

ETUDE SUR DEUX SOLS TUNISIENS DE LA RELATION
ENTRE L'ADSORPTION ET LA SELECTIVITE
DU CHLORTOLURON

J. FRASELLE, B. BEN HARRATH, B.C. SCHIFFERS & F. HUBRECHT

Chaire de Phytopharmacie et Chaire de Chimie Analytique
Faculté des Sciences Agronomiques de l'Etat
5800 Gembloux, Belgique

Résumé

Une étude physico-chimique a été réalisée pour deux sols tunisiens par le biais d'isothermes d'adsorption et de désorption, établis selon la technique du maintien en suspension de sol dans une solution de chlortoluron marqué au tritium, et caractérisés par les coefficients de l'équation de FREUNDLICH.

Elle a permis de différencier le comportement du chlortoluron dans deux sols différant par leurs teneurs en matière organique et en argile: plus un sol est riche en colloïdes, plus il adsorbe de façon intense et quasi-irréversible. L'adsorption joue un rôle déterminant en contrôlant la concentration de la matière active dans la solution du sol et explique les variations d'efficacité et de sélectivité rencontrées sur le terrain en fonction du type de sol.

Des essais, en conditions contrôlées, ont permis de mesurer, pour les deux types de sol, enrichis en matière active, l'impact biologique de l'adsorption sur la sélectivité à l'égard du froment et l'efficacité à l'égard du vulpin.

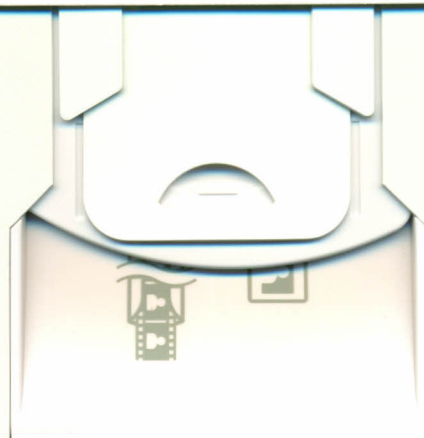
1. Introduction

Les sols de la zone nord subhumide de Tunisie sont assez variables notamment en ce qui concerne leurs teneurs en argile et en matières organiques.

L'expérience a montré que les herbicides radiculaires tels les urées substituées, appliqués dans des céréales en post-semis pré-levée ou en post-levée précoce, doivent sur certains sols être utilisés à des doses relativement fortes pour manifester toutes leurs potentialités d'efficacité.

Douze sols provenant de sous-régions différentes ont été examinés; deux d'entre eux ont été choisis en raison des différences qu'ils manifestaient dans les diverses caractéristiques pédologiques.

L'étude a porté sur les relations qui peuvent exister entre les capacités d'adsorption et de désorption de ces sols à l'égard du chlortoluron et les actions biologiques de ce produit en ce qui concerne son efficacité à l'égard d'une graminée adventice, le vulpin (*Alopecurus myosuroides* HUDS) et sa phytotoxicité à l'égard d'une variété de blé tendre (ARMINDA) particulièrement sensible à ce produit.



2. Matériel et méthodes

2.1. *Partim*: étude physico-chimique des deux sols

A. Choix des paramètres

- Type de sol

Les deux sols tunisiens choisis sont essentiellement différents par leurs teneurs en argile et en humus, celle-ci exprimée par le pourcentage de carbone. Le sol A provient de la région de Jendouba alors que le sol B est originaire de Sidi Bou Rouis (tous deux du nord-ouest de la Tunisie). Leurs principales caractéristiques sont résumées dans le tableau 1. Les échantillons des sols A et B ont été prélevés dans l'horizon cultural jusqu'à 25 cm de profondeur; ils sont séchés à l'air libre et passés au tamis de 2 mm.

