

La photolyse des pesticides sur les feuilles

Comprendre les réactions afin d'améliorer l'efficacité des traitements phytosanitaires

Claire Richard, Alexandra ter Halle, Pascal de Sainte-Claire et Mohamad Sleiman

Résumé La lumière du jour accélère la perte par évaporation et provoque la photodégradation des molécules actives utilisées dans les traitements phytosanitaires. Cette dégradation induite par l'absorption du rayonnement solaire par les molécules actives a lieu à la surface des végétaux juste après leur pulvérisation. Il est important d'étudier ces réactions qui entraînent une baisse de l'efficacité des traitements chimiques du fait de la disparition prématurée des pesticides afin d'optimiser les formulations ou de rendre les molécules actives moins photosensibles. Pour illustrer ces phénomènes, quelques exemples sont présentés dans cet article.

Mots-clés Végétaux, cire épicuticulaire, rayonnement solaire, phototransformation, photoproduits, traitements phytosanitaires.

Abstract **Photolysis of pesticides on leaves: toward the understanding of these reactions for improving the efficacy of phytosanitary treatments**

Solar light enhances the loss by evaporation and may cause the photodegradation of light-absorbing active ingredients used in phytosanitary treatments. This degradation occurs at the surface of leaves after application and leads to a reduction of the treatments efficacy. It is important to study and better understand these reactions because of the early pesticides dissipation, to improve pesticides composition or modify their chemical structure making them less photosensitive. This paper gives some examples of such photoreactivity.

Keywords Leaves, epicuticular wax, solar light, phototransformation, photoproducts, phytosanitary treatments.

L'utilisation massive de pesticides (herbicides, fongicides ou insecticides) sur les cultures conduit inévitablement à une pollution chimique des différents compartiments environnementaux, notamment des eaux de surface et du sol. Face à ce problème sanitaire, le Grenelle de l'environnement (2007) a élaboré le plan Ecophyto 2018 qui vise en particulier à une réduction significative de leur usage. Pour y parvenir, il est essentiel de limiter les pertes en matières actives entre le moment où elles sont pulvérisées sur les cultures et celui où elles remplissent leur fonction. Plusieurs phénomènes concourent à la dissipation de la matière active : le lessivage par l'eau de pluie ou la rosée du matin, la volatilisation favorisée par le vent, la métabolisation par la plante elle-même une fois que la molécule est entrée au sein de la plante, et enfin la photolyse accentuée par le fait que les feuilles se tournent naturellement vers le Soleil pour intercepter le maximum de lumière (*figure 1*).

Beaucoup de matières actives absorbent le rayonnement solaire, c'est-à-dire les photons de longueur d'onde supérieure à 290-295 nm, pendant leur temps de résidence à la surface des feuilles et sont ainsi susceptibles de se transformer chimiquement et de perdre leurs propriétés biologiques [1]. Cette photolyse conduit non seulement à une dissipation prématurée de la matière active, mais elle génère en outre de nouvelles molécules, appelées photoproduits, qui sont éventuellement indésirables et dont on ne sait généralement que peu de chose sur le plan toxicologique. L'objectif de nos recherches est de documenter cette question. Nous cherchons à évaluer et à

comprendre la photodégradabilité des matières actives dans les conditions les plus proches possibles des conditions réelles en champ, c'est-à-dire lorsque la matière active est sous forme de dépôt sec à la surface des feuilles.

La surface des feuilles, un milieu réactionnel tout à fait particulier

La surface des feuilles est recouverte d'un mince film de cuticule mesurant entre 0,1 et 10 μm d'épaisseur. Elle est constituée de cutine, un polymère insoluble dans l'eau à base d'hydroxyacides comprenant 16 à 18 atomes de carbone, et de cires, mélanges complexes de composés aliphatiques à longues chaînes, substitués ou non par des fonctions alcool, acide, ester, auxquels s'ajoutent des substances minoritaires telles que triterpènes, stéroïdes et flavonoïdes [2]. La cuticule est donc une barrière hydrophobe. La diffusion des herbicides à travers cette barrière cuticulaire est nécessaire puisqu'ils doivent pénétrer dans la plante pour atteindre leur cible biologique, alors que les fongicides et les insecticides sont formulés afin de rester plus en surface.

