

Intérêts et limitations des méthodes de séparation des micropolluants organiques des sols *

E. BARRIUSO (1)

F. ANDREUX (2)

M. SCHIAVON (3)

J.M. PORTAL (2)

RESUME

Les méthodes utilisées dans l'étude des pollutions organiques des sols permettent l'évaluation de plusieurs niveaux de pollution selon la répartition des xénobiotiques dans différents compartiments du sol. Dans la solution du sol se trouvent les xénobiotiques disponibles, qui sont à l'origine des pollutions des nappes et responsables des *pollutions biocides*. Les xénobiotiques disponibles peuvent être estimés directement par analyse de la solution du sol ou indirectement à partir des données d'adsorption-désorption. L'utilisation de solvants organiques vise à l'extraction totale des résidus pour la quantification de la *pollution chimique* des sols. Mais, en raison des phénomènes de transformation et d'interactions avec les constituants organiques des sols, l'extractibilité des xénobiotiques diminue en fonction de leur temps de séjour dans les sols. Pour la plupart des molécules organiques, la formation de résidus non extractibles ou "*résidus liés*" a été mise en évidence. Ceci est un exemple de *pollution écologique*, car les polluants restent dans le sol, mais leur identification n'est plus possible et leur devenir reste incertain. Des techniques de fractionnement des sols sont appliquées pour préciser les voies de stabilisation et d'accumulation des xénobiotiques dans les sols. Le couplage de techniques de fractionnement granulométrique, suivies d'un fractionnement chimique des composés humiques permet une étude fine de l'évolution des micropolluants organiques en relation avec l'évolution des constituants organiques auxquels ils sont associés.

MOTS-CLES : pollution - xénobiotique - extraction - résidus liés - fractionnement.

POSSIBILITIES AND LIMITS OF THE SEPARATION METHODS OF ORGANIC SOIL POLLUTANTS

The authors define several levels of soil pollution by xenobiotics according to their distribution into different soil compartments. The available xenobiotics are found in the soil solution. They are responsible for groundwater contamination and "biocidal pollutions". They can be directly measured in the soil solution. Several techniques make

(1) I.N.R.A., Laboratoire des Sols, 78850 Thiverval-Grignon

(2) C.N.R.S., Centre de Pédologie Biologique, BP 5, 54500 Vandoeuvre

(3) E.N.S.A.I.A., 2 Av. de la Forêt de Haye, 54500 Vandoeuvre

* Communication présentée aux journées A.F.E.S. "Pollution des sols par les molécules organiques xénobiotiques".

recovery of the soil solution possible : lysimeters, suction, centrifugation (Table I). The soluble chemical concentration can also be indirectly estimated by adsorption-desorption studies. Numerical adjustments of the desorption isotherms make it possible to define the distribution of xenobiotics in three soil compartments : in solution, adsorbed but easily desorbable, and adsorbed and not easily desorbable (Fig. 1).

Organic solvents are used to evaluate the "chemical pollution" of the soil. The extraction methods must be adapted to the nature of xenobiotics and the soil properties, for example, solvent accessibility (Fig. 2). On the other hand, the chemical extractibility of xenobiotics decreases with the time passed after their application in the soil. Most organic molecules produce bound residues in soils (Table II), an example of "ecological pollution" : the pollutant remains in the soil, but it can not be analysed and its behavior is unknown. Fractionation techniques have been developed to study the soil organic matter. Their application to the studies of xenobiotic residues (Fig. 3) makes it possible to specify the way of xenobiotic stabilisation and accumulation in soils. The association of granulometric and chemical fractionation methods (Fig. 4) provides new information about the evolution of organic micro-pollutants according to the evolution of the associated soil organic compounds.

KEY-WORDS : pollution - xenobiotic - extraction - bound residues - fractionation.

INTRODUCTION

L'origine des xénobiotiques organiques dans les sols est liée aux activités industrielles et agricoles. L'étendue et la gravité des pollutions sont en relation avec les modalités d'entrée des xénobiotiques dans les écosystèmes. On peut faire la part entre les *pollutions diffuses*, liées principalement aux applications diffuses des pesticides à usage agricole, et les *pollutions accidentelles*, liées le plus souvent à des activités industrielles et à des erreurs de manipulation (BELAMIE et GIROUD, 1990). Les *pollutions accidentelles* se caractérisent par des déversements très localisés, dans l'espace et dans le temps, d'un nombre limité de produits à des concentrations élevées. Par contre, les *pollutions diffuses* se caractérisent par des concentrations faibles et par une grande variété chimique des molécules. L'identification et la quantification des xénobiotiques organiques dans les sols sont confrontées à la complexité organique des sols, qui rend difficile la distinction entre les composés exogènes et endogènes. Deux autres problèmes s'y ajoutent, leurs faibles concentrations et leurs interactions plus ou moins réversibles avec les constituants des sols (BERTIN et SCHIAVON, 1989).

Dès leur arrivée au sol, les xénobiotiques organiques sont soumis à des modifications quantitatives et qualitatives provoquant leur disparition, selon des cinétiques de dégradation caractéristiques de leur nature chimique et des conditions du milieu (FOURNIER *et al.*, 1979; SOULAS, 1985; ALEXANDER et SCOW, 1989). Les xénobiotiques dans le sol se distribuent dans ses trois phases : solide, liquide et vapeur, selon des constantes d'équilibre (adsorption-désorption-évaporation) caractéristiques (CALVET *et al.*, 1980; GLOTFELTY et SCHOMBURG, 1989). La dégradation des xénobiotiques dans les sols s'accompagne de l'apparition de métabolites, avec un

changement de la structure chimique des molécules, ce qui provoque des modifications de leur comportement dans les sols (rétention, mobilité) par rapport à celui de la molécule mère (SCHIAVON, 1988-a,b; BROUWER *et al.*, 1990).

La localisation du xénobiotique dans chacune des phases du sol conditionne les voies de contamination de l'écosystème. Les xénobiotiques dans la solution du sol constituent la part la plus mobile, et leur transport par lixiviation ou ruissellement est responsable de la pollution des eaux souterraines ou de surface (NICHOLLS, 1988; WEBER et MILLER, 1989; YARON, 1989).

Quels critères permettent de définir la *pollution des sols* par les micro-polluants organiques? Par exemple, un pesticide introduit volontairement dans un écosystème pour des motivations phytosanitaires doit-il être considéré d'emblée comme un polluant? Il est possible de définir pour les xénobiotiques trois niveaux de pollution : *biocide*, *chimique* et *écologique*, en fonction des seuils de concentration caractéristiques.

- La *pollution biocide* est définie en fonction d'un seuil de concentration à partir duquel le xénobiotique a une action toxique sur un organisme vivant. Ce niveau de pollution est directement lié à la biodisponibilité du xénobiotique, en relation avec sa concentration dans la solution du sol (CALVET, 1988). Il s'agit du niveau de pollution le plus perceptible (mortalité de poissons, phytotoxicité sur des cultures), correspondant le plus souvent à des pollutions accidentelles. La détection de ce type de pollution se fait à l'aide de tests biologiques (LEFEBVRE-DROUET et CALVET, 1991).

- La *pollution chimique* correspond à la présence d'une molécule organique exogène, définie en fonction d'un seuil de concentration correspondant à l'extractibilité de la molécule par les solvants organiques et à la sensibilité des méthodes analytiques de dosage.

- La *pollution écologique* est définie en fonction de la manifestation de tout type d'action, à court ou à long terme, du xénobiotique ou de ses produits de dégradation. Il n'est pas possible de définir un seuil de concentration minimum pour ce type de pollution. Il faut placer à ce niveau la formation des résidus non extractibles ou "*résidus liés*" (KHAN, 1980; BERTIN et SCHIAVON, 1989; CALDERBANK, 1989).

Enfin, la *pollution "légale"*, en ce qui concerne les pesticides et les eaux destinées à la consommation humaine, est définie par la C.E.E. par rapport à un seuil de potabilité de $0,1 \mu\text{g.l}^{-1}$ pour chaque pesticide et de $0,5 \mu\text{g.l}^{-1}$ pour le total des pesticides.