TABLEAU 1
Caractéristiques des deux sols tunisiens

	sol A	sol B
argile 0-2 μ (%)	12.92	49.80
limon fin 2-20 μ (%)	4.08	14.38
limon grossier 20-50 μ (%)	17.01	29.07
sable > 50 μ (%)	65.99	6.75
carbone organique (%)	0.75	2.49
pH KCl	7.55	7.35
pH H ₂ O	7.80	7.60
CaCO ₃ (%)	6	34
Capacité d'échange cationique (en méq/100g)	10.45	30.45

- Température de travail

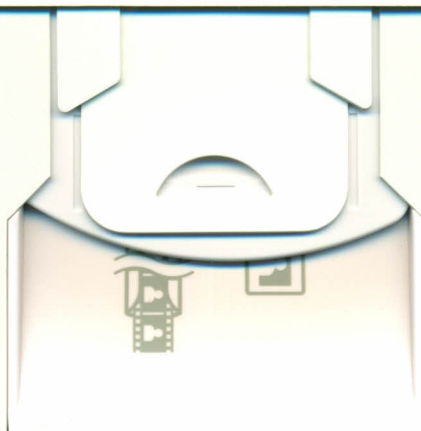
Pour des raisons pratiques, la température de travail a été fixée à 4°C. A cette température l'activité microbienne est fortement réduite (BARTHELEMY, 1981), ce qui limite la dégradation, essentiellement microbienne, du chlortoluron dans le sol (SMITH et BRIGGS, 1978).

- Rapport masse de sol/volume de solution

Le rapport sol/solution est un choix arbitraire (CALVET et al., 1980). Sur base de précédents travaux (BARTHELEMY, 1981; BARTHELEMY, 1984), le rapport 1/1 a été retenu.

- Concentration en chlortoluron

La cinétique d'adsorption est étudiée avec des solutions de 1 et 10 ppm. Pour déterminer les isothermes d'adsorption et de désorption, les concentrations des solutions sont de 0.6-1-5-10 et 20 ppm.



B. Méthode de travail

Le chlortoluron, marqué au tritium, est dissous d'abord dans le méthanol puis dans une solution de CaCl_2 $5 \cdot 10^{-3}$ M. Dans des flacons à centrifugation (en polypropylène de 50 ml), 15 g de sol sec sont exactement pesés et mis au contact de 15 ml de chacune des 5 solutions de concentration de 0.6 à 20 ppm. Trois blancs par sol sont également prévus.

Le sol est mis en suspension dans la solution par retournement, à raison de dix tours/minute, jusqu'à l'établissement de l'équilibre d'adsorption.

L'équilibre d'adsorption atteint (après 44 heures d'agitation), les échantillons sont centrifugés à 3000 G (5000 tours/minute) pendant 15 minutes et le surnageant est séparé du sol.

Pour l'étude de l'isotherme de désorption, après avoir réalisé l'équilibre d'adsorption, les échantillons sont centrifugés, et 8 ml de surnageant sont remplacés par 8 ml de CaCl_2 $5 \cdot 10^{-3}$ M. Le culot de centrifugation est remis en suspension et une nouvelle agitation a lieu jusqu'à l'équilibre de désorption (pendant 24 heures); 4 désorptions successives sont réalisées.

C. Analyse des surnageants

Après centrifugation, 3 fois 1 ml des solutions surnageantes sont analysés par scintillation liquide en vue du dosage de l'activité totale. Une étude précédente (BARTHELEMY, 1981), faisant appel aux techniques de chromatographie sur couche mince et en phase gazeuse, a montré que l'activité mesurée correspond au chlortoluron seul.

Dans les conditions expérimentales décrites ci-dessus, le chlortoluron n'est pas métabolisé en phase aqueuse.

2.2. *Partim*: Approche biologique

A. Essai N°1: Efficacité et sélectivité du chlortoluron sur les sols A et B.

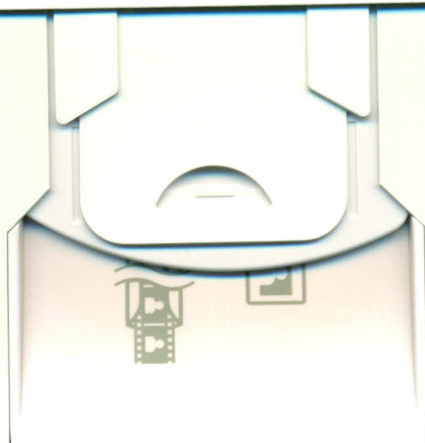
Deux tests biologiques sont réalisés en parallèle pour mesurer l'efficacité (par rapport au vulpin) et la sélectivité (par rapport au froment) de doses croissantes de chlortoluron dans les sols A et B.