On peut considérer que les matières actives sont exposées à la lumière solaire et donc susceptibles d'être photolysées tant qu'elles sont tout à fait en surface, voire dans la couche de cire épicuticulaire, c'est-à-dire la couche la plus externe de la cuticule. Mais lorsqu'elles ont pénétré plus profondément dans la cuticule et atteint les cellules, elles sont protégées de la

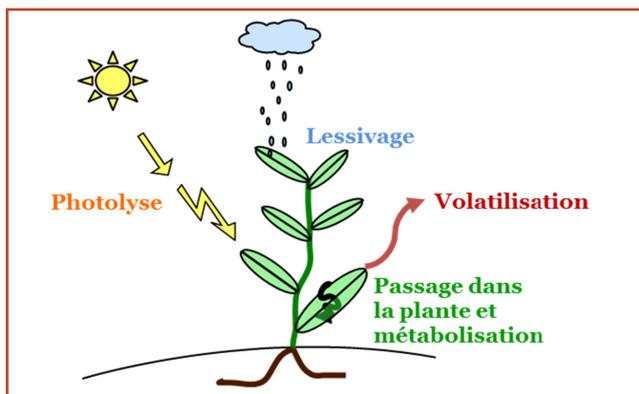


Figure 1 - Voies de dissipation et photolyse des matières actives sur les plantes.

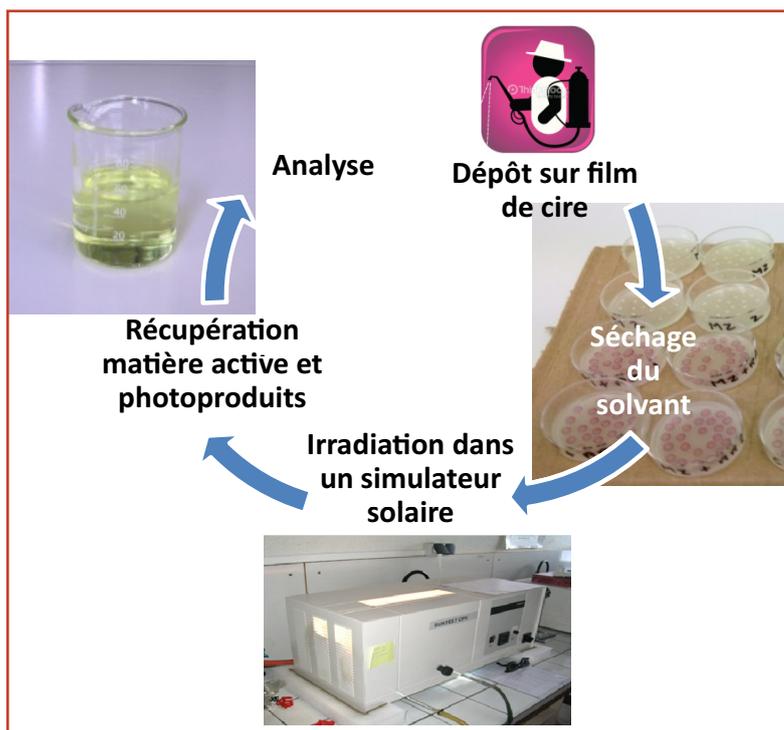


Figure 2 - Protocole expérimental pour les études de photodégradabilité des matières actives.

lumière. Pour mimer en laboratoire cette couche épicuticulaire, on utilise de la paraffine que l'on peut aisément travailler pour obtenir des films minces. La matière active, seule ou dans sa formulation commerciale, est déposée sous forme de gouttes à la surface du film, puis après séchage complet du solvant, elle est mise à irradier dans une enceinte délivrant un rayonnement dont la distribution spectrale est proche de celui effectivement reçu à la surface de la Terre. La disparition de la matière active et la formation de ses photoproduits sont ensuite suivies par spectrophotométrie et/ou chromatographie après récupération par rinçage du film avec un solvant approprié (figure 2).