Le but de cette communication est de présenter un aperçu des connaissances concernant le repérage et l'analyse des micro-polluants organiques dans les sols permettant de caractériser et d'apporter des critères de prévision des différents niveaux de pollution. A partir des données bibliographiques on se propose de : (1) présenter des techniques permettant l'évaluation de la disponibilité des xénobiotiques dans les sols, responsables des pollutions biocides; (2) faire l'état des problèmes spécifiques au sol rencontrés lors des extractions des xénobiotiques, pour aider à l'évaluation des pollutions chimiques et écologiques; et (3) montrer l'application des techniques de fractionnement des sols dans l'étude de l'évolution des résidus des micro-polluants organiques.

I. ESTIMATION DE LA DISPONIBILITE DES XENOBIOTIQUES DANS LES SOLS

La disponibilité des xénobiotiques organiques à faible pression de vapeur est liée à leur présence dans la solution du sol (CALVET, 1988). Celle-ci est conditionnée par la solubilité des molécules dans l'eau et surtout par les caractéristiques de leur rétention par les constituants des sols (NICHOLLS, 1988; YARON, 1989). Les quantités de xénobiotiques dans la solution du sol peuvent être estimées indirectement à partir des données d'adsorption-désorption, ou directement, par analyse de la solution du sol.

A) ESTIMATION INDIRECTE DE LA DISPONIBILITÉ

Les concentrations des xénobiotiques dans la solution du sol peuvent être estimées à partir des *isothermes d'adsorption et de désorption* obtenues au laboratoire. Ces isothermes sont des représentations graphiques des données d'équilibre des concentrations du xénobiotique en solution et adsorbé sur le sol, à une température donnée.

1. Les isothermes d'adsorption

Elles sont décrites par des fonctions mathématiques parmi lesquelles l'équation de Freundlich est la plus largement utilisée :

$$(x/m) = K_f C_e^n \quad (1)$$

(x/m) est la quantité de xénobiotique adsorbée sur le sol ; C_e , est la concentration du xénobiotique dans la solution en équilibre avec la phase adsorbée; et K_f et n , sont des paramètres empiriques, K_f représentant la capacité d'adsorption et n étant un indice d'affinité du xénobiotique pour le sol (GILES *et al.*, 1960; CALVET, 1989; WEBER et MILLER, 1989). Pour de nombreuses molécules, les isothermes d'adsorption peuvent être considérées comme linéaires, au moins pour les faibles concentrations. Dans ces conditions, le coefficient n de l'équation (1) est 1, et l'adsorption est décrite par :

$$K_d = (x/m) / C_e \quad (2)$$

K_d étant le "coefficient de partage" ou de distribution des molécules entre les phases solide et liquide.

Les coefficients d'adsorption peuvent être calculés expérimentalement pour une molécule et une situation données, mais ils peuvent être aussi prédits, ce qui permet une plus large généralisation (CALVET, 1989). Certains paramètres structuraux des molécules (parachor, index de connectivité, délocalisation électronique) sont en relation avec leurs propriétés d'adsorption (HANCE, 1969; PUSSEMIER, 1979; BRIGGS, 1981; SABLJIC, 1989). Mais, les plus utilisées sont des relations entre les coefficients d'adsorption et la solubilité des molécules dans l'eau ou les coefficients de partage des molécules entre l'octanol et l'eau (K_{ow}) (KARICKHOFF, 1981; BASTIDE *et al.*, 1980; BRIGGS, 1981; BROWN et FLAGG, 1981; MOREALE et van BLADEL, 1981; CHIOU *et al.*, 1983; HASSETT *et al.*, 1983; GERSTL et MINGELGRIN, 1984; SCHELLENBERG *et al.*, 1984; MADHUM *et al.*, 1986). Parmi les caractéristiques analytiques des sols, la teneur en matière organique est le paramètre le mieux corrélé avec les coefficients d'adsorption (HAMAKER et THOMPSON, 1972; BRIGGS, 1981; CALVET *et al.*, 1980). Cependant, ces relations ne sont applicables qu'à des

molécules non ioniques et peu polaires, et elles peuvent être affectées par la contribution des surfaces minérales à l'adsorption, ou par l'effet d'autres molécules organiques en solution (HASSETT et BANWART, 1989).

2. Les isothermes de désorption

Le passage en solution des molécules adsorbées est décrit par des isothermes de désorption. Fréquemment, on observe l'incomplète réversibilité de l'adsorption, mise en évidence par le décalage entre les isothermes d'adsorption et les isothermes de désorption, correspondant au phénomène d'hystérésis (HAMAKER et THOMPSON, 1972; KOSKINEN *et al.*, 1979). Des équations de Freundlich sont utilisées pour la description des isothermes de désorption (CALVET, 1989; CLAY et KOSKINEN, 1990), mais souvent l'ajustement aux concentrations extrêmes des isothermes n'est pas satisfaisant. BARRIUSO *et al.* (1991-a), pour la mise en évidence des modifications de la désorption des herbicides en présence de matière organique en solution, ont proposé un modèle mathématique empirique pour la description des isothermes de désorption. Ce modèle résulte de l'addition de deux fonctions, une linéaire et une autre exponentielle :

$$(x/m) = K_1 C_e + (x/m)_n (1 - e^{-K_2 C_e}) \quad (3)$$

où K_1 et K_2 sont des paramètres en rapport avec l'efficacité de la désorption du compartiment linéaire et exponentiel respectivement; et $(x/m)_n$ est la taille du compartiment exponentiel. La part linéaire correspond à la désorption du xénobiotique *facilement désorbable*, avec un coefficient de désorption linéaire K_1 , tandis que la part de la désorption décrite par la fonction exponentielle correspond aux molécules plus fortement adsorbées ou *difficilement désorbables*. SCHIAVON *et al.* (1990) utilisent ce modèle pour évaluer la répartition de l'*atrazine* dans trois compartiments : *atrazine en solution*, adsorbée - *facilement désorbable* et adsorbée - *difficilement désorbable*. Les deux premiers compartiments enferment la part de molécules potentiellement disponibles. La figure 1 représente la distribution de l'*atrazine* dans ces trois compartiments dans une rendzine et dans un sol brun. On observe que, pour des quantités identiques de résidus, cette distribution est très différente dans ces deux sols. Il a été établi que l'importance du compartiment difficilement désorbable était en relation directe avec la teneur en matière organique du sol.

Une autre utilisation des données de désorption est l'estimation des concentrations dans la solution du sol par extrapolation des concentration en solution obtenues lors des désorptions à différentes dilutions des suspensions des sols (DELEU *et al.*, 1988).

B) DOSAGE DIRECT DU XÉNOBIOTIQUE EN SOLUTION

Nombreuses sont les techniques permettant l'extraction de la solution du sol (LITAOR, 1988), mais le dosage des xénobiotiques organiques est souvent difficile en raison des faibles volumes d'eau récupérés et des faibles concentrations. Parmi les techniques utilisables au laboratoire, l'extraction de l'eau par pression (WALKER, 1973; HANCE et EMBLING, 1979; GOETZ *et al.*, 1986), ou les techniques de centrifugation des échantillons de sol (MOYER *et al.*, 1972; PATTERSON *et al.*, 1982; SCHIAVON *et al.*, 1990) semblent les plus intéressantes. Toutefois, pour beaucoup de

soils elles ne sont pas utilisables car la destructuration du sol due à la pression provoque des phénomènes de colmatage. L'extraction d'une fraction de la solution à l'aide des filtres en fibres de verre a été tentée par GAILLARDON *et al.* (1991); mais cette technique est seulement utilisable pour des molécules marquées avec un isotope radioactif.

