

CHAPITRE 04: LES PESTICIDES

1. Généralités

Le pesticide vient du mot anglais Pest qui signifie animal ou plante nuisible à la culture. Les pesticides ou produits phytosanitaires sont l'ensemble de substances chimiques, qui par leur effet peuvent détruire de façon totale ou partielle des espèces du milieu naturel. Ces substances chimiques sont diverses : minérales comme le soufre, le sulfate de cuivre (bouillie bordelaise) ; organiques naturelles comme la pyréthrine ; organiques de synthèses comme les organochlorés, les organophosphorés, les organométalliques, les tri azines, les dérivées de l'urée, les carbamates, ect...

2. Classification

Actuellement le nombre de ces composés est considérable pour cela les producteurs et utilisateurs les classent à partir de leur cible biologique :

- les insecticides contre les insectes ;
- les herbicides contre les mauvaises herbes ;
- les fongicides contre les champignons ;
- les acaricides contre les acariens ;
- les nématodes contre nématodes, vers, etc. ;
- les rodenticides contre les rongeurs ;
- les molluscides contre les mollusques ;
- les bactéricides contre les bactéries.

4. Devenir des pesticides dans l'environnement

Dès lors que les pesticides sont introduits dans l'environnement, ils subissent une multitude d'actions qui peuvent être d'ordre physique, chimique, biologique ou physico- chimique.

L'étude du comportement des produits phytosanitaires dans l'environnement concerne leurs mouvements (mobilité et dispersion) mais aussi leurs vitesses de dégradation qui rend compte de leur persistance dans le sol ou l'eau. Cette durée de persistance est déterminée en calculant la durée de demi-vie ($DT_{1/2}$ ou DT_{50}) qui représente la période au bout de laquelle 50% de la quantité initiale du produit ont disparu. Les travaux menés sur la dégradation des molécules pesticides ont pour buts :

- de déterminer la persistance de ces molécules dans l'environnement ;
- d'identifier les métabolites (sous-produits de la molécule mère) et d'en évaluer leur toxicité sur l'environnement donc l'impact de cette contamination.

5. Dégradation

La dégradation des pesticides résulte de l'action du milieu naturel sur la matière active de la formulation chimique.

6.1. La dégradation biotique

Les produits phytosanitaires se trouvent parfois éparpillés dans la nature par différents modes d'épandage. Par la suite, ils seront exposés aux actions des composants du milieu naturel.

La dégradation biotique résulte de l'action des microorganismes contenus dans le sol. La grande partie des pesticides est dégradée au niveau du sol par voie microbienne. Le sol offre de grandes potentialités en matières de diversité génotypiques et phénotypiques des populations microbiennes capables de dégrader des molécules xénobiotiques. La dégradation d'une molécule peut résulter de l'action, à des moments différents, de plusieurs souches microbiennes. En effet la couche arable d'un sol cultivé à l'équilibre peut contenir de 1 à 2 tonnes de microorganismes vivants par hectare. Cette microflore survit grâce à la matière organique du sol mais aussi aux autres matières organiques entrant dans ce même sol avant ou après action du milieu sur elles. Ces microorganismes peuvent libérer des protéines enzymatiques qui agissent sur les pesticides dans des proportions moins importantes. Les études menées par Bichat et al. (1999) démontrent qu'avec un certain rapport C/N des microorganismes sont capables de se servir de l'azote des groupes animés puis directement de l'hétérocycle. Le pesticide propanil peut être dégradé en 3,4-dichloroaniline et l'acide propanoïque sur le sol. La dégradation de ce pesticide est attribuée en grandes parties aux microorganismes du sol et indique d'autre part, la condensation du dérivé de l'aniline et la transformation ultérieure de l'acide en dioxyde de carbone.

. David et al., (2000) notaient que le méthylparathion subissait une désulfuration et déarylation. Yu-Huan et al., (2004) déclaraient avoir extrait et caractérisé l'enzyme fongique qui est responsable de l'hydrolyse de certains organophosphorés dont le méthylparathion, le parathion et le paraoxon. Il est important de remarquer que l'action des microorganismes sur les pesticides reste en étroite compétition avec des constituants de la matière organique, ainsi Wander et al., (2002) ont montré que l'hydrolyse du méthylparathion par une bactérie a été sensiblement affectée par l'ajout du 2-isopropyl-6-méthyl-4-pyrimidino qui est une source de C et N pour cette bactérie.

L'impact des plantes sur la dégradation des pesticides reste mal étudié de nos jours. A l'intérieur de la plante les produits phytosanitaires peuvent être dégradés sous l'action d'enzymes ou de réactions simples. La présence de la végétation favorise l'infiltration des pesticides ; ainsi Souiller (2000) estimait que la perte des pesticides par infiltration pouvait atteindre jusqu'à 99% si la zone traitée était herbacée.