- Enrichissement des sols en chlortoluron

500 g de sol (A ou B) sont introduits dans une sphère de verre montée sur un axe et animée d'un mouvement de rotation. Ce mouvement se transmet au sol dont les particules roulent les unes sur les autres. 50 ml d'une suspension de DICURAN à une concentration donnée en matière active/ml sont pulvérisés sur le sol. Grâce à cette technique, il est possible d'enrichir, avec homogénéité (ainsi que l'ont montré des dosages réalisés sur le sol a posteriori), les sols.

- Choix des doses de chlortoluron

La dose pratique d'utilisation du chlortoluron, dans la région considérée de Tunisie, est de 2.4 kg de m.a./ha contre



1.6 kg de m.a. en Belgique. En considérant 1.6 kg de m.a./ha, on peut calculer que cette dose, répartie sur 10 cm de profondeur d'un sol (dont on admet qu'un litre pèse 1.6 kg), équivaut à 1 ppm. Cette relation permet d'établir le tableau suivant:

TABLEAU 2.

Profondeur considérée	doses utilisées	
	En Belgique 1.6 kg ma/ha	En Tunisie 2.4 kg ma/ha
10 cm	1 ppm	1.5 ppm
5 cm	2 ppm	3 ppm
2.5 cm	4 ppm	6 ppm
1 cm	10 ppm	15 ppm

Des études récentes (DELEU et al., 1984) concernant la migration du chlortoluron dans le sol montrent qu'il n'a pu être mis en évidence à une profondeur de plus de 10 cm.

Les tests d'efficacité et de sélectivité sont construits autour de deux doses: 3 et 6 ppm,

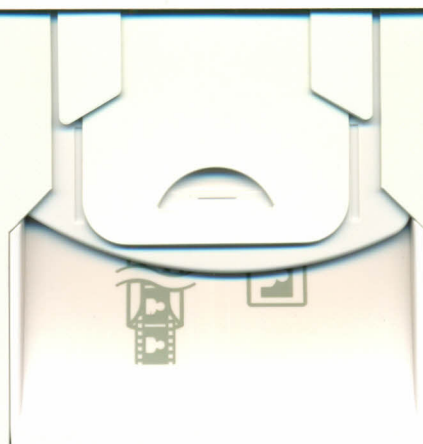
- en les augmentant pour comparer leur efficacité:
3 - 6 - 12 - 24 et 48 ppm
- en les diminuant pour comparer leur sélectivité sur les sols A et B: 6 - 3 - 1.5 - 0.75 - 0.37 - et 0.19 ppm.
- Conditionnement des sols A et B en pots

Les sols A et B enrichis en chlortoluron sont répartis à raison de 120 g par pot. On maîtrise parfaitement la teneur en humidité en la maintenant constamment la plus proche possible de 80% de la capacité au champ. Elle a été déterminée au préalable à l'aide de la méthode de RICHARD en travaillant à $pF = 2.85$. Connaissant la capacité au champ, il est aisé de se maintenir par des pesées journalières à 80% de celle-ci (tableau 3).

TABLEAU 3.

Détermination par pesée de l'humidité des pots

POIDS	SOL A	SOL B
Poids du pot vide	6 g	6 g
Poids de la terre	120 g	120 g
Poids des graines de froment ou de vulpin	négligeable	négligeable
Poids d'eau à ajouter pour arriver à la capacité au champ (C.C)	19,42 g (16,19%)	29,43 g (24,45%)
Poids total	145,52 g	155,30 g
Poids d'eau pour atteindre 80% C.C.	15,53 g	23,48 g
Poids total à 80% de la C.C.	141,50 g	149,48 g



Les pots sont placés en ambiance humide à 22°C. pendant 4 à 5 semaines.

- Ensemencement des pots

Pour tester l'efficacité du chlortoluron, les pots sont ensemencés avec 50 graines de vulpin.

Pour le test de sélectivité, 10 graines de froment par pot sont semées. La variété "ARMINDA" est choisie en raison de sa sensibilité au chlortoluron.

