and environment*, 1989, **27**, 513-522.
4. BARRUSIO E., BAER U, CALVET R. .- Dissolved organic matter and adsorption-desorption of dimefuron, atrazine and carbetamide by soils.- *J. Environ. Qual.*, 1992, **21**, 359-367.
5. BEHKI R., KHAN S. .- Degradation of atrazine by pseudomonas : N-dealkylation and dehalogenation of atrazine and its metabolites.- *J. Agri. Food Chem.*, 1986, **34**, 746-749.
6. BERTIN G. .- *L'immobilisation de l'atrazine par la matière organique des sols, une approche modélisée en conditions naturelles et au laboratoire.*-[110 p.]. Thèse : Doct : sciences agronomiques : Lorraine : I.N.P. : 1994.
7. BLUMHORST M.R., WEBER J.B. .- Effect of soil pH on the relative mobility of cyanazine in four soils.- *Proc.- South Weed Sci. Soc.*, 1989, **40**, 386-390
8. BOURGOUIN B., KONLEIN C., SAFONT S. .- *Pratiques phytosanitaires agricoles et qualité des eaux de surface sur le bassin Adour-Garonne.*- Services régionaux de la protection des végétaux Midi-Pyrénées, Aquitaine, Poitou-Charentes, 1992, 17p..
9. BOURGOUIN B., KONLEIN C. .- *Pratiques phytosanitaires et qualité des eaux d'un bassin versant céréalier du Gers. Synthèse de trois années d'étude (1991-1993).*- Services régionaux de la protection des végétaux Midi-Pyrénées, Aquitaine, Poitou-Charentes, 1993, 29p..
10. BOURGOUIN B., KONLEIN C. .- *Qualité des eaux d'un bassin versant céréalier. Campagne 1993-1994.*- Services régionaux de la protection des végétaux Midi-Pyrénées, Aquitaine, Poitou-Charentes, 1994, 20p..
11. BROCKWAY D., SMITH P., STANCIL F. .- Fate and effects of atrazine in small aquatic microcosms.- *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1984, **32**, 345-353.
12. BUFFAUT P.- Produits phytosanitaires: teneurs actuelles des eaux en France
In : Colloque Phyt'eau - Eau - Produits phytosanitaires - Usages agricoles et connexes, Versailles, 21-22 octobre 1992.
13. BURKHARD N, GUTH J. .- Chemical hydrolysis of 2-chloro-4,6-bis(alkylamino)-1,3,5-triazine herbicides and their breakdown in soil under the influence of adsorption.- *Pestic. Sci.*, 1981, **12**, 45-52.

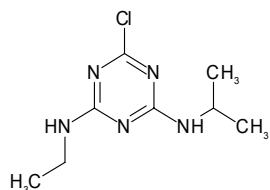
14. BURNSIDE O.C., FENSTER C.R., WICKS G.A. .- Dissipation and leaching of monuron, simazine and atrazine in Nebraska soils.- *Weeds*, 1963, **11**, 209-213.
15. BUSER H. .- Atrazine and other s-triazine herbicides in lakes and in rain in Switzerland.- *Environ. Sci. Technol.*, 1990, **24**, 7, 1049-1058.
16. BUSHWAY & AL. .- Atrazine, alachlor and carbofuran contamination of well water in central Maine.- *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1992, **49**, 1-9.
17. CABRE O. : - *Toxicologie de l'atrazine : synthèse bibliographique*. [107 p.]
Thèse : Méd. Vét. : Toulouse : 1996.
18. CAPRIEL P., HAISCH A., KHAN S. .- Distribution and nature of bound (non extractable) residues of atrazine in a mineral soil nine years after application.- *J. Agri. Food Chem.*, 1985, **33**, 367-369.
19. CHUNG K., RO K., ROY D. .- Atrazine biotransformation in wetland sediment under different nutrient conditions. I : Anaerobic.- *J. Environ. Sci. Health*, 1995, **A30**, 1, 109-120.
20. CHUNG K., RO K., ROY D. .- Atrazine biotransformation in wetland sediment under different nutrient conditions. II : Aerobic.- *J. Environ. Sci. Health*, 1995, **A30**, 1, 121-131.
21. CIBA GEIGY STUDY.- Metabolism of atrazine in plants. *ABR-89060 p.6-37*
22. CLAY S., KOSKINEN W. .- Characterization of alachlor and atrazine desorption from soils.- *Weed Sci.* 1990, **38**, 74-80.
23. COOK A., HUTTER R. .- s-triazines as nitrogen sources for bacteria.- *J. Agri. Food Chem.*, 1981, **29**, 1135-1143.
24. DARMSTADT G., BALKE N., PRICE T. .- Triazine absorption by excised corn root tissue and isolated corn roots protoplasts.- *Pesticide biochemistry and physiology*, 1984, **21**, 10-21.
25. DEVINE M., VANDEN BORN W. .- Absorption and transport in plants.- IN : GROVER R., CESSNA A.- *Environmental chemistry of herbicides*.- Boston : CRC Press.- Volume II, chapitre 3, 120-135.
26. DUNINGAN E, Mc INTOSH T. .- Atrazine soil organic matter interactions.- *Weed Sci.* 1971, **19**, 279-282
27. DOUSSET S. .- *Evaluation des potentialités de lessivage de la therbuthylazine et de l'atrazine dans trois sols de la région Centre*.- 161 p.
Thèse : Doct. : sciences agronomiques : Lorraine, I.N.P. : 1994.
28. Drinking Water pesticides.- OMS Copenhagen, section environnement. Atrazine, 43-67.
29. EDWARDS W.M., SHIPITALO M.J., DICK W.A., OWENS L.B. .- Rainfall intensity affects transport of water and chemicals through macropores in no-till soil.- *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1992, **56**, 52-58.