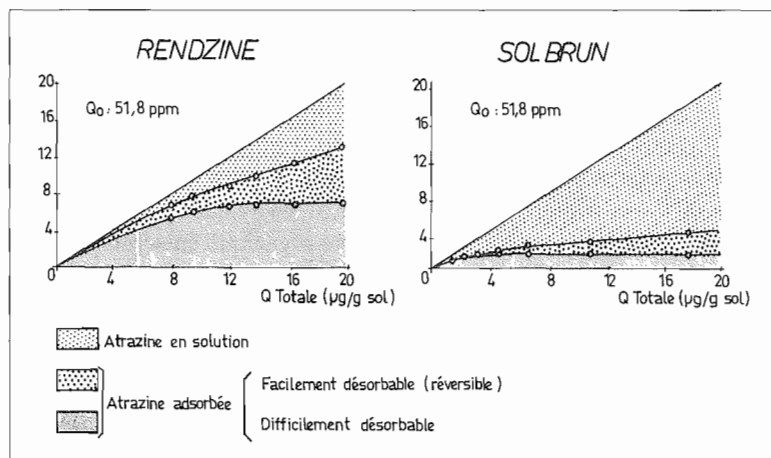


Figure 1 : Calcul à partir de l'équation (3) de la répartition dans trois compartiments (solution, facilement désorbable et difficilement désorbable) de l'atrazine introduite dans deux sols.

Calculation with equation (3) of atrazine distribution in three compartments (solution, easily desorbable and not easily desorbable), for two soils.

En plein champ, l'utilisation des bougies poreuses, suffisamment inertes, et des installations lysimétriques permettent de récupérer l'eau libre et de rendre compte de la lixiviation des molécules organiques (BOWMAN, 1988; SCHIAVON, 1988-a; REIML *et al.*, 1989; BERGSTROM, 1990; ISENSEE *et al.*, 1990). Un couplage de différentes techniques d'extraction d'eau du sol a été réalisé par BERTIN (1989) pour l'étude du devenir de l'atrazine (Tableau I). On y fait la part entre l'atrazine soluble dans l'eau gravitaire, récupérée par lysimétrie, et l'atrazine dans l'eau libre du sol, récupérée par centrifugation. On constate que l'atrazine résiduelle dans les eaux libres récupérées par centrifugation décroît rapidement avec le temps. En revanche, on observe un accroissement de l'évacuation des résidus dans les eaux gravitaires.

Enfin, l'évaluation directe des quantités disponibles des xénobiotiques est faisable à l'aide de tests biologiques, mettant en oeuvre la sensibilité d'un organisme vivant, végétal ou animal (LEFEBVRE-DROUET et CALVET, 1991).

II. PROBLEMES LIES A L'EXTRACTION DES XENOBIOTIQUES

La plupart des problèmes sont liés à la préparation des échantillons, au choix et à l'optimisation des solvants et des protocoles d'extraction (HELLING et KRIVONAK,

1978; SCHIAVON, 1980). D'autres problèmes concernent l'évolution des xénobiotiques dans les sols, se traduisant, pour beaucoup de molécules, par une diminution de l'extractibilité des résidus avec l'apparition de résidus non extractibles ou "résidus liés".

Tableau I : Evolution dans deux sols de la répartition de la radioactivité correspondant à de la ^{14}C -atrazine soluble dans l'eau gravitaire, récupérée par lysimétrie, et dans l'eau libre du sol, récupérée par centrifugation (d'après BERTIN, 1989).

Evolution in two soils of soluble ^{14}C -atrazine-radioactivity distribution in gravitation water, recovered by lysimetry, and in free water, recovered by centrifugation.

		% Radioactivité appliquée			
Fraction	Sol	Temps (mois)			
		0	1,5	3	6
Eau Gravitaire	Rendzine	0	0,1	13,3	23,4
	Sol brun	0	1,0	35,1	56,4
Eau Libre	Rendzine	10,8	4,8	1,2	1,3
	Sol brun	30,4	9,7	0,2	0,2
Extraction Méthanol	Rendzine	75,5	70,8	33,6	13,5
	Sol brun	62,4	62,0	10,7	1,7

A) EVOLUTION DANS LE TEMPS DE L'EXTRACTIBILITÉ DES RÉSIDUS

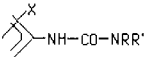


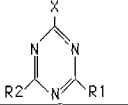
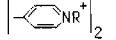



Initialement la rétention des xénobiotiques par les sols est plus ou moins réversible, mais les interactions avec les constituants des sols évoluent de telle sorte que les taux d'extraction diminuent avec le temps (LICHTENSTEIN *et al.*, 1977; KHAN, 1980; SCHIAVON, 1980; BERTIN, 1989). Les "résidus liés" qui en résultent ne sont pas extractibles par les solvants organiques, ni identifiables chimiquement, et restent, après extraction exhaustive, associés aux différents constituants des sols (U.S. E.P.A., 1975). Le tableau II reprend des résultats rassemblés par CALDERBANK (1989), à partir de références citées par KHAN (1982), KLEIN et SCHEUNERT (1982) et ROBERTS (1984), correspondant à des exemples du "résidus liés" de pesticides dans les sols. On constate la grande variété des molécules organiques susceptibles de former des "résidus liés" avec des taux variables, mais pouvant représenter jusqu'à 90 % des quantités appliquées. Ces résidus ne peuvent être étudiés avec les techniques classiques de la chimie analytique du fait de leur inextractibilité. Leur mise en évidence n'est possible qu'en utilisant des molécules radioactives, marquées au ^{14}C .

HAMAKER et GORING (1976) ont proposé une modélisation mathématique du turnover des pesticides dans les sols, rendant compte des cinétiques d'extraction. Ce

modèle est basé sur la distribution des molécules organiques dans deux compartiments, un *labile* et un autre *lié*. C'est à partir du compartiment labile qu'ont lieu les phénomènes de dégradation, avec une constante de vitesse de dégradation K caractéristique de la molécule considérée. Le compartiment labile est en équilibre avec le compartiment lié, avec des constantes de vitesse k_1 et k_{-1} . La vitesse de formation du compartiment lié (k_1) est en général plus faible que la vitesse de dégradation (K). Ce modèle a été repris par RAMAN et RAO (1988) qui calculent les énergies d'activation des flux du *métoxuron* entre les différents compartiments dans deux sols et à différentes humidités.

Tableau II : Exemples de pourcentages de "résidus liés" de pesticides dans les sols (d'après CALDERBANK, 1989).

Examples of bound pesticide residue percentages in soils.

UTILISATION	FAMILLE CHIMIQUE	STRUCTURE	RÉSIDUS LIÉS (% APPLIQUÉ)
HERBICIDES	URÉES		34-90
	PHENOXY		28
	NITROANILINES		7-85
	TRIAZINES		47-57
	BIPYRIDYLIUMS		10-90
	PHOSPHONATE	$\text{HOOC-R-PO}_3\text{H}_2$	12-95
INSECTICIDES	CARBAMATES		32-70
	ORGANO-CHLORES	Cl_nR	7-15
	ORGANO-PHOSPHORES	$\text{RR}'\text{-P-X-R}''$ (X, Y : O, S)	18-80
FONGICIDES	CHLOROPHENOLS		45-9
	NITROAROMATIQUES		60-90

Les molécules du compartiment labile sont extractibles avec des solvants or-

ganiques, et elles sont susceptibles de passer dans la solution du sol (HAMAKER et GORING, 1976). Pour caractériser expérimentalement ces compartiments, on recourt à des extractions successives, couplant l'extraction des molécules hydrosolubles (*désorption sensu stricto*) et des extractions avec des solvants organiques (BERTIN, 1989; CLAY et KOSKINEN, 1990). Cette démarche permet une évaluation de la taille des différents compartiments : *facilement désorbable* ou *disponible* (fraction hydrosoluble), *potentiellement disponible* (fraction extraite par les solvants organiques) et *non disponible* ou "résidus liés" (compartiment lié, non extractible).

B) EXTRACTION DES XÉNOBIOTIQUES EN FONCTION DES MÉTHODES UTILISÉES

L'évaluation de l'extractibilité nécessite l'extraction exhaustive des résidus, et il faudrait relativiser la définition de "résidus liés" par rapport à la technique d'extraction utilisée. La figure 2 présente des données d'extraction de radioactivité ^{14}C avec du méthanol à partir d'un sol traité avec de la ^{14}C -atrazine (SCHIAVON, 1980). On y constate le faible rendement de la première extraction, et la nécessité de 10 extractions successives pour tendre vers l'épuisement de la radioactivité extractible. Dans la littérature, les protocoles d'extraction ne sont pas souvent détaillés, et, en outre, ils sont généralement mis au point au laboratoire sur des échantillons de sol fraîchement traités, ce qui ne tient donc pas compte de l'évolution de l'extractibilité des produits dans le temps.