Photolyse de la sulcotrione, un herbicide très photodégradable sous forme protonée

La sulcotrione est un herbicide de la famille des tricétones introduite en 1993. Sa photolyse dépend

beaucoup du milieu dans lequel elle se trouve (figure 3). Dans l'eau à pH neutre, c'est-à-dire dans un milieu ressemblant aux eaux de surface continentales, la molécule se photolyse très lentement, la durée de demi-vie étant de quelques dizaines de jours. La principale réaction est une photohydrolyse avec formation de l'acide 2-chloro-4-méthylthiobutanoïque [3]. À sec sur de la cire, dans des conditions identiques à celles prévalant lorsque la sulcotrione est pulvérisée sur les plantes, la photolyse est beaucoup plus rapide. La durée de demi-vie (temps au bout duquel la moitié est décomposée) n'excède pas quelques heures et la principale réaction est l'élimination de HCl accompagnée d'une cyclisation avec formation du xanthène-1,9-dione-3,4-dihydro-6-méthylsulfonyl [4] (figure 3).

Ces différences de photoréactivité sont dues à des différences dans l'état de protonation de la molécule dont le pKa est de 3,1. L'hydrogène acide est porté par l'atome de carbone situé en position α des trois carbonyles. À pH neutre, la molécule est sous forme anionique alors qu'elle est partiellement protonée lorsqu'elle est déposée sur la cire à très forte concentration. Or la photocyclisation ne se produit qu'à partir de la forme protonée. Des essais en conditions réelles ont été menés afin de valider les résultats de laboratoire [5]. Des prélèvements de feuilles de maïs ont été effectués dans un champ traité avec du Mikado[®] qui est la formulation commerciale de la sulcotrione. Les feuilles ont été rincées et les solutions de rinçage analysées par chromatographie. Une heure après le traitement au Mikado[®], le produit de photocyclisation est déjà détecté. Le lendemain, il ne reste plus que 10 % de sulcotrione et le produit de photocyclisation atteint presque 25 % du bilan chimique.

Photoréactivité du chlorothalonil, un fongicide phototoxique

Le chlorothalonil (1,3-dicyano-tétrachloro benzène) est une molécule chlorée très peu soluble dans l'eau. L'étude de sa photochimie en milieu apolaire nous a permis de mettre à jour d'étonnantes propriétés de sensibilisateur. Après absorption de la lumière par le chlorothalonil, l'état excité triplet est peuplé avec un rendement quantique proche de 1. Cet état excité est extrêmement oxydant et se révèle capable d'arracher des atomes d'hydrogène à des solvants tels que les alcanes, ce qui conduit à sa photoréduction. De plus, l'état excité triplet réagit avec l'oxygène de l'air et génère de l'oxygène singulet avec un rendement également proche de 1 (figure 4) [6]. Cette forme d'oxygène est bien connue pour son fort pouvoir oxydant à l'égard des molécules ou des espèces vivantes, si bien que le chlorothalonil

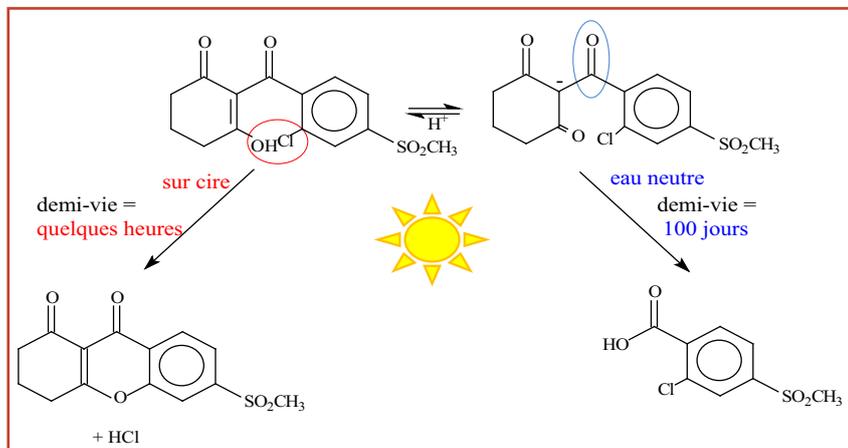


Figure 3 - Photolyse de la sulcotrione en fonction du milieu. Dans l'eau, il se forme de l'acide 2-chloro-4-méthylthiobutanoïque et sur cire, du xanthène-1,9-dione-3,4-dihydro-6-méthylsulfonyl.

