

Université de Perpignan
Centre de Phytopharmacie
52, Avenue Paul Alduy
66860 – Perpignan

J-F COOPER
Professeur

Perpignan, le 15/07/2003

RAPPORT RELATIF A UNE ETUDE EFFECTUEE A LA DEMANDE DU LABORATOIRE DE L'AGLY, 66 LATOUR DE FRANCE

OBJECTIFS DE L'ETUDE

Etude au laboratoire d'une hypothèse du Laboratoire de l'AGLY : l'eau utilisée pour la préparation de diverses formulation phytosanitaires (avant épandage) pourrait influencer l'efficacité des substances actives (S.A.).seraient notamment susceptibles d'intervenir :

- le pH de l'eau, intervenant au niveau des phénomènes d'hydrolyse des S.A., en fonction de certaines propriétés physico-chimiques (pKa, solubilité dans l'eau...)
- la présence de certains éléments minéraux.

Nous avons ainsi souhaité évaluer l'impact éventuel de la nature et de la composition de l'eau sur la dégradation des S.A. qui ont été au préalable ajoutées à l'eau sous forme de produits formulés, dans des conditions les plus voisines possibles des conditions réelles d'application (selon les doses homologuées en agriculture).

Le laboratoire de l'Agly nous a fourni un échantillon d'eau (Eau A), de pH voisin de la neutralité (pH 6,7 - 6,8). L'eau B a été *préparée* par ajout d'éléments minéraux et amené à pH 8,3 - 8,4 par addition d'une solution aqueuse diluée de NaOH. L'eau C a été préparée à partir de l'eau A par acidification (pH 4,5) avec une solution aqueuse diluée d'H₂SO₄.



Des tests de dégradation ont ensuite été réalisés sur 24 heures, selon un calendrier préétabli.

Nous avons donc étudié successivement la *bifenthrine*, la *spiroxamine* et le *folpel*, substances actives respectivement présentes dans les produits formulés : Talstar®, Hoggar® et Folfal®.

PROTOCOLE OPERATOIRE

REACTIFS ET MATERIELS

Méthanol et acétonitrile : qualité pour HPLC

Acétate d'éthyle et Dichlorométhane : qualité pour analyse de résidus de pesticides.

Eau bidistillée ou eau milliQ.

Bifenthrine, spiroxamine et folpel obtenus auprès de C.LL.Info labo, 33 - Sainte Foy la Grande,

Solutions mères et filles préparées dans le méthanol.

Sels minéraux, NaOH et H₂SO₄ utilisés pour la préparation des eaux B et C : qualité pour analyses.

Chromatographe en phase gazeuse (CPG) : détection ionisation de flamme d'hydrogène. Colonne RTX1, 30 m, d.i. 0,25 mm, film 0,25 u. Chromatographe liquide (FfPLC) : détection U.V. (A, = 254 ou 270 nm), colonne C₁₈, 25 cm, d.i. 4,6 mm. Verrerie et appareillage classiques de laboratoire (pHmètre, évaporateur rotatif,...)

PREPARATION DES EAUX UTILISEES POUR LA DILUTION DES PRODUITS FORMULES

- Eau A : eau fournie par le laboratoire de l'Agly, préparée selon sa méthodologie : pH= 6,7 - 6,8.
- Eau B : Eau A amenée à pH 8,3- 8,4 par ajout d'une solution aqueuse de NaOH 0,01 M et surchargée en éléments minéraux comme indiquée au tableau I :



Elément ajouté	Composé utilisé	Concentration de l'élément dans l'eau B (mg/L)
Fe ⁺⁺	FeCl ₂ ,4 H ₂ O	0,03
Fe ⁺⁺⁺	FeCl ₃ ,6H ₂ O	0,02
Zn ⁺⁺	ZnCl ₂	0,2
Mn ⁺⁺	MnSO ₄ ,H ₂ O	0,015
Mg ⁺⁺	MgCl ₂ ,6 H ₂ O	20
Ca ⁺⁺	CaCl ₂	20
Na ⁺	NaOH	5
K ⁺	KCl	10
Al ⁺⁺⁺	AlCl ₃ ,6 H ₂ O	0,05

Tableau I : Eléments minéraux ajoutés pour l'obtention de l'eau B

- Eau C : Eau A amenée à pH 4,5 par ajout d'une solution aqueuse de H₂SO₄0,01M.

PREPARATION DES BOUILLIES

Nous avons pris en considération :

- Les doses homologuées en France pour chacune des trois S.A. étudiées, notamment en viticulture.
- L'utilisation d'un volume moyen de 400 - 500 L de bouillie/ha.
- La concentration en S.A. des trois produits formulés utilisés.