Les conditions du sol (pH, température, ensoleillement, aération et humidité) peuvent influencer les mécanismes de biodégradation des pesticides. La même dégradation peut se produire dans l'eau sous l'action des organismes qui y vivent.

6.2. La dégradation abiotique

Elle s'effectue sur le sol sous l'effet des rayons solaires (réactions photochimiques) ou dans le sol par des réactions chimiques sous les effets des matières organiques ou d'argiles.

6.2.1. La photo décomposition

Elle se produit sous l'effet des rayons ultraviolets de longueurs d'ondes comprises entre 100 et 450 nm entre le visible et les rayons X. Les réactions photochimiques englobent différents types de réactions telles que des oxydations, des hydroxylations, des polymérisations, des déchlorinations, etc ... Les réactions se produisent soit directement par l'excitation de la molécule, soit par l'intermédiaire d'un autre composé susceptible lui-même d'être excité facilement. Les études montrent les pertes du méthylparathion par photolyse à 7%.

6.2.2. L'oxydation

Elle est généralement utilisée pour éliminer les résidus des pesticides dans les eaux.. Sauvegrain (1980) notait que le méthylparathion semblait être oxydé par l'ozone et le chlore. Beaucoup de travaux traitent de l'oxydation des produits phytosanitaires .

6.2.3. L'hydrolyse

Elle concerne la transformation du pesticide (composé soluble dans l'eau) sous l'influence de l'eau. La dégradation du méthylparathion semble être affectée par le pH et la salinité du milieu, ainsi la disparition du méthylparathion est plus rapide en milieu basique qu'en milieu acide. L'influence de la température et du pH est mise en exergue dans cette étude. L'hydrolyse du propanil induit la formation de plusieurs métabolites dont la dichloroaniline, la 3-chloroaniline et la proponamide

Le processus engendré par ces réactions est important aussi bien dans l'air et l'eau qu'à la surface des sols et du milieu végétal. Les transformations chimiques, les réactions les plus rencontrées dans ce cas, sont les réactions d'hydrolyse qui sont catalysées par des systèmes rédox dans les sols :

6.2.4. La dégradation par les matières organiques : La présence des groupements fonctionnels particulièrement la fonction acide donnent aux matières organiques une réactivité très importante.

L'activité dans ce cas peut être liée au pH et la température ;

6.2.5. La dégradation par les argiles: est due aux propriétés catalytiques que peut avoir un sol ; en effet certains sont des donneurs de protons qui résultent de la dissociation des molécules d'hydratation.

7. Les mécanismes de fixation et de transfert

Dès qu'un pesticide est déposé, il se répartit entre l'air, l'eau et le sol avec de nombreux mécanismes d'échanges qui dépendent de divers facteurs : la nature physico-chimique du pesticide, de sa formulation, des conditions climatiques, de la pédologie, de l'hydrogéologie du sol, etc. Les principaux phénomènes mis en jeu par les pesticides au niveau d'un sol sont : la volatilisation, la solubilisation, la précipitation et la coprécipitation, l'adsorption, la complexation, la biodégradation, l'hydrolyse, la photolyse, l'oxydation et la réduction. Dans l'environnement ces transformations provoquent les incidences suivantes: la migration (pollution diffuse), la rétention (pollution ponctuelle et diffuse) et les transformations (formation des métabolites). Un seul et même produit pourra être soumis à plusieurs phénomènes compétitifs et avoir plusieurs incidences en même temps..

7.1. Volatilisation et transport atmosphérique

La volatilisation des produits phytosanitaires dépend de plusieurs paramètres dont ceux qui sont liés aux propriétés de la matière active ou de l'effet de sa formulation (l'état physique, la tension de vapeur, etc...) d'autres sont liés à l'environnement et aux techniques de travail (humidité du sol, température ambiante, façon d'épandage du pesticide, etc....). En fonction d'un choix judicieux et surtout optimal les pertes peuvent passer de 50 à quelques pourcents; ainsi les pertes sur un sol sec sont toujours plus importantes que celles engendrées sur le même sol humide. Par exemple d'après les pertes de la trifluraline sur un sol sec sont de 50% alors qu'elles sont simplement de quelques pour cents sur le même sol humide. D'ailleurs, la pollution de certains endroits de notre planète par des produits phytosanitaires ne s'explique que par la volatilisation de ces derniers. Il a été démontrée, la présence de 49 pesticides et métabolites dans l'air et les eaux de pluies dans le bassin du fleuve Mississippi. La répartition de ces produits restait très liée aux zones d'échantillonnage ; en effet ils affirmaient que les zones agricoles étaient plus touchées que les endroits urbains et que la concentration du méthylparathion était la plus importante dans toutes les analyses effectuées. La volatilisation du propanil ne semble être mise en avant comme processus de dissipation des sols. Néanmoins la volatilisation et le transport atmosphérique des produits phytosanitaires seront incontestablement les moyens majeurs de dissipation des pesticides dans les pays désertiques à cause des températures très élevées et des vents de sable capables d'arracher une grande partie du sol déjà très fragilisé et asséché par une évaporation considérable. Pour les mêmes raisons, le lessivage des produits phytosanitaires devra être important en temps de pluies à cause du transport des matières actives avec la partie du sol qui subit une érosion considérable.