- 46.KHAN S. .- Kinetics of hydrolysis of atrazine in aqueous fulvic acid solution.- *Pestic. Sci.*, 1978, **9**, 33-43.
- 47.KHAN S., MARRIAGE P. .- Residues of atrazine and its metabolites in an orchard soil and their uptake by oat plants.- *J. Agri. Food Chem.*, 1977, **25**, 1408-1413.
- 48.KHAN S., SCHNITZER M. .- UV irradiation of atrazine in aqueous fulvic acid solution.- *J. Environ. Sci. Health*, 1978, **B13**, 3, 299-310.
- 49.KHAN S., MARRIAGE P., HAMILL A. .- Effects of atrazine treatment of a corn field using different application methods, times and additives on the persistence of residues in soil and their uptake by oat plants.- *J. Agri. Food Chem.*, 1981, **29**, 216-219.
- 50.KLAASSEN H., KADOUM A. .- Distribution and retention of atrazine and carbofuran in farm pond ecosystem.-*Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1979, **8**, 345-353.
- 51.LAMOUREUX G., STAFFORD L., SHIMABUKURO R. .- Conjugation of 2-chloro-4, 6 bis(alkylamino)-s-triazines in higher plants.- *J. Agri. Food Chem.*, 1972, **25**, 1004-1010.
- 52.LAMOUREUX G., STAFFORD L., SHIMABUKURO R., ZAYLSKIE R. .- Atrazine metabolism in sorghum : catabolism of the glutathion conjugate of atrazine.-*J. Agri. Food Chem.*, 1973, **21**, 1020-1030.
- 53.LARSON R., SCHLAUCH M., MARLEY K. .- Ferric ion promoted photodecomposition of triazines.- *J. Agri. Food Chem.*, 1991, **39**, 2057-2062.
- 54.LEAVITT R., KELLS J., BUNKELMANN J., HOLLINGWORTH R. .- Assessing atrazine persistence in soil following a severe drought.- *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1991, **46**, 22-29.
- 55.LECONTE F. .- *Etude des propriétés de transport des métabolites du phosethyl-AL et de l'atrazine chez les plantes supérieures en relation avec l'aptitude à la systémie de ces molécules.* [141 p.]
Thèse : Doct : physiologie végétale appliquée : Poitiers : 1989 : TS 27.2.295B. .
- 56.LIU L., CIBES-VIADE H., KOO F. .- Adsorption of atrazine and terbacil by soils.- *The journal of agriculture of the university of Puerto Rico*, 1971, LV, **4**, 451-460.
- 57.LUPI C., BUCCI A., PICCIONI A., ZAPPONI G. .- The environmental behavior of chemicals in soil : atrazine as an example.- *Ecotox and environ. Safety*, 1988, **16**, 133-142.
- 58.McCORMICK L., HILTBOLD A. .- Microbiological decomposition of atrazine and diuron in soil.- *Weeds*, 1966, **14**, 72-82
- 59.MORAVAP., BABICKA L. : The Occurrence of s-triazine herbicides in milk and feeds of different farms.- *Zivoc. Vyr.*, 1991, **36**, 345-351.
- 60.MUIR D., BAKER B. .- Detection of triazines herbicides and their degradation products in tile drain water under intensive corn (maize) production.- *J. Agri. Food Chem.*, 1976, **24**, 1, 122-125.