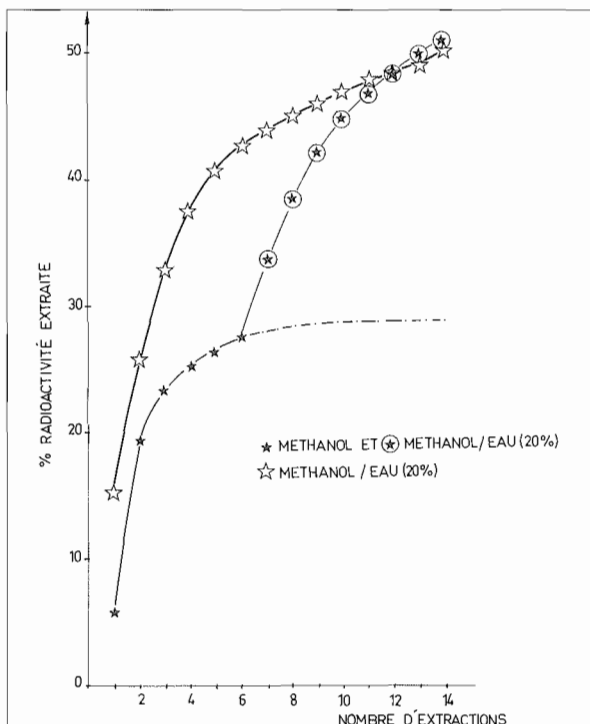


Figure 2 : Extraction au méthanol de la radioactivité de ^{14}C -atrazine en fonction du nombre d'extractions, et effet de l'addition de 20% d'eau (d'après SCHIAVON, 1980).

Extraction of ^{14}C -atrazine-radioactivity with methanol as a function of the numbers of extraction, and effect of 20% water addition.

L'accessibilité des solvants d'extraction aux sites où les xénobiotiques sont retenus conditionne l'efficacité des extractions. L'accessibilité est directement liée à l'organisation structurale et aux propriétés physico-chimiques des sols, en particulier leur balance hydrophile/hydrophobe. Cette dernière propriété est souvent utilisée pour modifier l'efficacité des solvants. La figure 2 montre le résultat de l'augmentation de la polarité du méthanol par addition d'eau sur les rendements d'extraction qui augmentent sensiblement par rapport à l'extraction avec du méthanol seul (SCHIAVON, 1980).

Il y a peu de références sur l'optimisation des techniques d'extraction des xénobiotiques dans les sols, la plupart concernant des pesticides ou leurs métabolites. SCHIAVON (1980) a fait le point sur l'utilisation de différents solvants pour l'extraction de l'*atrazine* ou de ses dérivés. HELLING et KRIVONAK (1978) présentent une étude systématique de différents protocoles d'extraction de résidus de *butraline*. Outre l'étude comparée de différents mélanges de solvants, ils abordent l'action de pré-traitements des échantillons de sols (broyage, sonification). L'échantillonnage et la préparation des échantillons de sol, doivent tenir compte de la présence de composés organiques à pression de vapeur élevée. C'est le cas des *dinitroanilines*, en particulier de la *trifluraline*, où le séchage des échantillons peut occasionner des pertes par évaporation de 10 à 20 % (GODIN, 1985).

Les préoccupations particulières à chaque laboratoire et la nécessité d'adapter les techniques à chaque produit, expliquent la variété des protocoles d'extraction. L'utilisation couplée de solvants organiques et de techniques de fractionnement employées pour l'étude de la matière organique des sols (hydrolyse acide, extractions alcalines) permet un fractionnement plus fin des résidus de xénobiotiques (NELSON *et al.*, 1983; ANDREUX *et al.*, 1990), comme nous le verrons en détail plus loin.

L'extraction aux fluides supercritiques (principalement CO₂) semble être une technique prometteuse, en raison de ses hauts rendements d'extraction, de la faible dénaturation des produits et de la rapidité de sa mise en oeuvre (HAWTHORNE et MILLER, 1987; NIESSEN *et al.*, 1989). En particulier, la faible viscosité, la tension superficielle presque nulle et les coefficients élevés de diffusion des fluides supercritiques favorisent l'accessibilité des solvants et la pénétration dans des solides à faible porosité, ainsi que le transfert de masse durant l'extraction (MAJORS, 1991). L'application de cette technique à l'extraction de xénobiotiques dans les sols n'est pas encore très développée (CAPRIEL *et al.*, 1986; SCHAFFER et BAUMANN, 1989; FIROR, 1990). Actuellement cette technique présente des limitations pour l'étude de molécules polaires; elles seront probablement résolues par l'utilisation plus large du méthanol superfluide et par l'ajout de modificateurs de polarité (CAPRIEL *et al.*, 1986; MAJORS, 1991).

IV. UTILISATION DES TECHNIQUES DE FRACTIONNEMENT DES SOLS DANS L'ETUDE DE RESIDUS DE XENOBIOTIQUES

La plupart des protocoles d'étude des xénobiotiques dans les sols font appel à des techniques de fractionnement utilisées dans l'étude de la matière organique du sol. Ceci est justifié par la localisation des résidus au sein de fractions organiques ou organo-minérales des sols.

A) TECHNIQUES DE FRACTIONNEMENT CHIMIQUE DES SOLS

La plus largement utilisée est la séparation des fractions d'acides fulviques, acides humiques et humine, à l'aide de solvants alcalins. Ce type de fractionnement n'est applicable qu'après extraction des xénobiotiques par les solvants organiques, il s'adresse donc principalement à l'étude des "résidus liés".

Les acides fulviques sont très efficaces dans la stabilisation prématurée des résidus (HELLING et KRIVONAK, 1978; CAPRIEL *et al.*, 1985; BERTIN, 1989), mais leur répartition dans les fractions humiques n'est pas figée dans le temps. Ainsi, SCHIAVON *et al.* (1977) mettent en évidence le transfert de radioactivité, due à des "résidus liés" provenant de la ^{14}C -atrazine, des acides fulviques vers des acides humiques, puis vers l'humine. BERTIN (1989) a montré que l'incorporation des "résidus liés" d'atrazine dans les composés humiques augmente avec le temps (Tableau III). En début d'incubation, la plus grande partie des résidus est associée aux acides fulviques, puis, jusqu'à 12 mois, les proportions incorporées dans l'humine et dans les acides humiques augmentent progressivement. De même, CAPRIEL *et al.* (1985) ont mis en évidence le rôle des acides fulviques dans le blocage des résidus de ^{14}C -atrazine. Mais, tandis que dans les acides humiques il est possible d'identifier l'atrazine ou ses métabolites, aucune espèce chimique n'est identifiable dans les acides fulviques, et seule des traces d'hydroxyatrazine dans l'humine.

Tableau III : Evolution de la répartition des résidus de la ^{14}C -atrazine dans des fractions de l'humus de deux sols incubés en conditions de plein champ (d'après BERTIN, 1989).

Evolution of the distribution of ^{14}C -atrazine residues in humus fractions of two soils incubated in outdoor conditions.

	Temps (mois)	Fraction > 50 μm	% RÉSIDUS LIÉS TOTAUX		
			Humine	Acides Humiques	Acides Fulviques
SOL BRUN	1,5	12,4	20,7	6,2	60,4
	3	18,7	27,3	4,0	49,7
	6	21,1	27,7	12,6	37,8
RENDZINE	1,5	37,1	27,6	3,3	32,0
	3	34,2	32,3	7,9	25,6
	6	15,3	41,9	17,8	24,5

Ces exemples tendent à montrer que l'incorporation des résidus est probablement due à des réactions chimiques avec différents constituants de l'humus. Cependant, on ne peut pas écarter le blocage physique des résidus dans des sites inaccessibles aux solvants organiques. KRETOVA *et al.* (1986) ont trouvé que l'incubation d'atrazine avec des argiles (montmorillonites) provoque la diminution de son extractibilité.

