Distribution et biodisponibilité des résidus liés du carbofuran dans un sol argileux du loukkos

Benicha M.[1] *et Azmani A.*[2]

1: Institut National de la Recherche Agromomique, Centre régional de la recherche agronomique de Tanger, Unité de Recherche sur les Techniques Nucléaires, Environnement et Qualité. 78, Bd Mohamed Ben Abdellah, Tanger, Maroc. Tel. 212.39.93.80.33, Fax. 212.39.93.66.81 e-mail: mbenicha@caramail.com.,

2: Faculté des Sciences et Techniques, Tanger, Maroc.

Résumé

Le carbofuran (2,3-dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl methylcarbamate), appartenant à la famille des N-méthylcarbamates, est un insecticide/nématicide utilisé en traitement de sol dans l'agriculture marocaine spécialement sur les cultures maraîchères et industrielles (betterave à sucre, canne à sucre, tomate, pomme de terre,...)..

L'étude des résidus liés des pesticides est d'un grand intérêt dans l'évaluation des risques de leur mobilisation et donc le risque de contamination de l'environnement, notamment les eaux souterraines en raison de la possibilité de leur re-libération.

Ce travail a pour but d'étudier par la technique de traceur radioactif 14C d'une part, la localisation et la distribution des résidus liés du carbofuran dans le sol et d'autre part, la possibilité de libération de ces résidus dans le temps.

Concernant la distribution et la localisation des résidus liés, nous avons utilisé la méthode de fractionnement chimique visant à séparer la matière organique du sol en fractions principales; l'acide fulvique (AF), l'acide humique (AH) et l'humine (H). Les résultats ont montré qu'environ 66% des résidus liés sont associés à la fraction organique soluble (AF + AH) alors que la fraction de l'humine contient 34 %.

D'autre part, la possibilité de la libération des résidus liés a été étudiée par addition, au sol étudié, du sol frais du même type et incubation pendant 90 jours. Les résultats ont montré la re-extractibilité de 8 à 15% et la minéralisation de 1 à 4% des résidus liés en fonction du temps d'incubation.

L'incorporation des résidus liés dans la fraction de l'Humine peut-être considérée comme un processus contribuant à réduire les risques de pollution en raison de l'insolubilité de cette fraction dans l'eau. Mais leur stabilisation à long terme, peut constituer une menace pour l'environnement. De plus, il y a une nette prédominance de la quantité des résidus contenue dans la fraction organique soluble (AF et AH). Ceci peut avoir un rapport important avec leur biodisponibilité et leur migration dans le sol, du moment que l'AF est la fraction de la matière organique la plus soluble dans l'eau. De plus, les quantités de résidus re-libérés, peuvent être considérées comme une indication des quantités de résidus liés qui conservent un risque environnemental potentiel.

Mots-clés : carbofuran, résidus liés, fractionnement de la matière organique, biodisponibilité, sol, Loukkos.

توزيع وتوفر مخلفات الكاربو فران العالقة في تربة طينية بمنطقة اللوكوس

ملخص

يعتبر الكربوفوران من المبيدات الحشرية (من فئة الكاربامات) ذات الاستعمال الواسع في عدة زراعات وبالخصوص في زراعة الشمندر السكري، قصب السكر، والخضروات، وفي المنتوجات النباتية الأخرى.

واستعمال المبيدات غالبا ما يكون مفرطا وغير مقننا، الشيء الذي قد يؤدي إلى تلوث البيئة (التربة – الزراعة – المياه) علما بأن درجة التسمم لهذا المبيد عالية جدا.

وتعتبر دراسة مخلفات المبيدات من الوسائل الهامة جدا في تقدير وتخمين كفاءتها وأهليتها على التنقل في التربة وبالتالي تقدير مخاطرها المحتملة على تلوث البيئة خاصة تلوث المياه السطحية والجوفية.

ولهذا قمنا بهذه التجربة التي تهدف إلى دراسة تواجد و انتشار مخلفات الكاربوفوران العالقة بالتربة (résidus liés) وذلك من أجل تقييم خطورة تلوث المياه الجوفية من جهة، ومن جهة أخرى دراسة انفصالهم من التربة مع مرور الوقت باعتبار أن هذا النوع من المخلفات يمكن أن يشكل خطورة على البيئة بعد عملية انفصال وتحلل محتملة من التربة.