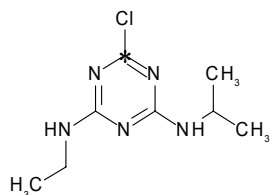
61. MUIR D., BAKER B. .- The disappearance and movement of three triazine herbicides and several of their degradation products in soil under field conditions.- *Weed Res.*, 1978, **18**, 111-120.
62. NATIONAL REGISTRATION AUTHORITY.- *The NRA review of atrazine.*- Vol. II.- Canberra, Australia: Nov. 1997, Section 6, 111-205.
63. NESKOVIC N., ELEZOVIC P., KARAN V., POLEKSIC V., BUDIMIR M. .- Acute and subacute toxicity of atrazine to carp.- *Ecotoxicity and environmental safety*, 1993, **25**, 173-182.
64. NORRIS R., FONG I. .- Localization of atrazine in corn, oat and kidney beans leaf cells.- *Weed science*, 1983, **31**, 664-671.
65. PAPE B., ZABIK M. .- Photochemistry of bioactive compounds ; solution phase of symmetrical triazines.-*J. Agri. Food .Chem.*, 1972, **20**, 2, 316-320.
66. PAWLACK J., KELLS J., BARRETT M., MEGGITT W. .- Effect of atrazine residues on soybean grown under three tillage systems and various herbicides.- *Weed technology*, 1987, **1**, 140-144.
67. PESTICIDE MANUAL, 9th EDITION. Edited by Charles R. Worthing and Raymond J. Hance. Published by the British Crop Protection Council, 1991, p 41.
68. PRICE T., BALKE N. .- Comparison of atrazine absorption by underground tissues of several plants species.- *Weed sci.*, 1983, **31**, 482-487.
69. PYLYPIW H., BUGBEE G., FRINK C. .- Uptake of pre-emergent herbicides by corn : distribution in plants and soil.- *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1993, **50**, 474-478.
70. RAVETON M., RAVANEL P., KAOUADJI M., BASTIDE J., TISSUT M. .- The chemical transformation of atrazine in corn seedlings.- *Pesticide biochemistry and physiology*, 1997, **58**, 199-208
71. RETJO M., SALTZMAN S., ACHER A., MUSZKAT L. .- Identification of sensitized photo-oxidation products of s-triazines herbicides in water.- *J. Agri. Food Chem*, 1983, **31**, 138-142.
72. RIVERA J., CAIXACH J., De TORRES M. .- Fate of atrazine and trifluralin from an industrial waste dumping at the Llobregat river. Presence in fish, raw and finished water.- *Inter. J. Environ. Anal. Chem.*, 1986, **24**, 183-191.
73. ROETH F.W., LAVY T.L., BURNSIDE O.C. .- Atrazine degradation in two soil profiles.- *Weed Sci.*, 1969, **17**, 202-205
74. ROY C.: -*Suivi d'un intrant dans la filière animale: l'atrazine, étude expérimentale.* [137p].
Thèse : Méd. Vét. : Toulouse : 1999, 99- TOU 3- 4036
75. SCALLA R. .- *Les herbicides, modes d'action et principes d'utilisation* .- Ed. INRA.