L'activité biologique est un des facteurs impliqués dans la formation des "résidus liés". Ainsi, NELSON *et al.* (1983) ont établi que l'accumulation dans l'humine des "résidus liés" de *pendiméthaline* et de *trifluraline*, est pratiquement doublée lors d'une incubation en conditions non-stériles, par rapport à celle en conditions stériles. De même, les conditions d'aération modifient la distribution des "résidus liés" : ainsi, HELLING et KRIVONAK (1978) trouvent que les résidus de *butraline* sont associés aux acides fulviques en aérobiose, et aux acides humiques en anaérobiose.

La distribution des xénobiotiques lors du fractionnement chimique peut être modifiée par des artefacts. Certaines molécules peuvent être impliquées dans des réactions de polycondensation et être incluses dans des macromolécules organiques néoformées (MATHUR et MORLEY, 1978; BERTIN *et al.*, 1991, ADRIAN *et al.*, 1989), ces réactions étant généralement accélérées en milieu alcalin. L'augmentation du pH provoque l'augmentation de la solubilité de beaucoup de molécules organiques, notamment des composés phénoliques (WHITEHEAD *et al.*, 1981). Ceci favorise leur récupération dans les fractions les plus solubles (acides fulviques). L'augmentation de la solubilité peut être aussi liée à la destruction des complexes organo-métalliques, ceci est général pour les composés humiques et a été mis en évidence pour le *glyphosate* (SUBRAMANIAN et HOGGARD, 1988). Enfin, la dénaturation partielle des xénobiotiques peut se produire par hydrolyse due à la nature alcaline ou acide des solutions d'extraction. Ainsi, le temps de demi-vie de l'*atrazine* diminue drastiquement aux pH extrêmes (ARMSTRONG *et al.*, 1967). Par ailleurs, l'hydrolyse d'*atrazine* en *hydroxyatrazine* est considérablement accélérée en présence d'acides fulviques (KHAN, 1978; GAMBLE et KHAN, 1985).

Le comportement distinct des différentes fractions humiques vis-à-vis des xénobiotiques est mis en évidence par la caractérisation de leur adsorption-désorption. L'adsorption du xénobiotique par des constituants du sol peut être considérée comme l'étape préliminaire de la stabilisation des résidus qui pourront évoluer vers des résidus de moins en moins extractibles (CALDERBANK, 1989). SCHIAVON *et al.*, 1990 ont montré que les isothermes d'adsorption de l'*atrazine* par des acides fulviques et des acides humiques, révèlent des mécanismes d'adsorption différents. Pour les acides humiques, les isothermes d'adsorption concaves (type L, selon GILES *et al.*, 1960) sont l'indice d'une forte affinité de l'*atrazine*. Par contre, les isothermes convexes (type S) observées avec les acides fulviques indiquent une plus grande affinité pour les molécules d'eau que pour celles d'*atrazine*; mais, les molécules adsorbées favorisent l'adsorption d'autres molécules de la solution, probablement par établissement d'interactions entre les molécules d'*atrazine* dans la phase adsorbée (WEBBER et MILLER, 1989; CALVET, 1989). Malgré la plus faible affinité des acides fulviques, l'*atrazine* adsorbée est plus difficilement désorbable que celle adsorbée par les acides humiques.

B) TECHNIQUES DE FRACTIONNEMENT PHYSIQUE DES SOLS

Des techniques physiques de fractionnement utilisant les différences de densité ou de taille des constituants des sols (densimétrie, granulométrie), ont été utilisées pour des études de la dynamique de la matière organique des sols (ANDREUX *et al.*, 1980;

BRUCKERT et KILBERTUS, 1980; TIESSEN et STEWART, 1983; CHRISTENSEN et SORENSEN, 1985; BALESDENT *et al.*, 1987). Ces méthodes permettent de séparer des fractions différant par la nature de la matière organique et par les types de liaisons entre les constituants organiques et minéraux (TURCHENEK et OADES, 1979; ANDREUX *et al.*, 1990). Ces différences entre les fractions conditionnent le type d'interactions avec les xénobiotiques et donc la localisation de leurs résidus dans des fractions caractéristiques (KARICKHOFF et BROWN, 1978; NKEDI-KIZZA *et al.*, 1983; DIOS-CANCELA *et al.*, 1989; BARRIUSO *et al.*, 1991-b).

La plupart des techniques de fractionnement physique nécessitent l'extraction préalable de la fraction du xénobiotique hydrosoluble. Nous avons réalisé (travail non publié) le fractionnement d'un sol brun après trois mois d'incubation avec de la ^{14}C -atrazine (Figure 3). Dans ces conditions, la fraction hydrosoluble représente 39 % des résidus totaux. On sépare ensuite deux fractions ($> 200 \mu\text{m}$ et $200\text{-}50 \mu\text{m}$) par tamisage, trois autres par sédimentation ($50\text{-}20 \mu\text{m}$, $20\text{-}2 \mu\text{m}$ et $2\text{-}0,2 \mu\text{m}$) et une dernière par centrifugation après floculation avec CaCl_2 $0,01\text{M}$ ($< 0,2 \mu\text{m}$). La plus grande part des résidus sont récupérés dans les fractions $20\text{-}2 \mu\text{m}$ et $2\text{-}0,2 \mu\text{m}$, qui contiennent la matière organique humifiée. La part des résidus extractibles au méthanol de chaque fraction est assez limitée, ce qui va dans le sens des propositions de HAMAKER et GORING (1976) : les résidus extractibles avec des solvants organiques sont potentiellement hydrosolubles, pouvant être extraits par un traitement exhaustif à l'eau.

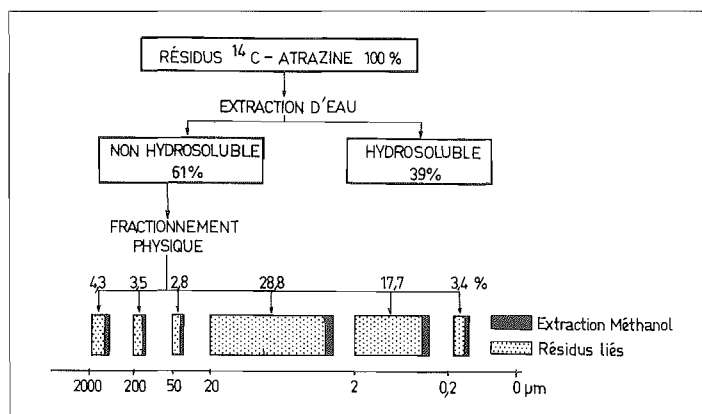


Figure 3 : Fractionnement granulométrique des résidus de la ^{14}C -atrazine d'un sol brun après 3 mois d'incubation en conditions de plein champ.

Particle size fractionation of ^{14}C -atrazine residues of a brown soil after 3 months incubation in outdoor conditions.

Le couplage des techniques de fractionnement physique et chimique permet de préciser la localisation des résidus dans des fractions et d'apporter des critères d'estimation des risques de mobilisation des xénobiotiques. La figure 4 résume cette

démarche pour un sol brun et une rendzine, après 6 mois d'incubation en conditions de plein champ (BARRIUSO *et al.*, 1991-b). On observe la distribution bimodale des résidus, en particulier pour la rendzine. Dans les deux sols, la plupart des résidus sont associés aux fractions fines, en particulier 20-2 μm . Les résidus associés aux fractions grossières posent le problème du devenir du xénobiotique lors de la dégradation et de l'humification de la matière organique peu transformée de ces fractions grossières. En général, les "résidus liés" tendent à évoluer dans le même sens que la matière organique à laquelle ils sont associés (SCHIAVON *et al.*, 1977). Ceci permet de prévoir que ces résidus peuvent être libérés à nouveau dans l'environnement suite à la décomposition microbienne de la matière organique (WOLF et MARTIN, 1976; KHAN et IVARSON, 1981; DEC *et al.*, 1990; NELSON et KHAN, 1990).