وفيما يخص دراسة تواجد هذه المخلفات، استعملنا طريقة (التقسيم الكيماوي Fractionnement chimique)الذي يرمي إلى تقسيم المادة العضوية إلى 3 أجزاء رئيسية: حامض فولفيك (Acide fulvique) حامض هوميك (Acide Humique) والهومين (Humine)

و قد أظهرت النتائج على أن أغلبية مخلفات المبيد 66٪ (مرتبطة بالجزء العضوي) حامض هوميك وحامض فولفيك) مما قد يكون له أثر سلبي على تلوث المياه، علما بأن هذا الجزء من المادة العضوية يعتبر الأكثر تحللا في الماء.

وفيما يخص دراسة انفصال مخلفات المبيد العالقة بالتربة وذلك بعد خلطها مع تربة طبيعية، أظهرت النتائج على أن المخلفات التي تنفصل من التربة تتزايد مع مرور الوقت بحيث وصلت إلى 15٪ من إجمالي مخلفات المبيدات العالقة خلال 90 يوما في حين 4٪ تم تعدينها (minéralisation)، الشيء الذي قد يضاعف من تلوث المياه الجوفية وبالتالي ينعكس سلبا على الإنسان والبيئة.

الكلمات المفتاح : كاربوفوران، المخلفات العالقة، تقسيم المادة العضوية للتربة، تربة، لوكس.

Distribution and bioavailability of carbofuran bound residues in a clay soil of Loukkos.

Abstract

Carbofuran (2,3-dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl methylcarbamate) belonging to the N-methylcarbamate class, is a versatile broad spectrum systemic insecticide and nematocide registered for use in Morocco to control many +soil insect pests on a variety of crops such as sugar beet, sugar cane, and market-gardening.

Study of bound residues is very important tool in the evaluation of their potential hazard to the environment, particularly to ground water resources because of their possible release.

Experiments were conducted to study the distribution and fractionation of carbofuran bound residues and their release by microorganisms in the soil using ^{14}C radiotracer technique.

The distribution study was conducted, using the chemical fractionation method leading to separate the 3 main organic matter fractions; fulvic acid (FA), humic acid (HA) and humine (H), in order to estimate the risk of immobilization of these residues, specially the threat to groundwater contamination. The result showed that a considerable proportion of bound residues was associated to the soluble organic matter fraction (FA and HA) with 66%, while the humine fraction contained 34%.

On the other hand, the possibility of the release of bound residues was investigated in soil by inoculation with fresh natural soil during 90 days. The result showed that 8 to 15% of the total bound residues was released as extractable residues, and 1 to 4% was mineralized.

The incorporation of the residues in the humine fraction (34%) is regarded as a process contributing to reduce the risks of their dispersion in soil, and water pollution because of the insolubility of this fraction in sol solution. But their long-term stabilization may be a threat to the environment. On the other hand, the clear prevalence of the quantity of residues contained in the soluble organic fraction (AF and AH), may have an important bearing on its bioavailability, since FA is considered to be the dominant soluble organic matter fraction present in soil. Moreover, the re-extraction of the bound residues confirms the possible release of a part of these residues which can preserve a potential environmental risk.

Key-words: carbofuran, bound residues, fractionation of soil organic matter, bioavailability, soil, Loukkos.

Introduction

Les résidus liés sont des espèces chimiques provenant des pesticides. Ils ne sont pas extractibles par des méthodes qui ne changent pas, de manière significative, leur nature (Roberts et *al.*, 1984; Führ et *al.*, 1998).

Leur formation résulte d'un processus de stabilisation issu de l'évolution du phénomène de rétention au cours duquel les pesticides et leurs produits de dégradation évoluent vers des formes de moins en moins disponibles (Bertin et Schiavon, 1989; Senesi, 1992; Loiseau 2001).

C'est grâce à l'utilisation des traceurs radioactifs, en particulier l'isotope 14C, que leur présence a été mise en évidence. Ils ne sont pas détectables par les méthodes d'analyses conventionnelles en raison de la difficulté de leur extraction. Par conséquent, la quantification des résidus totaux des pesticides, sans utilisation de ces techniques, est souvent sous estimée (Führ, 1982; Khan 1982).