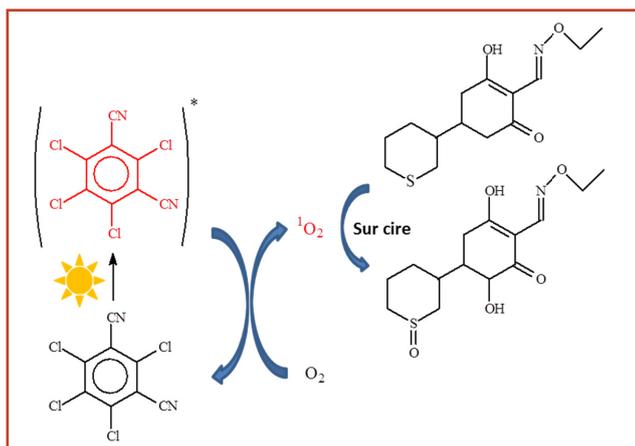


Figure 4 - Production d'oxygène singulet à partir du chlorothalonil et oxydation de la cycloxydime par l'oxygène singulet.

est phototoxique. La réactivité photochimique tout à fait singulière du chlorothalonil a deux conséquences sur le plan pratique. La première concerne l'effet des différents adjuvants contenus dans la composition commerciale ; ceux-ci contiennent dans leurs structures des atomes d'hydrogène plus ou moins labiles susceptibles d'être arrachés par le triplet. En conséquence, on peut s'attendre à ce que la présence de ces adjuvants accélère la photoréduction du chlorothalonil. Il a effectivement été vérifié que le chlorothalonil formulé disparaît plus vite sous irradiation que la molécule à l'état pur. De plus, si le chlorothalonil est pulvérisé en mélange avec d'autres molécules actives, ce qui est maintenant fréquent, il peut accélérer leur photooxydation. Ceci a pu être démontré dans le cas particulier de la cycloxydime, un herbicide de la famille des triétones (figure 5). Lorsqu'elle est appliquée dans sa formulation Stratos® à 0,22 µg/cm² sur film de paraffine (correspondant à 200 g/ha pour la dose agricole) et irradiée dans le simulateur solaire réglé à une puissance de 500 W/m², la cycloxydime se photolyse déjà assez rapidement à l'air. La réaction majoritaire est la rupture de la liaison N-O avec formation de l'imine. En présence d'air et du chlorothalonil formulé (Fongil®) ajouté à 20 g/ha, ce qui ne représente que 1,3 % de la dose normalement utilisée pour ce fongicide, la durée de vie de la cycloxydime se trouve réduite de 30 %. Enfin, en présence de Fongil® à 150 g/ha, soit 10 % de la dose normale de traitement, la durée de vie est réduite de 71 % (figure 5). Le chlorothalonil accroît donc considérablement la vitesse de photodégradation de la cycloxydime. L'analyse des photoproduits de réaction a permis de plus de mettre en évidence un nouveau mécanisme de réaction avec une double oxydation de la cycloxydime au niveau de l'atome de soufre et du cycle dicétonique [7].