L'association des xénobiotiques à des fractions mobiles du sol introduit des risques de transfert des xénobiotiques; c'est le cas des résidus d'atrazine associés aux acides fulviques du sol brun (Figure 4). De même, les fractions les plus fines peuvent être des vecteurs de transport des xénobiotiques qui leur sont associés en cas de lessivage ou de ruissellement. Outre les conditions de topographie, certaines pratiques culturales peuvent favoriser ces phénomènes de lessivage suite à la désaturation des horizons de surface ou à la destruction de leur structure. Ces risques sont particulièrement présents pour des sols avec une structure très fragile, comme c'est le cas du sol brun.

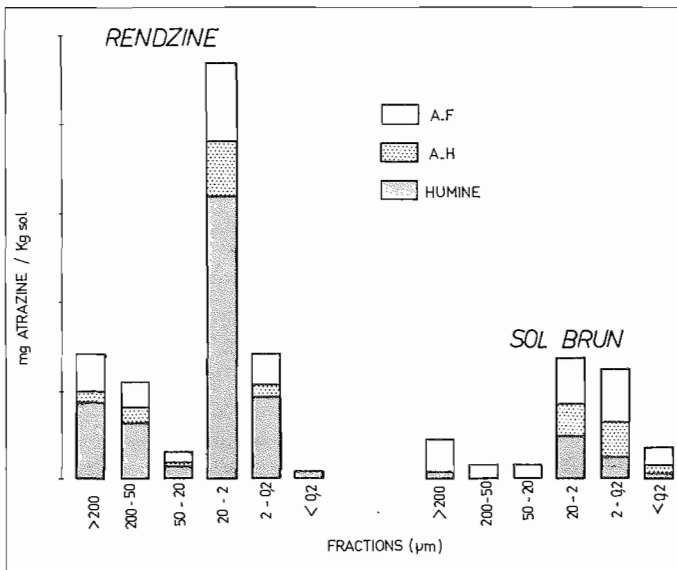


Figure 4 : Bilan dans deux sols de la répartition des résidus liés de ^{14}C atrazine dans des fractions granulométriques et dans leurs fractions humiques.

Overall ^{14}C -atrazine residues distribution in soil size fractions and their humic fractions, in two soils.

CONCLUSIONS

Par opposition à la pollution minérale (nitrates, métaux lourds), la pollution organique se caractérise par l'énorme diversité des molécules xénobiotiques, de leurs produits de dégradation, et de leur évolution dans le temps. Ceci pose des problèmes d'adéquation des techniques d'extraction et d'analyse, pour faire la part entre les constituants organiques exogènes et endogènes du sol. En outre, il est nécessaire de relativiser la notion de pollution organique des sols, dans la mesure où la présence de certains xénobiotiques est voulue (c'est le cas des pesticides) : il faut tenir compte des conséquences sur la biocénose du sol, et des limites de sensibilité des méthodes d'analyse.

L'extraction des xénobiotiques avant analyse s'avère nécessaire dans la plupart des cas, et il est possible de donner une certaine signification biologique et physico-chimique à ces extractions. Ainsi, les xénobiotiques présents dans la solution du sol, ou susceptibles de passer en solution aqueuse, correspondent à la part des xénobiotiques potentiellement disponibles et qui seront à l'origine des *pollutions biocides*. L'utilisation des solvants organiques vise à l'extraction totale des résidus, pour la quantification de la *pollution chimique* des sols, comme source potentielle d'action biocide, en cas de passage dans la solution du sol.

L'extractibilité des xénobiotiques se trouve souvent modifiée quand le temps de séjour dans le sol augmente, en raison de phénomènes de transformation et d'interactions plus ou moins réversibles avec les constituants, en particulier organiques, des sols. Pour la plupart des molécules organiques, la formation dans les sols de "*résidus liés*", non extractibles avec des solvants organiques, a été mise en évidence. Ceux-ci relèvent du niveau de *pollution écologique* : les xénobiotiques restent dans le sol, mais, suite à leur non extractibilité, on est actuellement incapable de donner des précisions sur leur identité chimique, pas plus que de prévoir leur libération dans l'environnement.

Pour aborder efficacement l'étude des xénobiotiques organiques dans les sols, il est nécessaire de mettre en commun des connaissances concernant le comportement physique, chimique et biologique des sols et des savoir-faire dans le domaine de la chimie analytique. Pour préciser le comportement et les voies de stabilisation des xénobiotiques, des techniques de fractionnement des sols ont été appliquées, spécialement dans l'étude des "*résidus liés*". En particulier, le couplage des techniques de fractionnement granulométrique non destructif, et de fractionnement chimique des composés humiques, est très prometteur.

Reçu pour publication : Juin 1991

Accepté pour publication : Novembre 1991

BIBLIOGRAPHIE

- ADRIAN P., LAHANIAS E.S., ANDREUX F., MANSOUR M., SCHEUNERT I. & KORTE F., 1989.- Reaction of the soil pollutant 4-chloroaniline with the humic acid monomer catechol. *Chemosphere*, **7-8**, 1599-1609.
- ALEXANDER M. & SCOW K.M., 1989.- Kinetics of biodegradation in soil. In : *Reactions and movement of organic chemicals in soils*, B.L. Sawhney & K. Brown eds. SSSA Special Publication N.22, Wisconsin USA, 243-269.
- ANDREUX F., BRUCKERT S., CORREA A. & SOUCHIER B., 1980.- Sur une méthode de fractionnement physique et chimique des agrégats des sols: origines possibles de la matière organique des fractions obtenues. *C. R. Acad. Sci. Paris*, **291D**, 381-384.
- ANDREUX F., SCHIAVON M., BERTIN G., PORTAL J.M. & BARRIUSO E., 1990. The usefulness of humus fractionation methods in studies about the behaviour of pollutants in soils. *Toxicol. Environ. Chem.*, à paraître.
- ARMSTRONG D.E., CHESTERS G. & HARRIS R.F., 1967.- Atrazine hydrolysis in soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **31**, 61-66.
- BALESDENT J., MARIOTTI A. & GUILLET B., 1987.- Natural ¹³C abundance as a tracer for studies of soil organic matter dynamics. *Soil Biol. Biochem.*, **19**, 25-30.
- BARRIUSO E., BAER U. & CALVET R., 1991 a.- Modifications in the adsorption-desorption of dimefuron, atrazine and carbetamide in soils caused by dissolved organic matter. *J. Environ. Qual.*, à paraître.
- BARRIUSO E., SCHIAVON M., ANDREUX F. & PORTAL J.M., 1991 b.- Localization of atrazine non-extractable (bound) residues in soil size fractions. *Chemosphere*, **22**, 1131-1140.
- BASTIDE J., CANTIER J.M. & COSTE C., 1980.- Comportement de substances herbicides dans le sol en fonction de leur structure chimique. *Weed Res.*, **21**, 227-231.
- BELAMIE R. & GIROUD S., 1990.- Les pollutions liées à l'utilisation des pesticides. *Perspectives Agricoles*, **146**, 52-56.
- BERGSTROM L., 1990.- Use of lysimeters to estimate leaching of pesticides in agricultural soils. *Environ. Pollution*, **67**, 325-347.
- BERTIN G., 1989.- *L'immobilisation de l'atrazine par la matière organique des sols. Une approche modélisée en conditions naturelles et au laboratoire*. Thèse - I.N.P.L., Nancy, 103 p.
- BERTIN G. & SCHIAVON M., 1989.- Les résidus non extractibles de produits phytosanitaires dans les sols. *Agronomie*, **9**, 117-124.
- BERTIN G., SCHIAVON M., PORTAL J.M. & ANDREUX F., 1991.- Contribution to the study of non extractable pesticide residues in soils : incorporation of atrazine in model humic acids prepared from catechol. In : *8th Int. Symp. on Environmental Biogeochemistry*, J. Berthelin et J. Bauld Eds., New York, Marcel Dekker, Inc., à paraître.
- BOWMAN B.T., 1988.- Mobility and persistence of metolachlor and aldicarb in field lysimeters. *J. Environ. Qual.*, **17**, 689-694.
- BRIGGS G.G., 1981.- Theoretical and experimental relationships between soil adsorption, octanol-water partition coefficients, water solubilities, bioconcentration factors, and the parachor. *J. Agric. Food Chem.*, **29**, 1050-1059.
- BROUWER W.W.M., BOESTEN J.J.T.I. & SIEGERS W.G., 1990.- Adsorption of transformation products of atrazine by soils. *Weed Res.*, **30**, 123-128.