Les deux principaux mécanismes invoqués pour la formation des résidus liés sont (i) la formation de liaison(s) covalente(s) entre le pesticide et/ou ses dérivés et les constituants des sols ; (ii) le piégeage physique du composé et/ou de ses dérivés dans la matrice sol (Calderbank, 1989; Bollag et *al.*, 2002). Quel que soit le mécanisme invoqué, la matière organique des sols est le facteur clé.

La formation de résidus liés peut être considérée comme un processus de stabilisation provoquant une augmentation de la persistance des pesticides dans les sols. Ainsi, la formation de ces résidus pose le problème de leur devenir et de leurs risques potentiels à long terme. D'un point de vue environnemental, il apparaît que leur immobilisation est avantageuse, et peut être considérée comme un processus contribuant à réduire les risques de dispersion des résidus dans les sols et de pollution des eaux (Calderbank, 1989). Il s'avère cependant que, suite à une éventuelle re-libération, ces résidus peuvent devenir une menace à long terme pour l'environnement et contribuer ultérieurement à une pollution diffuse (Barriuso et al., 2000). En effet, plusieurs chercheurs ont démontré la libération de ces entités chimiques sous l'action des microorganismes du sol et leur biodisponibilité causant ainsi des problèmes dans l'environnement (Khan et Ivarson, 1982; Scheunert et Reuter, 2000 ; Gevao et al., 2001).

La localisation des sites de liaisons dans les fractions de sol est d'un grand intérêt du moment qu'elle est utilisée pour estimer les risques de mobilisation des résidus (Nichiolls, 1988; Andreux et al., 1991; Bertin et Schiavon, 1989). Elle a été étudiée par plusieurs chercheurs. Khan et Hamilton, (1980) ont démontré que les résidus liés sont localisés dans les 3 fractions majeures de la matière organique du sol, à savoir l'acide fulvique (AF), l'acide humique (AH) et l'humine (H).

Le carbofuran (2,3-dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl methylcarbamate) est un insecticide/nématicide de la famille des carbamates. Il est considéré parmi les carbamates les plus utilisés dans le monde grâce à son large spectre d'action sur une importante

gamme d'insectes et de ravageurs (Ezzahiri et al., 2004) sur plusieurs cultures (betterave à sucre, canne à sucre, maïs, riz, pomme de terre, coton, tournesol, etc) (Chapalamadugu et Chaudhry, 1992; Jaramillo et *al.*, 2000). En conséquence, il a attiré une grande attention comme une alternative aux insecticides organochlorés, très persistants et très toxiques. Cependant, en raison de sa large utilisation, il présente une préoccupation internationale et menace aussi bien la santé humaine que l'environnement. Cette menace est accentuée par la détection de cette substance dans des eaux superficielles (Trabue et al., 1997) et souterraines (Bouchway et *al.*, 1992) en raison de sa mobilité (Sukop et Cogger, 1992) et de son lessivage (Felsot et Wilson, 1980). A cause de sa toxicité, son utilisation sous formes de granules est interdite aux USA depuis 1991 (Erwin, 1991) et au Canada à partir de 1993 (Agriculture Canada, 1993).

Dans le but de mieux comprendre le devenir de cet insecticide dans l'environnement, nous poursuivons nos recherches sur son comportement dans un sol argileux (Station de M'rissa) du périmètre du Loukkos (Benicha et Azmani, 2004a,b).

Les objectifs spécifiques de ce travail sont (i) d'étudier la répartition des résidus liés du carbofuran dans les fractions de la matière organique du sol en fonction du temps et (ii) de déterminer leur éventuelle libération et dégradation.

Matériels et méthodes

Tous les travaux (préparations, extractions et analyses radioactives) ont été réalisés au laboratoire des résidus de pesticides du CRRA de Tanger.

Carbofuran

Le carbofuran, marqué uniformément au noyau aromatique au ^{14}C, a été fourni par l'Agence International de l'Energie Atomique dans le cadre du projet MOR/5/023 sur les résidus de pesticides. Des solutions diluées, ont été préparées à partir du carbofuran-^{14}C et du carbofuran pur (étalon).