B. Essai N°2: Comparaison de l'effet de sélectivité de position pour les sols A et B.

Cet essai a pour but de comparer dans les deux sols l'effet de phytotoxicité d'une dose donnée de chlortoluron appliquée en surface, par pulvérisation, quand le froment est semé à des profondeurs croissantes.

- Conditionnement des pots

Les pots sont remplis de sable vierge additionné d'une fine couche de chaque sol (A ou B) jusqu'à 3, 2.5, 2, 1.5, 1, 0.5, 0.25 et 0 cm du bord.

Après avoir humecté cette première couche, 10 graines de froment "ARMINDA" sont semées et recouvertes d'une couche de sol d'une épaisseur variable par objet (de 3 à 0 cm).

- Pulvérisation des pots

Les pots sont disposés en quinconce sur le sol dans une surface de 20 m² et sont pulvérisés à l'aide d'une rampe mobile à 4 têtes de jet (ALBUSE rouge-110°; pression: 2.5 kg/cm²).

Pour un volume d'épandage de 350 l/ha, il faut répartir 0.7 l sur la surface de 20 m². Le débit en 20 secondes des quatre jets est de 1.4 litre; la surface sera donc parcourue en 10 secondes (à 1 m/sec.). 96 ml de DICURAN, une suspension concentrée à 50% de chlortoluron, sont mélangés dans 7 litres d'eau, soit 13.71 ml de DICURAN par litre.

La dose appliquée sur 20 m² est égale à :

$$\begin{aligned} (13.71 \times 0.7) : 2 &= 4.79 \text{ g de ma, soit} \\ \frac{4.79 \times 10.000}{20 \times 1000} &= 2.4 \text{ kg de ma/ha.} \end{aligned}$$

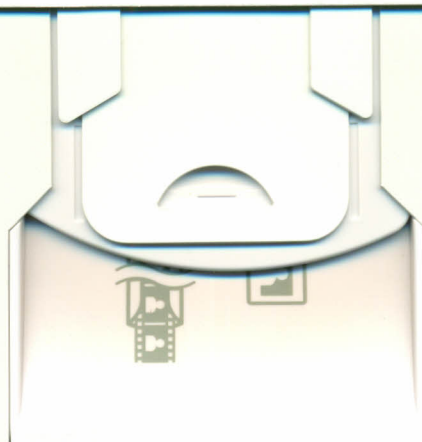
- Arrosage des pots

Les pots sont quotidiennement arrosés en surface d'un fin brouillard d'eau à l'aide d'un pulvérisateur.

3. Résultats

A. Résultats de l'étude physico-chimique des sols A et B

Les cinétiques d'adsorption et de désorption ont été étudiées pour les concentrations de 1 et 10 ppm. Les résultats de la cinétique d'adsorption obtenus pour les sols A et B sont



présentés dans le tableau 4 et exprimés en % de chlortoluron fixé au niveau du sol. Il s'agit de moyennes de 3 répétitions.

TABLEAU 4.

cinétique d'adsorption du chlortoluron
pour les sols A et B:
% de chlortoluron fixé sur le sol

heures d'agitation	sol A		sol B	
	1 ppm	10 ppm	1 ppm	10 ppm
28	47%	41.3%	86.0%	84.1%
42	49%	44.0%	89.0%	86.1%
66	49%	44.0%	89.0%	86.4%
80	-	-	89.0%	86.4

L'équilibre d'adsorption est atteint pour 42 heures d'agitation; une étude analogue (BARTHELEMY, 1981) a montré que pour le chlortoluron cet équilibre est atteint après 40 heures d'agitation. 9 heures d'agitation suffisent à établir l'équilibre de désorption.

TABLEAU 5

Sol A: Concentration en chlortoluron au niveau du sol ($\mu\text{g/g}$) et en solution dans le surnageant ($\mu\text{g/ml}$) obtenue pour les différentes solutions de travail après 44 heures d'agitation mécanique.