7.2. Transport et adsorption par les sols

La compréhension du transport des pesticides dans le sol présente un intérêt essentiel notamment pour l'évaluation des risques de la contamination des nappes phréatiques.

7.3. Le transport dans les sols

La plupart des composés contenus dans les sols est véhiculée par l'eau qui est contenue dans le sol par diffusion ou convection. Ces mécanismes sont très complexes et font intervenir différents paramètres qui sont liés en grandes parties au sol en question :

- la porosité du sol : texture du sol
- le régime hydrique : il est fonction des pluies, de la présence des nappes et des pratiques culturales ;
 - la teneur en eau ;
 - les propriétés physico-chimiques des constituants du sol ;
 - la présence des matières organiques ;
 - les interactions biologiques ;
 - les propriétés physico-chimiques des composés ;
 - les pratiques culturales qui modifient la structure du sol et les mouvements de l'eau.

Les études de Clerment et al., (2000) attribuaient l'infiltration de l'atrazine et du lindane au profit de leur ruissellement ou déplacement sur la surface aux facteurs suivants :

- les pratiques culturales pèsent un poids important car elles conditionnent l'état de surface du sol ;
- l'humidité du sol occupe la deuxième place car elle favorise la descente de la fraction dissoute des composés ;
- les propriétés physico-chimiques des matières actives car elles déterminent leur mobilité.

7.4. Adsorption des pesticides par le sol

Parmi ces paramètres, l'adsorption des produits phytosanitaires constitue un mécanisme important dans la rétention d'une quantité plus ou moins significative des produits. L'adsorption représente le phénomène majeur d'immobilisation des composés dans le sol, il se réalise par la fixation d'un certain nombre de molécules ou d'ions sur des composés insolubles. On distingue deux types d'adsorptions :

Le phénomène d'adsorption se réalise entre les produits phytosanitaires et les constituants du sol, tels que la matière organique dissoute ou solide, les colloïdes, les argiles. L'adsorption se manifeste

aussi bien sur la fraction organique que sur la fraction minérale du sol. Le phénomène caractéristique de cette adsorption est la répartition physique de la molécule du pesticide qui est attribuée à son hydrophobicité. Dans ce cas, aucune affinité chimique n'existe entre le produit et le sol ; car dès qu'une affinité existe entre le pesticide et un constituant du sol, les interactions sont mises en œuvre dès leur contact. Les principaux adsorbants dans le sol sont la fraction minérale ou la fraction organique en fonction du type de pesticide adsorbé.

Dans sa composition minérale le sol contient du gravier, sable, limon, argile et des oxydes ou hydroxydes des métaux. L'altération de la roche mère conduit aux sables et limons. Les oxydes et hydroxydes métalliques qui sont présents dans la composition du sol, sont responsables de l'adsorption des anions sur des sites préférentiels du sol.

La matière organique des sols résulte des débris animaux et végétaux et elle se trouve dans les différents compartiments du sol. Les substances humiques qui rentrent majoritairement dans la composition de la matière organique sont classées en trois groupes : les acides humiques, les acides fulviques et les humines. Ils se caractérisent par un important pouvoir complexant et la possibilité de former des liaisons d'hydrogène qui sont dus essentiellement à leur formule chimique. La matière organique joue un rôle important dans la rétention des pesticides par les sols. Elle est capable de catalyser ou inhiber les phénomènes abiotiques comme la photo-décomposition et l'hydrolyse. La quantité de la matière organique d'un sol reste déterminante dans l'adsorption de celui pour les pesticides. En fonction des propriétés physico-chimiques des matières actives, le comportement de la matière organique diffère :

pour les pesticides acides : l'adsorption pour le sol est fonction de son pH, elle est maximale pour un pH inférieur ou égal au pKa du pesticide et diminue lorsque la différence augmente. Pour les pesticides basiques : l'adsorption peut mettre en compétition plusieurs mécanismes : les échanges ioniques, les liaisons d'hydrogène et les liaisons électrostatiques. Les triazines ont été très bien étudiées et ces études révèlent que les triazines forment des liaisons très fortes avec les acides humiques et leur extraction des sols avec l'eau serait difficile. Pour les pesticides non ionisables : l'adsorption serait due principalement aux forces physiques ; La fraction hydrocarbure de la matière organique est un très bon adsorbant pour les pesticides organochlorés.