Sol

Le sol étudié est un sol argileux du périmètre du Loukkos (Station expérimentale de M'rissa). Il est caractérisé par un rapport C/N faible (environ 6) inférieur à la limite de 12 indiquant une minéralisation poussée du carbone organique. Ses caractéristiques physico-chimiques sont présentées dans le tableau 1. Il provient d'une étude antérieure sur la dissipation du carbofuran (Benicha and Azmani, 2004b) et ne contient que des résidus liés. Il est séché à l'air libre, broyé et homogénéisé, puis utilisé.

Dispositif de contrôle de la minéralisation du carbofuran ^{14}C

La minéralisation du carbofuran est effectuée, par incubation du sol avec le pesticide, à l'aide des flacons biométriques. Le $^{14}CO_2$ formé est piégé dans l'éthanolamine et la radioactivité correspondante est dosée à par le scintillateur en milieu liquide.

Détermination des types de résidus

La détermination des résidus totaux et des résidus liés (non extractibles) est faite à l'aide de l'Oxydateur Biologique du Matériel qui sert à obtenir du $^{14}CO_2$ après combustion, à haute température (900°C), des échantillons déjà traités par le carbofuran. Le $^{14}CO_2$ formé est piégé par l'éthanolamine. La détermination des résidus libres (extractibles) est réalisée par l'extraction de l'échantillon au méthanol à l'aide de l'extracteur de soxhlet.

Mesure de la radioactivité

La mesure de la radioactivité se fait à l'aide du compteur à scintillation en milieu liquide après avoir ajouté à l'échantillon à doser, une solution scintillante à base du xylène contenant le PPO (2,5-diphenyl oxazole) et le POPOP (1.4 bis/2 (5-phenyloxazolyl)-benzène) et le naphtalène. La méthode du standard interne a été utilisée pour la correction du quench.

Répartition des résidus liés dans la matière organique du sol

Pour localiser les résidus du ^{14}C dans le sol, nous avons procédé au fractionnement de la matière organique selon la méthode de Thibaud et al.,(1983) ; Le sol est mélangé à une solution 0.1N de NaOH et 0.1M de pyrophosphate de sodium (Na^4P2O7) et agité par retournement pendant 1 heure. Le mélange est ensuite centrifugé à 4000 tr/min pendant 20 min. Le précipité obtenu représente les humines. Les extraits alcalins contiennent les acides humiques (AH) et les acides fulviques (AF). Les AH sont précipités par ajustement du pH à 2 avec H_2SO_4. Après 30 min à 4°C, les solutions sont centrifugées à 4000 tr/min pendant 20 min et les surnageants contenant les AF sont récupérés. Les AH précipités sont dissous dans 10 ml de NaOH 0.1N, et la radioactivité des AH et AF est mesurée à l'aide de la Technique de la Scintillation Liquide (TSL). La fraction de l'humine subit une combustion et l'activité ($^{14}CO_2$) est déterminée par la TSL.

Biodisponibilité des résidus liés

Des échantillons de 50g sont mélangés avec la même quantité et le même type de sol (fraîchement collecté et tamisé à 2 mm et n'ayant pas reçu de traitement du carbofuran) sont placés dans des flacons biométriques standards de 250 ml. 20 ml d'éthanolamine (grade de scintillation) sont placés dans le bras du flacon pour piéger le $^{14}CO_2$ libéré. De l'eau distillée est ajoutée au mélange afin de se placer à une humidité équivalente à 70% de la capacité de rétention. Les flacons sont ensuite bouchés, et l'humidité est contrôlée et ajustée, si nécessaire, périodiquement par pesage des flacons. Cette expérience a été conduite sur une durée de 90 jours sur 7 échantillons (différenciés par le temps d'incubation) avec trois répétitions. Des prélèvements à des intervalles de temps de 30, 60 et 90 jours ont été effectués. Le $^{14}CO_2$ est quantifié et le sol de chaque échantillon est ex-

trait par du méthanol au soxhlet pour déterminer les résidus extractibles. Le sol extrait est ensuite séché à l'air libre puis subit une combustion à 900°C (Oxydateur Biologique) pour déterminer la quantité des résidus restants liés.