- 76.SHELATA S., EL-DIB M., ABOUWALY H. .- Effect of triazine compounds on freshwater algae.- *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1993, **50**, 369-376.
- 77.SCHIAVON M. .- *Contribution à l'étude du mouvement et de la dégradation de l'atrazine dans deux sols agricoles drainés. Interaction matière organique-pesticide.*- [193p.]. Thèse Doct. Etat : Univ Nancy : INPL. : 1980
- 78.SCHIAVON M., Studies of the leaching of atrazine, of its chlorinated derivatives and of hydroxy-atrazine from soils, using ^{14}C ring labeled compounds under outdoor conditions.- *Ecotoxicology and environmental safety*, 1988, **15**, 46-54.
- 79.SCHIAVON M., Studies of the movement and the formation of bound residues of atrazine, of its chlorinated derivatives and of hydroxy-atrazine from soils, using ^{14}C ring labeled compounds under outdoor conditions.- *Ecotoxicology and environmental safety*, 1988, **15**, 55-61.
- 80.SCHIAVON M., JACQUIN F. .- Etude de la présence d'atrazine dans les eaux de drainage.
In : C.R. Journ. Etudes Herbicides Columa, Versailles 13-14 décembre 1973, 35-43.
- 81.SCHIVAON M, SOULAS G. .- *Etude le la contamination des eaux de drainage et de la matière organique du sol par l'atrazine et ses dérivés de dégradation.* Ministère de l'environnement. Convention n°81398, 1983, 63p.
- 82.SCHOEN S., WINTERLIN W. .- The effects of various soil factors and amendments on the degradation of pesticides mixtures.- *J. Environ. Sci. Health*, 1987, **B22**, 3, 347-377.
- 83.SCHOTTLER S., EISENREICH S., CAPEL D. .- Atrazine, alachlor and cyanazine in a large agricultural river system.- *Environ. Sci. Technol.*, 1994, **28**, 1079-1089.
- 84.SCHIMABUKURO R., WALSH W., LAMOUREUX G., STAFFORD L. .- Atrazine metabolism in sorghum : chloroform-soluble intermediates in the N-dealkylation and the glutathion conjugation pathways.- *J. Agri. Food Chem.*, 1973, **21**, 6, 1031-1036.
- 85.SENESI N., TESTINI C. .- Physico-chemical investigations of interaction mechanisms between s-triazine herbicides and soil humic acids. *Geoderma*, 1982, **28**, 129-146.
- 86.SIMONEAUX B., CASSIDY J. .- Identification of two major metabolites isolated from 15 week old corn treated preemergence with $\Delta^{14}\text{-C-G-34048}$.- *Ciba Geigy corporation study, GAAC-73045*, 1973, 13p..
- 87.SIRONS G., FRANK R., SAWYER T. .- Residues of atrazine, cyanazine and their phytotoxic metabolites in a clay loam soil.- *J. Agri. Food Chem.*, 1973, **21**, 6, 1016-1020.
- 88.SKIPPER H.D., VOLK V.V. .- Biological and chemical degradation of atrazine in three Oregon soils.- *Weed Sci.*, 1972, **20(4)**, 344-347.
- 89.SMITH W.N., PRASHER S.O., KHAN S.U., BARTHAKUR N.N. .- Leaching of ^{14}C -labelled atrazine in long, intact soil columns.- *Transactions of the ASAE*, 1992, **35(4)**, 1213-1220.

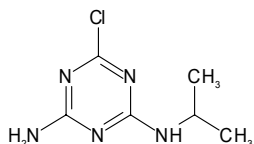
104. WILSON M., SAVAGE E., ADRIAN D., AARONSON M., KEEFE T., HAMAR D., MESSARI J. .- Groundwater transport of the herbicide atrazine, weld county, Colorado.- *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1987, **39**, 807-814.
105. WINKELMANN D.A., KLAINÉ S.J. .- Degradation and bound residue formation of four atrazine metabolites, deethylatrazine, deisopropylatrazine, dealkylatrazine and hydroxyatrazine in a western tennessee soil.- *Environ. Toxicol. Chem*, 1991, **10**, 347-354.
106. WEHTJE G., SPALDING R., BURNSIDE O., LOWRY S., LEAVITT J. .- Biological significance and fate of atrazine under aquifer conditions.- *Weed science*, 1983, **31**, 610-618.
107. WOLFE N., ZEPP R., GORDON J., FINSCHER R. .- N-nitrosamine formation from atrazine.- *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*
108. WU T., LAMBERT L., HASTINGS D., BANNING D. .- Enrichment of the agricultural herbicide atrazine in the microsurface of an estuary.- *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1980, **24**, 411-414.
109. ZIEGLER R. .- Contamination of drinking water with atrazine, simazine and nitrate in the Rastatt, Baden-Baden and Buhl areas.- *Offentl-Gesundheitswes*, 1989, **1951**, 2, 63-66.

ANNEXE : Dénomination et structures des composésAtrazine

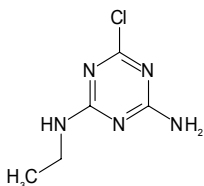
2-Chloro-4-ethylamino-6-isopropylamino-s-triazine

¹⁴C-Atrazine

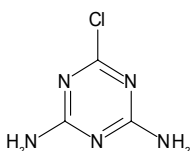
* :Carbone marqué

Dééthyl-atrazine

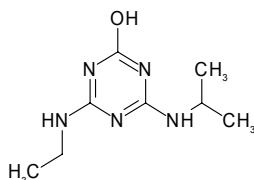
2-Amino-4-chloro-6-isopropylamino-s-triazine

Déisopropyl-atrazine

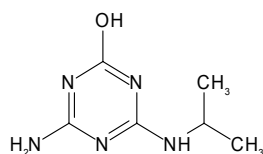
2-Amino-4-chloro-6-ethyl-amino-s-triazine

Diamino-atrazine

2,4-Diamino-6-chloro-s-triazine

Hydroxy-atrazine

2-(Ethylamino)-4-hydroxy-6-(isopropylamino)-s-triazine

N-isopropyl-ammeline

2-Amino-4-hydroxy-6-(isopropylamino)-s-triazine

ANNEXE : Dénomination et structure des composés