Conclusion

Ces travaux démontrent que la lumière solaire peut fortement accélérer la dissipation des produits phytosanitaires pendant le traitement des cultures et ainsi affecter les traitements eux-mêmes. Négliger ces réactions photochimiques, c'est augmenter indirectement les risques de pollution chimique diffuse. Les études de photodégradabilité des pesticides sur les plantes mériteraient donc de constituer un volet du plan Ecophyto 2018. Une autre des conclusions marquantes est relative au choix des conditions expérimentales pour les tests en laboratoire. Il est essentiel que les pesticides soient irradiés dans des milieux proches de ceux qu'ils rencontrent sur et dans les feuilles. Menées dans ces conditions, ces études peuvent apporter des pistes pour réduire la dissipation et la

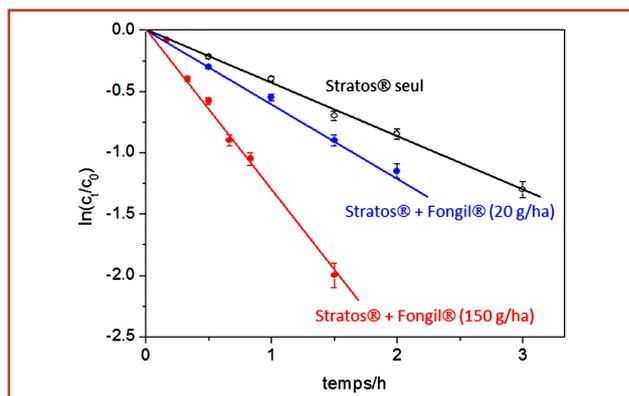


Figure 5 - Effet accélérateur du chlorothalonil sous forme Fongil® sur la photolyse de la cycloxydime sous forme Stratos® (200 g/ha). Les cinétiques de disparition sont du premier ordre. La durée de demi-vie de la cycloxydime est de 1,7 h en l'absence de chlorothalonil, de 1,2 h en présence de 20 g/ha de Fongil® et de 0,5 h en présence de 150 g/ha de Fongil®.

photogradation des matières actives, via une meilleure compréhension des réactions et des éventuels effets mutuels entre molécules.

Références

- [1] Katagi T., Photodegradation of pesticides on plant and soil surfaces, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, **2004**, 182, p. 1.
- [2] Biology of the plant cuticle, *Annual Plant Reviews*, M. Riederer, C. Müller (eds), Blackwell Publishing, **2006**, vol. 23.
- [3] Chaabane H., Vulliet E., Calvayrac C., Coste C.M., Cooper J.F., Behaviour of sulcotrione and mesotrione in two soils, *Pest. Manag. Sci.*, **2008**, 64, p. 86.
- [4] ter Halle A., Dmrcova D., Richard C., Phototransformation of the herbicide sulcotrione on maize cuticular wax, *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, 40, p. 2989.
- [5] ter Halle A., Piquet A., Richard C., An actual scenario demonstrating sulcotrione photodegradation on maize leaves after spraying, *Environ. Chem.*, **2007**, 4, p. 256.
- [6] Bouchama S., de Sainte-Claire P., Arzoumanian E., Oliveros E., Boukhamh A., Richard C., Photoreactivity of chlorothalonil in aqueous solution, *Environ. Sci.: Processes and Impacts*, **2014**, 16, p. 839.
- [7] Monadjemi S., Richard C., Chlorothalonil an efficient sensitizer able to promote the photooxidation of the herbicide cycloxydim on wax leave model, *J. Agric. Food Chem.*, **2014**, 62, p. 4846.



C. Richard



P. de Sainte-Claire



M. Sleiman



A. ter Halle

Claire Richard (auteur correspondant) est directrice de recherche au CNRS et **Pascal de Sainte-Claire** et **Mohamad Sleiman** sont maîtres de conférences à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF)*.

Alexandra ter Halle est chargée de recherche au CNRS, Laboratoire des IMRCP, Université Paul Sabatier**.

* Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF), UMR 6296 CNRS/Université Blaise Pascal/ ENSCCF, 24 avenue des Landais, BP 80026, F-63171 Aubière Cedex.
Courriel : claire.richard@univ-bpclermont.fr ; pascal.de_sainte-claire@ensccf.fr ; mohamad.sleiman@ensccf.fr

** Laboratoire des IMRCP, CNRS UMR 5623, Université Paul Sabatier, Bât. 2R1, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex 9.
Courriel : ter-halle@chimie.ups-tlse.fr