Analyses statistiques

La comparaison des moyennes est faite par l'analyse de la variance à un critère de classification selon le test de Snedecor. La comparaison multiple des moyennes est faite par le test de Student en utilisant la PPDS à 5%.

Résultats et discussion

Répartition des résidus liés dans la matière organique du sol

Le résultat de fractionnement de la matière organique (MO) montre l'incorporation des résidus liés dans toutes les fractions ; les extractions alcalines permettent la solubilisation de 65% des résidus liés totaux (Figure 1). L'hydrolyse acide (H_2SO_4) permet de solubiliser 32% de résidus liés et les résidus non-solubilisés contenus dans l'Humine représentent 25 %. Le résultat montre qu'initialement ces résidus sont associés principalement à la fraction de l'humine avec plus de 50% des résidus liés. Cependant avec le temps, il paraît que ces résidus se libèrent de la fraction de l'Humine et migrent et s'incorporent dans les fractions humiques (AF et AH) avec une prédominance dans la fraction de l'AF (Figure 1). Ainsi la répartition de ces résidus, pour l'échantillon du 168ème jour d'incubation, montre l'incorporation de quantités considérables de ces résidus dans la fraction de l'AF avec 36 % tout en gardant une proportion importante des résidus dans la fraction de l'humine (34 %), alors que pour la fraction de AH, on assiste à une légère augmentation avec le temps pour atteindre 29%.

Des résultats similaires ont été obtenus par Hussain et al. (1986). Ces auteurs ont trouvé qu'au bout de 20 jours d'incubation du carbofuran dans un sol argilo-limoneux, la fraction de l'AF contient la majorité avec plus de 44 %, suivit de l'AH avec 38 % et de l'H avec 20 % des résidus liés. Ils ont trouvé que les résidus contenus dans l'Humine migrent en fonction du temps vers l'AF et l'AH.

La présence des résidus liés immobilisés dans le sol constitue une préoccupation par la pollution de l'environnement. La question qui se pose est : Est ce que ces résidus liés sont « conservés » dans le sol sans effets, ou plutôt représentent un réservoir des résidus toxiques qui peuvent être libérés ultérieurement ? L'étude de la biodisponibilité de ces résidus liés est donc nécessaire pour répondre à ces questions.

Biodisponibilité des résidus liés

Les résultats de la biodisponibilité des résidus liés du carbofuran, sont présentés dans la figure 2. Ils montrent que les quantités de résidus rendus extractibles représentent 7 à 15 % de la quantité totale, et que 1 à 4% des résidus liés sont minéralisés sous forme de $^{14}CO_2$.

Nous constatons que les quantités des résidus rendus extractibles augmentent de façon très hautement significative ($P<0.001$) en fonction du temps d'incubation (mois) et diminuent avec le temps de résidence des résidus liés dans le sol, d'une façon très significative ($P<0.01$).

De même, les quantités minéralisées augmentent en fonction du temps d'incubation (mois) d'une façon très significative ($P<0.001$), alors qu'elles diminuent, en fonction du temps de résidence des résidus liés dans le sol, d'une façon significative ($P<0.05$) (Figure 3).

La diminution en fonction du temps de résidence des résidus liés observée, aussi bien pour les quantités rendues extractibles que pour les quantités minéralisées, peut être expliquée par le fait que que les résidus liés deviennent de plus en plus stabilisés dans le sol en fonction du temps de résidence. Ceci confirme les résultats trouvés lors de l'étude sur la rétention du carbofuran par le sol (Benicha et Azmani, 2006). Leur attaque devient de plus en plus difficile en raison des interactions avec les constituants du sol, ce qui explique la diminution de leur libération (dégradation) et de leur minéralisation avec le temps.