- BROWN D.S. & FLAGG E.W., 1981.- Empirical prediction of organic pollutant in natural sediments. *J. Environ. Qual.*, **10**, 382-386.
- BRUCKERT S. & KILBERTUS G., 1980.- Fractionnement et analyse des complexes organo-minéraux de sols bruns et de chernozems. *Plant & Soil*, **57**, 271-295.
- CALDERBANK A., 1989.- The occurrence and significance of bound pesticide residues in soil. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, **108**, 71-103.
- CALVET R., 1988.- Analyse du concept de biodisponibilité d'une substance dans le sol. *Science du Sol*, **26**, 183-202.
- CALVET R., 1989.- Adsorption of organic chemicals in soils. *Environ. Health Persp.*, **83**, 145-177.
- CALVET R., TERCE M. & ARVIEU J.C., 1980.- Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. *Ann. Agron.*, **31**, 33-385.
- CAPRIEL P., HAISCH A. & KHAN S.U., 1985.- Distribution and nature of bound (non-extractable) residues of atrazine in a mineral soil nine years after herbicide application. *J. Agric. Food Chem.*, **33**, 567-569.
- CAPRIEL P., HAISCH A. & KHAN S.U., 1986.- Supercritical methanol : an efficacious technique for the extraction of bound pesticide residues from soil and plant samples. *J. Agric. Food Chem.*, **34**, 70-73.
- CHIOU C.T., PORTER P.E. & SCHEMDDING D.W., 1983.- Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water. *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 227-231.
- CHRISTENSEN B.T. & SORENSEN L.H., 1985.- The distribution of native and labelled carbon between soil particle size fractions isolated from long-term incubation experiments. *J. Soil Sci.*, **36**, 219-229.
- CLAY S.A. & KOSKINEN W.C., 1990.- Characterization of alachlor and atrazine desorption from soils. *Weed Sci.*, **38**, 74-80.
- DEC J., SHUTTLEWORTH K.L. & BOLLAG J.M., 1990. - Microbial release of 2,4-Dichlorophenol bound to humic acid or incorporated during humification. *J. Environ. Qual.*, **19**, 546-551.
- DELEU R., COPIN A., BARRIUSO E. & SALEMBIER J.F., 1988.- Test pratique de détermination des phénomènes d'adsorption-désorption des pesticides dans un sol. In : *Methodological aspects of the study of pesticide behaviour in soil*. P. Jamet Ed. INRA Versailles, 49-55.
- DIOS CANCELA G., GUILLEN ALFARO J.A. & GONZALEZ GARCIA S., 1989. Adsorción de clorprofan (CIPC) por suelos. II. Adsorción por las distintas fracciones granulométricas. *An. Edafol. Agrobiol.*, **48**, 23-37.
- FIROR R.L., 1990.- Evaluation of agricultural-soil extracts containing s-triazines and alachlor using the electron capture detector and on-column injection. *Hewlett-Packard Co. Application Note*, **228-112**, 12 p.
- FOURNIER J.C., REUDET M.A. et SOULAS G., 1979.- Etude de la dégradation de la N-(isopropyl-4-phenyl)-N', N'-diméthyluree (isoproturon) dans le sol à l'aide de modèles de laboratoire. 8^o Conf. COLUMA, **4**, 11-21.
- GAILLARDON P., FAUCONNET F., SOULAS G. & CALVET R., 1991.- A simple technique for measuring herbicide in soil solution. Application to diuron. *Weed Res.*, à paraître.
- GAMBLE D.S. & KHAN S.U., 1985.- Atrazine hydrolysis in soils: catalysis by the acidic functional groups of fulvic acid. *Can. J. Soil Sci.*, **65**, 435-443.
- GERSTL Z. & MINGELGRIN U., 1984.- Sorption of organic substances by soils and sediments. *J. Environ. Sci. Health*, **B19**, 297-312.

- GILES C.H., MACEWAN T.H., NAKHWA S.N. & SMITH. D., 1960.- Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.*, **3**, 3973-3993.
- GLOTFELTY D.E. & SCHOMBURG C.J., 1989.- Volatilization of pesticides from soil. In: *Reactions and movement of organic chemicals in soils*, B.L. Sawhney & K. Brown eds. SSSA Special Publication N.22, Wisconsin USA, 181-207.
- GODIN F., 1985.- *Etude du dosage par chromatographie en phase gazeuse et par polargraphie de deux herbicides dinitroanilines (la trifluraline et la pendiméthaline)*. Dipl. Fac. Sci. Agron. Gembloux, Belgique.
- GOETZ A.J., WEHTJE G., WALKER R.H & BEN HAJEK, 1986.- Soil solution and mobility characterization of imazaquin. *Weed Sci.*, **34**, 788-793.
- HAMAKER J.W.&THOMPSON J.M., 1972.- Adsorption. In : *Organic chemicals in the soil environment*, Vol. 1. C.A.J. Goring et J.W. Hamaker eds, Marcel Dekker, NY, 49-143.
- HAMAKER J.W. & GORING C.A.I., 1976.- Turnover of pesticide residues in soil. In: *Bound and conjugated pesticide residues*, D.D. Kaufman, G.G. Still, G.D. Paulson & S.K. Bandal eds. ACS Symp. Series 29, 219-243.
- HANCE R.J., 1969.- An empirical relationship between chemical structure and the sorption of some herbicides by soils. *J. Agric. Food Chem.*, **17**, 667-668.
- HANCE R.J. & EMBLING S.J., 1979.- Effect of soil water content at the time of application on herbicide content in soil solution extracted in a pressure membrane apparatus. *Weed Res.*, **19**, 201-205.
- HASSETT J.J. & BANWART.W.L., 1989.- The sorption of nonpolar organics by soils and sediments. In: *Reactions and movement of organic chemicals in soils*, B.L. Sawhney & K. Brown eds. SSSA special publication N.22, Wisconsin USA, 31-44.
- HASSETT J.J., BANWART W.L. & GRIFFIN R.A., 1983.- Correlation of compound properties with sorption characteristics of nonpolar compounds by soils and sediments : concepts and limitations. In: *Environment and solid wastes*, C.W. Francis & S.I. Auerbach eds, Butterworths, Boston, 161-178.
- HAWTHORNE S.B. & MILLER D.J., 1987.- Directly coupled supercritical fluid extraction-gas chromatographic analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls from environmental solids. *J. Chromatogr.*, **403**, 63-76.
- HELLING C.S. & KRIVONAK A.E., 1978.- Physicochemical characteristics of bound dinitroaniline herbicides in soils. *J. Agric. Food Chem.*, **26**, 1156-1163.
- ISENSEE A.R., NASH R.G. & HELLING C.S., 1990.- Effect of conventional vs no-tillage on pesticide leaching to shallow groundwater. *J. Environ. Qual.*, **19**, 434-440.
- KARICKHOFF S.W., 1981.- Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. *Chemosphere*, **10**, 833-846.
- KARICKHOFF S.W. & BROWN D., 1978.- Paraquat sorption as a function of particle size in natural sediments. *J. Environ. Qual.*, **7**, 246-252.
- KHAN S.U., 1978.- Kinetics of hydrolysis of atrazine in aqueous fulvic acid solution. *Pestic. Sci.*, **9**, 39-43.
- KHAN S.U., 1980.- *Pesticide in the soil environment*. Fundamental aspects of pollution control and environmental science, 5, Elsevier, Amsterdam, 240 p.
- KHAN S.U., 1982.- Bound pesticide residus in soil and plants. *Residues Rev.*, **84**, 1-25.
- KHAN S.U. & IVARSON. K.C., 1981.- Microbiological release of prometryn. *J. Agric. Food Chem.*, **29**, 1301-1303.