Concentration en chlortoluron des solutions de travail ($\mu\text{g/ml}$)	Concentration de chlortoluron	
	au niveau du sol ($\mu\text{g/g}$)	en solution dans le surnageant ($\mu\text{g/ml}$)
0.6	0.325 \pm 0.002	0.274 \pm 0.002
1	0.499 \pm 0.004	0.500 \pm 0.004
5	2.146 \pm 0.007	2.820 \pm 0.001
10	4.060 \pm 0.004	6.534 \pm 0.011
20	6.800 \pm 0.286	13.299 \pm 0.385

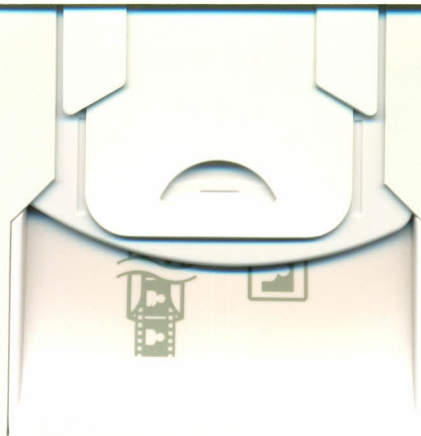


TABLEAU 6.

Sol B: Concentration en chlortoluron au niveau du sol (en $\mu\text{g/g}$) et en solution dans le surnageant (en $\mu\text{g/ml}$) obtenue pour les différentes solutions de travail après 44 heures d'agitation mécanique.

Concentration en chlortoluron des solutions de travail ($\mu\text{g/ml}$)	Concentration de chlortoluron	
	au niveau du sol ($\mu\text{g/g}$)	en solution dans le surnageant ($\mu\text{g/ml}$)
0.6	0.544 \pm 0.001	0.055 \pm 0.001
1	0.881 \pm 0.002	0.119 \pm 0.119
5	4.269 \pm 0.006	0.731 \pm 0.006
10	8.164 \pm 0.014	1.835 \pm 0.014
20	15.852 \pm 0.007	4.147 \pm 0.007

Les résultats des isothermes d'adsorption sur les sols A et B sont présentés respectivement dans les tableaux 5 et 6.

Les isothermes peuvent être décrites selon l'équation de FREUNDLICH (CALVET, 1980),

$$Q = K_f \cdot C^{n_f}$$

où Q représente la quantité (en μg) de chlortoluron fixé par g de sol, C la concentration à l'équilibre de la solution, K_f et n_f étant des constantes calculées expérimentalement respectivement égales à 0.89 et 0.79 pour le sol A et 5.79 et 0.79 pour le sol B.

Les résultats de la désorption des sols A et B sont représentés dans la figure 1 avec l'isotherme d'adsorption correspondante.

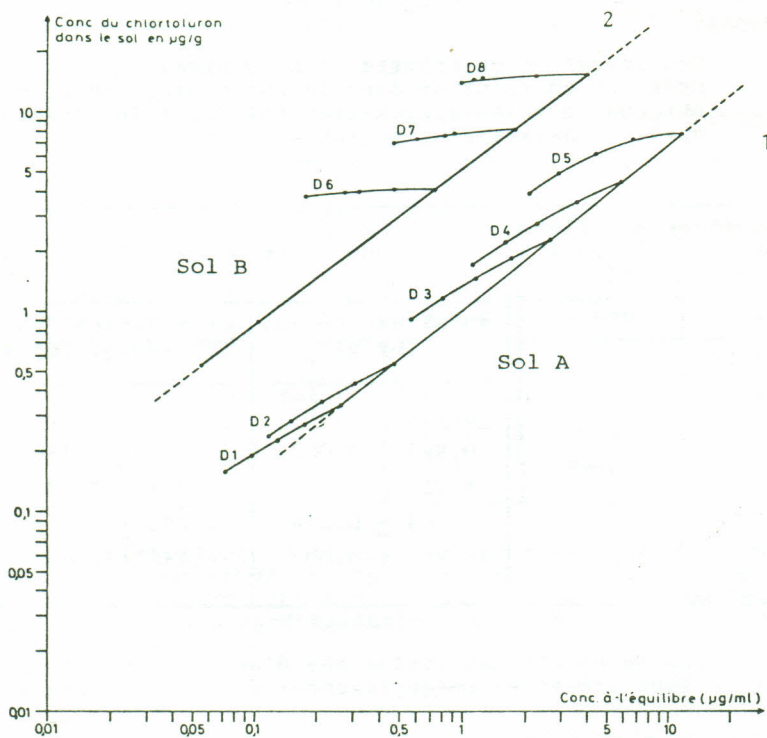


FIGURE 1.
Isothermes d'adsorption et de désorption des sols A et B.
Valeurs des coefficients de FREUNDLICH et d'hystérèse pour
les isothermes de désorption.