Les taux de minéralisation sont faibles et ne dépassent pas 4%. Cependant les taux de leur ré-extractibilité sont nettement supérieurs. Ceci suggère que les microorganismes libèrent initialement les résidus liés par rupture des liaisons entre les molécules du pesticide et la matrice du sol, ensuite ils les dégradent et les minéralisent pour leur propre besoin. Des résultats menés par Khan et Behki (1990) ont montré une ré-extractibilité de 30 à 35 % des résidus liés d'atrazine des sols inoculés avec des sols frais. Gevao et al. (2001) ont également obtenu une ré-extractibilité de résidus liés d'atrazine du même ordre de grandeur (24 % des résidus liés). Khan et Ivarson (1981) ont rapporté la libération de 27% des résidus liés de la prometryne par les microorganismes du sol, après 22 jours d'incubation du sol contenant les résidus liés avec un sol frais. Par contre, ils ont observé que l'évolution de $^{14}CO_2$ durant cette période était négligeable. Khan et Ivarson (1982) ont obtenu, pour le même pesticide incubé dans un autre type de sol, une libération de 25 à 30% des RL après 28 jours d'incubation avec un sol frais. Ils ont observé une faible minéralisation indiquant la rupture du noyau aromatique du produit libéré comme réaction mineure. Roberts et Standen (1981) ont montré que de 25 à 40% des résidus liés de la cypermethrine sont minéralisés après incubation des résidus liés avec un sol frais.

Conclusion

Les résidus liés posent le problème de leur devenir dans l'environnement à cause de leur stabilisation. L'étude de leur localisation dans la matière organique du sol a montré l'incorporation de plus de 65% dans la fraction organique soluble (AF+AH). En conséquence, cette partie peut être solubilisée et les résidus dans l'AF peuvent être, par la suite, plus biodisponibles et peuvent constituer un risque majeur par migration dans le sol.

D'autre part, l'étude de leur biodisponibilité (possibilité de re-extractibilité) a montré la ré-extraction de 15% et la minéralisation de 4% pendant 90 jours. Ceci montre le relargage d'une partie de ces résidus qui peut constituer une source de pollution de l'environnement.

Références bibliographiques

Agriculture Canada. 1993. Special Review of Carbofuran Insecticide: Effects on Avian Fauna and Value to Agriculture. Direction générale, Production et inspection des aliments, Direction de l'industrie des produits végétaux. Ottawa, Ontario. 53p.

Andreux F., Schiavon M, Bertin G, Portal J.M. and Barriuso E. 1991. The usefulness of humus fractionation methods in studies about the behaviour of pollutants in soils. Toxicol. Environ. Chem., 31/32: 29-38.

Barriuso, E., Soulas G. et Schiavon M. 2000. Rétention et dégradation des pesticides dans les sols. Hydrogéologie, 1: 49-56.

Benicha M. et Azmani A. 2006. Etude de l'adsorption et de la désorption du carbofuran-14C dans un sol argileux du Loukkos. Al Awamia, (accepté pour publication dans le N°116).

Benicha M., and Azmani A. 2004a. Mineralization, degradation and volatilization of 14C-Carbofuran in a Moroccan soil . al Awamia, 109-110: 222-235.

Benicha M., and Azmani A. 2004b. Distribution, dissipation and leaching of 14C-Carbofuran in a Moroccan sugar beet field soil. al Awamia, 111: 69-85.

Bertin G. et Schiavon M. 1989. Les résidus non extractibles de produits phytosanitaires dans les sols. Agronomie, 9: 117-124.

Bollag J.M., Strynar M., Ahn M.Y., and Dec J. 2002. Characterization of enzymatic or abiotic immobilization of xenobiotics in soil. In: Developments in Soil Science, volume 28B, Violante A, Huang P.M., Bollag J.M.,and Gianfreda L. (eds), p: 289-299.

Bouchway R.J., Hurst H.L., Perkins L.B., Tian L., Guiberteau C.C., Young B.E.S., Ferguson B.S., and Jennings H.S. 1992. Atrazine, alachlor and carbofuran contamination of well water in central Maine. Bull. Environ. Toxicol., 49: 1-9.

Calderbank A. 1989. The occurrence and significance of bound pesticide residues in soil. Rev. Environ. Cont. Toxicol., 108 : 71-103.

Chapalamadugu S., and Chaudhry G.R. 1992. Microbial and biotechnological aspects of metabolism of carbamates and organophosphates. Crit. Rev. Biotech., 12 : 357-389.

Erwin N.W. 1991. Carbofuran and bird kills: regulation at a Snail's Pace. J. Pestic. Reform, 11(4): 15-17.