- KLEIN W. & SCHEUNERT I., 1982.- Bound residues in soil, plants and food with particular emphasis on the application of nuclear techniques. *In : Agrochemicals: Fate in food and environment*, Proc. Inter. Symp. I.A.E.A. Vienne, 177-205.
- KOSKINEN W.C., CONNOR G.A & CHENG H.H., 1979.- Characterization of hysteresis in the desorption of 2,4,5-T from soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **43**, 871-874.
- KRETOVA L.G., KHEGAY T.A., RACHINSKIY V.V. & FOKIN A.D., 1986.- Decomposition of ^{14}C -atrazine sorbed by various soil components. *Pochvovedenie*, **10**, 21-27.
- LEFEBVRE-DROUET E. & CALVET R., 1991.- Méthodes de dosage biologique des herbicides. *In: Les herbicides. Mode d'action et principes d'utilisation*, R. Scalla ed., INRA, Versailles, 333-358.
- LICHTENSTEIN E.P., KATAN J. & ANDEREGG B.N., 1977.- Binding of "persistent" and "nonpersistent" ^{14}C -labeled insecticides in an agricultural soil. *J. Agric. Food Chem.*, **25**, 43-47.
- LITAOR M.I., 1988.- Review of soil solution sampler. *Water Resour. Res.*, **24**, 727-733.
- MADHUM Y.A., FREED V.H. & YOUNG J.L., 1986.- Binding of ionic and neutral herbicides by soil humic acid. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **50**, 319-322.
- MAJORS R.E., 1991.- Supercritical fluid extraction - an introduction. *LC-GC Intern.*, **4**, 10-17.
- MATHUR S.P. & MORLEY H.V., 1978.- Incorporation of methoxychlor- ^{14}C in model humic acids prepared from hydroquinone. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **20**, 268-274.
- MOREALE A. & van BLADEL R., 1981.- Adsorption de 13 herbicides et insecticides par le sol. Relation solubilité-réactivité. *Revue Agric.*, **34**, 939-952.
- MOYER J.R., MCKERCHER R.B. & HANCE R.J., 1972.- Influence of adsorption on the uptake of diuron by barley plants. *Can. J. Plant Sci.*, **2**, 668-670.
- NELSON J.E., MEGGITT W.F. & PENNER D., 1983.- Fractionation of residues of pendimethalin, trifluralin, and oryzalin during degradation in soil. *Weed Sci.*, **31**, 68-75.
- NELSON S.D. & KHAN S.U., 1990.- Effect of endomycorrhizae on the bioavailability of bound ^{14}C residus to onion plants from an organic soil treated with ^{14}C -fonofos. *J. Agric. Food Chem.*, **38**, 894-898.
- NICHOLLS P.H., 1988.- Factors influencing entry of pesticides into soil water. *Pestic. Sci.*, **22**, 123-137.
- NIESSEN W.M.A., TJADEN U.R. & van der GREEF J., 1989.- Bioanalytical applications of supercritical fluid chromatography. *J. Chromatogr.*, **92**, 167-188.
- NKEDI-KIZZA P., RAO P.S.C. & JOHNSON J.W., 1983.- Adsorption of diuron and 2,4,5-T on soil particle-size separates. *J. Environ. Qual.*, **12**, 195-197.
- PATTERSON M.G., BUCHANAN G.A., WALKER R.H. & PATTERSON R.M., 1982.- Fluometuron in soil solution as an indicator of its efficacy in three soils. *Weed Sci.*, **30**, 688-691.
- PUSSEMIER L., 1979.- Etude de l'adsorption de quelques carbamates aromatiques par un horizon spodique. Corrélations "structure-adsorption". *Pédologie*, **29**, 163-174.
- RAMAN S. & RAO C., 1988.- The kinetics of extraction of soil-applied metoxuron by methanol and its biological implications. *Water Air Soil Pollut.*, **38**, 217-222.
- REIML D., SCHEUNERT I. & KORTE F., 1989.- Leaching of conversion products of ^{14}C -buturon from soil during 12 years after application. *J. Agric. Food Chem.*, **37**, 244-248.

- ROBERTS T.R., 1984.- Non-extractable pesticide residues in soils and plants. *Pure Appl. Chem.*, **56**, 945-956.
- SABLJIC A., 1989.- Quantitative modeling of soil sorption for xenobiotic chemicals. *Environ. Health Persp.*, **83**, 179-190.
- SCHAFER K. & BAUMANN W., 1989.- Supercritical fluid extraction of pesticides. I. Extraction properties in CO₂. *Fresenius Z. anal. Chem.*, **332**, 884-889.
- SCHELLENBERG K., LEUËNBERGER CH. & SCHWARZENBACH R.P., 1984.- Sorption of chlorinated phenols by natural sediments and aquifer materials. *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 652-657.
- SCHIAVON M., 1980.- *Contribution à l'étude du mouvement et de la dégradation de l'atrazine dans deux sols agricoles drainés : interactions matière organique-herbicide*. Thèse Doct. Etat, Univ. Nancy - I.N.P.L., 193 p.
- SCHIAVON M., 1988 a.- Studies of the leaching of atrazine, of its chlorinated derivatives, and hydroxyatrazine from soil using ¹⁴C ring-labeled compounds under outdoor conditions. *Ecotox. Environ. Safety*, **15**, 46-54.
- SCHIAVON M., 1988 b.- Studies of the movement and the formation of bound residues of atrazine, of its chlorinated derivatives, and of hydroxyatrazine in soil using ¹⁴C ring-labeled compounds under outdoor conditions. *Ecotox. Environ. Safety*, **15**, 55-61.
- SCHIAVON M., JACQUIN F. & GOUSSAULT C., 1977.- Blocage de molécules s-triaziniques par la matière organique. *Soil Organic Matter Studies. I.A.E.A.*, Vienne, 327-332.
- SCHIAVON M., BARRIUSO E., PORTAL J.M., ANDREUX F., BASTIDE J., COSTE C. & MILLET A., 1990.- *Etude du devenir de deux substances organiques utilisées dans les sols, l'une massivement (l'atrazine) et l'autre à l'état trace (le metsulfuron-méthyl), à l'aide de molécules marquées au ¹⁴C*. Rapport SRETIE/MERE n° 7219, 75 p.
- SOULAS G., 1985.- La dégradation des pesticides dans le sol ; aspects microbiens et cinétiques. *Science du Sol*, **2**, 43-57.
- SUBRAMANIAN V. & HOGGARD P.E., 1988.- Metal complexes of glyphosate. *J. Agric. Food Chem.*, **36**, 1326-1329.
- TIESSSEN H. & STEWART J.W.B., 1983.- Particle size fractions and their use in studies of soil organic matter : II. Cultivation effects on organic matter composition in size fractions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **47**, 509-514.
- TURCHENEK L.W. & OADES J.M., 1979.- Fractionation of organo-mineral complexes by sedimentation and density techniques. *Geoderma*, **21**, 311-343.
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1975.- *Fed. Regist.*, **40**, 26802.
- WALKER A., 1973.- Availability of linuron to plant in different soils. *Pestic. Sci.*, **4**, 665-675.
- WEBER J.B. & MILLER C.T., 1989.- Organic chemical movement over and through soil. In: *Reactions and movement of organic chemicals in soil*, B.L. Sawhney & K. Brown eds. SSSA Special Publication N.22, Wisconsin USA, 305-334.
- WHITEHEAD D.C., DIBB H. & HARTLEY R.D., 1981.- Extractant pH and the release of phenolic compounds from soils, plant roots and leaf litter. *Soil Biol. Biochem.*, **13**, 343-348.
- WOLF D.C. & MARTIN J.P., 1976.- Decomposition of fungal mycelia and humic-type polymers containing carbon-14 from ring and side-chain labeled 2,4-D and chlorpropham. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **40**, 700-704.
- YARON B., 1989.- General principles of pesticide movement to groundwater. *Agric. Ecosystems Environ.*, **26**, 275-297.