Courbes	concentration initiale (µg/ml)	K_{fd}	n_{fd}	coefficient d'hystérèse
D1	0.6	0.71	0.59	1.43
D2	1	0.78	0.65	1.21
D3	5	1.17	0.63	1.25
D4	10	1.45	0.59	1.34
D5	20	2.25	0.54	1.46
D6	5	4.34	0.07	10.97
D7	10	8.02	0.14	5.64
D8	20	14.52	0.08	9.87

Les courbes D1 à D5 se rapportent au sol A, celles de D6 à D8 concernent le sol B.

B. Résultats de l'approche biologique pour les sols A et B.

La récolte des tests d'efficacité et de sélectivité (essai n°1) est réalisée après 29 jours. On procède à la récolte soit de l'ensemble de la végétation (pour le vulpin), soit d'un nombre fixe de 8 plantes par pot (pour le froment). Le poids frais (PF) et le poids sec (PS) des divers échantillons sont déterminés. Le séchage se déroule en étuve ventilée à 105°C. jusqu'à poids constant. Les résultats sont exprimés en perte de matière sèche par rapport au témoin (%T) (tableau 7).

TABLEAU 7.

Concentrations du sol en chlortoluron (ppm)	Pertes en poids sec exprimées en % du T			
	Froment		Vulpin	
	SOL A	SOL B	SOL A	SOL B
0,19	13,09	-6,75		
0,37	19,50	-1,15		
0,75	22,00	-0,31		
1,50	57,15	20,25		
3,00	69,72	42,24	86,09	82,89
6	62,38	69,40	86,50	89,24
12			92,12	95,39
24			92,12	97,79
48			89,49	98,82

L'essai de sélectivité de position (essai n°2) est récolté après 30 jours. 4 plantules de froment par pot sont coupées, séchées en étuve ventilée jusqu'à poids constant et pesées.

Les résultats, exprimés en mg de matière sèche récoltée par pot, sont présentés dans le tableau 8. Les chiffres sont la moyenne de deux répétitions.

TABLEAU 8.

mg de matière sèche par pot.

Profondeur de semis en cm.	Sol A	Sol B
0	42.9	53.8
0.25	55.4	53.6
0.50	54.1	46.7
1	56.0	77.7
1.50	59.1	90.3
2	55.7	66.4
2.50	53.6	107.4
3	53.3	89.7

4. Discussion

L'étude physico-chimique entreprise sur deux sols tunisiens différents essentiellement par leurs teneurs en argile et en matière organique (tableau 1) a permis de caractériser par les isothermes d'adsorption et de désorption (figure 1) le comportement du chlortoluron dans chaque sol.

Il apparaît que plus un sol est riche en particules colloïdales, plus il adsorbe de façon intense et quasi-irréversible: les résultats des tableaux 5 et 6, ainsi que ceux de la figure 1, indiquent que 86% du chlortoluron s'est fixé sur le sol B, contre 49% sur le sol A. Le pouvoir adsorbant du sol B, traduit en valeur du Kf, est égal à 5,79; respectivement celui du sol A est égal à 0,89.

L'allure des isothermes de désorption et l'examen des coefficients Kfd, nfd et d'hystérèse (figure 1) démontrent la quasi-irréversibilité de l'adsorption dans le cas du sol B; par contre, 83% du chlortoluron initialement fixé sur le sol A se désorbe.

Ces résultats concordent avec ceux présentés, entr'autres, par BAUDHUIN (1983) et CALVET *et al.* (1980).

Des essais réalisés en conditions contrôlées (tableau 7) ont tenté de mettre en évidence la différence d'efficacité et de sélectivité que l'on peut obtenir à une même dose de chlortoluron, quand elle est appliquée sur ces deux sols fort différents.

(i) Pour la sélectivité:

Si, à la dose de 6 ppm, le niveau des pertes est équivalent, dans le cas du sol le moins adsorbant (Sol A), la dose la plus faible (0,19 ppm) est déjà phytotoxique alors qu'il faut une dose huit fois plus forte dans le sol B (1,50 ppm) pour atteindre un niveau aussi appréciable de pertes. Ceci confirme que l'adsorption joue un rôle déterminant en contrôlant la concentration de la matière active dans la solution du sol.