Ezzahiri B., Bouhache M., Mihi M. et Erraki I. 2004. Index Phytosanitaire Maroc. Ed. Association Marocaine de Protection des Plantes. Impression et Diffusion Dar al Qalam, 258 p.

Felsot A., and Wilson J. 1980. Adsorption of carbofuran and movement on soil thin layers. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 24: 778-82.

Führ F. 1982. Fate of herbicide chemicals in the agricultural environment with particular emphasis on the application of nuclear techniques. IAEA-SM-263/32.. In : Agrochemicals : fate and food and the environment. Proceeding of a symposium, Rome, 7-11 June 1982. International Atomic Energy Agency, Vienna, p: 99-111.

Führ, F. Ophoÿ H., Burauel P., Wanner U., and Haider K. 1998. Modification of the definition of bound residues. In Senate Commission for the Assessment of Chemicals Used in Agriculture, editor, Pesticide bound residues in soil, volume 2, Wiley-VCH, DFG, p: 175-176.

Gevao B., Mordaunt C., Semple K.T., Piearce T.G., and Jones K.C. 2001. Bioavailability of nonextractable (bound) residues to earthworms. Environ. Sci. Technol., 35: 501-507.

Hussain A, Azam F., and Malik K.A. 1986. Bound residues of 14C-Carbofuran in soil. In: Quantification, nature, and bioavailability of bound 14C pesticides residues in soil, plants and food. Panel Proc. Series, STI/PUB/724, IAEA, Vienna, p: 23-29.

Jaramillo R., Bowen W., and Stoorvogel J.J. 2000. Carbofuran presence in soil leachate, groundwater, and surface water in the potato growing area in Carchi, Ecuador. International Fertilized Development Center, CIP Program Report, Quito, Ecuador, p: 355-360.

Khan S.U., and Hamilton H.A. 1980. Extractable and bound (nonextractable) residues of prometryn and its metabolites in an organic soil. J. Agric. Food Chem., 28: 126-132.

Khan S.U., and Ivarson K.C. 1981. Microbial release of unextracted (bound) residues from an organic soil treated with prometryn. J. Agric. Food Chem., 29: 1301-1303.

Khan S.U., and Ivarson K.C. 1982. Release of soil bound (nonextractable) residues by various physiological groups of microorganisms. J. Environ. Sci. Health, B17(6): 737-749.

Khan. S.U. 1982. Bound pesticide residues in soil and plants. Res. Rev., 84: 1-25.

Khan S.U., and. Behki R. M. 1990. Effects of pseudomonas species on the release of bound 14c residues fromsoil treated with [14C]atrazine. J. Agric. Food Chem., 38: 2090-2093.

Loiseau L. 2001. Processus de stabilisation des pesticides dans les sols : mécanismes impliqués, caractérisation et biodisponibilité des résidus liés (ou non extractibles) de l'atrazine. Thèse de doctorat, Université Paris 6 (France), 169 p.

Nichiolls P.H. 1988. Factors influencing entry of pesticides into soil water. J. Agric. Food Chem., 33: 567-569.

Roberts T. R., and Standen. M.E. 1981. Further studies of the degradation of the pyrethroid insecticide cypermethrin in soils. Pestic. Sci., 12: 285-296.

Roberts T. R., Klein W., Still G.G., Kearney P. C., Dresher N., Desmoras J., Esser H. O., Aharonson N., and Vonk J. W. 1984. Non-extractable pesticide residues in soils and plants. Pure Appl. Chem, 56: 945-956.

Senesi N. 1992. Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. Sci. Tot. Environ., 123/124: 63-76.

Scheunert I., and Reuter S. 2000. Formation and release of residues of the 14C-labelled herbicide isoproturon and its metabolites bound in model polymers and in soil. Environ. Pollut., 108: 61-68.

Sukop M., and Cogger C.G. 1992. Adsorption of carbofuran, metalaxyl, and simazine :Koc evaluation and relation to soil transport. J. Environ. Sci. Health, B27: 55-590.

Thibaud M.C., Bastide J., Coste C.M., and Cahet G. 1983. Effect of application on a herbicide propyzamide into soil by study of mineralization of glucose 14C (U) and distribution of radioactivity in various fractions of the soil (Laboratory and open field tests). J. Environ. Sci. Health, B18, 2: 229-252.

Trabue S.L., Feng X., Ogram A.V., and Ou L.T. 1997. Carbofuran degradation in soil profiles. Environ. Sci. Health, B32/6: 861-878.

Tableau 1. Caractéristiques du sol

pH (eau)	pH (KCl)	Azote Total(%)	Matière organique(%)	Argile(%) (<2mm)	Limon (%) (2-50mm)	Sable (%) (50-200mm)	classe texturale
7.8	7.2	0.22	2.14	50.2	35.6	14.2	argileuse

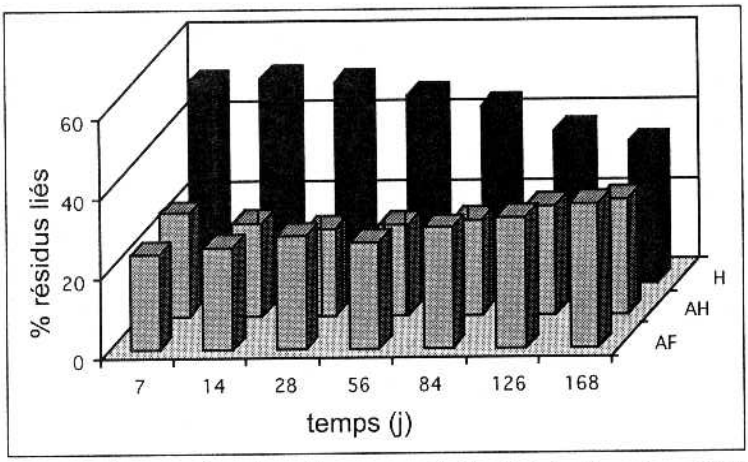

Figure 1: Evolution, en fonction du temps, de la distribution des résidus non extractibles du carbofuran dans les fractions de la matière organique.

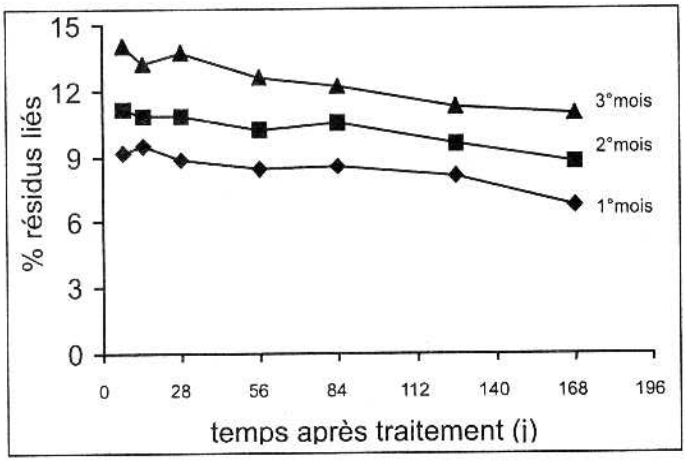

Figure 2: Libération des résidus liés du carbofuran en fonction du temps (résidus rendus extractibles)

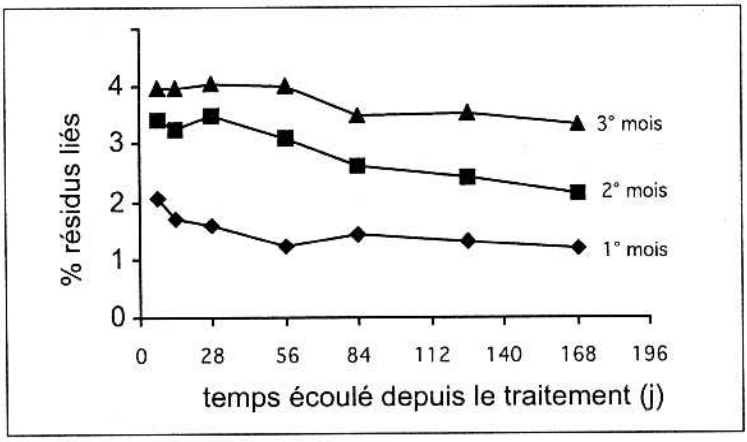

Figure 3 : Minéralisation des résidus liés du carbofuran en fonction du temps (évolution de la formation de $^{14}CO_2$)