(ii) Pour l'efficacité:

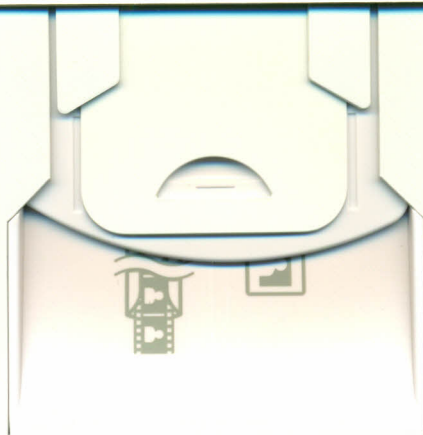
pour la gamme de doses choisies, une telle différence de comportement entre les sols A et B ne s'est pas manifestée dans le contrôle du vulpin.

Malgré l'hétérogénéité des résultats du test de sélectivité de position (tableau 8), il est possible d'en dégager les tendances principales: pour une application sur le sol A, le chlortoluron se révèle phytotoxique pour le froment quelle que soit la profondeur du semis; par contre, quand la même dose de matière active est appliquée en surface du sol B, la sélectivité de position peut jouer si le semis est réalisé entre 1.5 et 2 cm.

5. Conclusions

Cette étude réalisée sur des sols fort contrastés par leurs teneurs en argile et en matière organique a permis de traduire biologiquement les différences mises en évidence au niveau de l'adsorption et de la désorption du chlortoluron sur ces deux sols.

Sur un sol plus riche en particules colloïdales, le chlortoluron est adsorbé de façon plus intense et moins réversi-



ble, ce qui explique les différences rencontrées en pratique quant à la sélectivité ou à l'efficacité de cette matière active appliquée à une dose déterminée.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier particulièrement MM. BARTHELEMY, COPIN et DELEU (Chaire de Chimie analytique - C.R.U.P.A.), M. DREZE et Mme GASIA (C.A.M.I.R.A. - I.R.S.I.A.), ainsi que Mme MARLIER (Chaire de Pédologie - I.R.S.I.A.) pour leur aide technique et leurs conseils.

Ils remercient aussi MM. SALEMBIER et GOMAND (Station de Phytopharmacie), et M. JAUMIN (Chaire de Phytopharmacie).

Bibliographie

- BARTHELEMY J.P., 1984
Etude de l'adsorption et de la désorption du chlortoluron par le sol. Apport de la chromatographie en phase gazeuse et de la chromatographie sur couche mince.
Thèse de doctorat, Faculté des Sciences agronomiques de l'Etat à Gembloux. 188 p.
- BARTHELEMY J.P., 1981
Etude de l'adsorption et de la désorption d'un herbicide de la famille des urées substituées: le chlortoluron.
Proc. EWRS Symp. Theory and Practice of the use of soil applied Herbicides, Versaille 1981, p. 18-24.
- BAUDHUIN T., 1983
Etude de l'extraction et du dosage du carbofuran et du métamitron à partir de sols.
Travail de fin d'étude. Faculté des Sciences agronomiques de l'Etat à Gembloux. 135 p.
- CALVET et al., 1980
 1. Description du phénomène d'adsorption.
Ann. Agron., 31 (1): 33 - 62.
 2. Les facteurs d'adsorption.
Ann. Agron., 31 (2): 125 - 162.
 3. Caractéristiques générales de l'adsorption des pesticides.
Ann. Agron., 31 (3): 239 - 257.
 4. Conséquences des phénomènes d'adsorption.
Ann. Agron., 31 (4): 385 - 411.
- DELEU et al., 1984
Migration verticale dans le sol de deux herbicides: le nitroféne et le chlortoluron.
Med. Fac. Landbouw. Rijksuniv. Gent, 49/3b: 1249 - 1256.
- SMITH A.E. et BRIGGS G.G., 1978
The fate of the herbicide chlortoluron and its possible degradation products in soils.
Weed Res., 18 : 1 - 7.