Les « bouillies » ont été préparées selon le tableau suivant (tableau II) :

S.A.	Dose homologuée (g/ha)	Formulation : Nom et concentration (g/L)	Concentration théorique de la bouillie (mg/L)	Préparation de la bouillie : (ml/L)
Bifenthrine	25	TALSTAR FLO ; 80g/L	62,5	0,8
Spiroxamine	300	HOGGAR ; 500 g/L	3750*	5,3
Folpel	1500	FOLFAL ; 700g/L	750	1,5

*: Les concentrations ont pu être modifiées en début de manipulation, pour des raisons pratiques.

Tableau II : Préparation des bouillies pour étude de dégradation.

Les bouillies ainsi préparées ont été homogénéisées par agitation magnétique (5 minutes environ).

CALENDRIER DES PRELEVEMENTS

Les prélèvements ont été effectués selon un « calendrier » préétabli :

TO = 5 minutes après préparation

T1 = TO + 30 minutes

T2 = TO + 2 heures

T3 = TO + 6 heures

T4 = TO + 24 heures.

ANALYSE PROPREMENT DITE

Après vérification de la linéarité de la réponse de l'appareillage et validation des méthodes d'extraction et d'analyse (essai après ajout à de l'eau bidistillée de teneurs croissantes de S.A.), les méthodologies suivantes ont été retenues

- **BIFENTHRINE** (eaux A et B) :

Dans une ampoule à décantation :

Prise d'essai = 25 mL de bouillie

Ajout de 75 mL d'eau bidistillée

Extraction par 2x50 mL d'acétate d'éthyle + 50 mL de dichlorométhane

Concentration des phases organiques à 50,0 mL.

Analyse par HPLC (phase mobile Acétonitrile/eau, 80/20).

% de récupération = 90 ± 5 % pour des teneurs en bifenthrine variant entre 10 et 50 mg/L.

- **SPIROXAMNE** (eaux A et B) :

Dans une ampoule à décantation :

Prise d'essai = 10 mL de mL.

Ajout de 90 mL d'eau bidistillée + 1 à 2 mL de NaOH 0,1 M.

Extraction par 2x50 mL d'acétate d'éthyle + 50 mL de dichlorométhane

Concentration des phases organiques à 50,0 mL.

Analyse par CPG.

% de récupération = 85 ± 8 % pour des teneurs en spiroxamine variant entre 25 et 100 mg/L.

- **FOLPEL** (eaux A, B et C)

Dans une ampoule à décantation, introduire la bouillie préparée avec les différentes eaux de dilution. Agiter et prélever immédiatement 1,0 ml/ de bouillie. Mélanger avec 29 mL de méthanol. Analyser par HPLC (phase mobile acétonitrile/eau, 70/30).

RESULTATS ET DISCUSSION

BIFENTHRINE

	TO (mg/L)	T1 (mg/L)	T2 (mg/L)	T3 (mg/L)	T4 (mg/L)	% T4/TO	Equation
Eau A	58	55	55	54	51	93%	$Y = -0,21X + 56$
EauB	58	54	52	52	50	87%	$Y = - 0,20 X + 55$

La diminution de la concentration en bifenthrine dans les eaux A et B apparaît faible. Aucune différence significative n'est observée entre les eaux A et B. La bifenthrine est connue comme relativement stable dans la zone de pH comprise entre pH 5 et pH 9.

SPIROXAMINE

	TO (mg/L)	T1 (mg/L)	T2 (mg/L)	T3 (mg/L)	T4 (mg/L)	% T4/TO	Equation
Eau A	1000	900	850	850	800	80%	$Y = -0,37X + 887$
Eau B	1100	1100	950	900	850	77%	$Y = -6,6X+1023$

Comme pour la bifenthrine, on note une diminution relativement faible des teneurs en spiroxamine en fonction du temps. Cette diminution n'est que peu significativement plus importante pour l'eau B que pour l'eau A. Les pentes des équations sont faiblement négatives. L'hydrolyse de la spiroxamine a été décrite dans la bibliographie à partir de pH 9, donc dans une zone de pH non couverte par notre étude et, en tout état de cause, rarement rencontrée pour les eaux naturelles.

FOLPEL

Les résultats ont été plus intéressants :

	TO (mg/L)	T1 (mg/L)	T2 (mg/L)	T3 (mg/L)	T4 (mg/L)	% T4/TO	Equation
Eau A	2420	2320	2270	1900	1580	65%	$Y = -32X + 2309$
Eau B	1880	1850	1790	1460	980	53 %	$Y = -37X + 1832$
Eau C	2420	2400	2340	1970	1880	84%	$Y = -17X + 2318$

La dégradation a été sensiblement moins rapide à pH 4,5 et bidéminéralisée, et légèrement accélérée à pH légèrement basique + eau contenant des éléments.

CONCLUSION

L'utilisation d'eau bidéminéralisée de dilution dont le pH a été soigneusement ajusté peut aider, pour certaines substances actives, à limiter la dégradation lorsque l'utilisation de la bouillie n'est pas immédiate.

Parmi les substances étudiées, l'intérêt de l'usage d'une eau bidéminéralisée dont le pH a été légèrement modifié (pH 4,5) est apparu pour le folpel.

Nous nous sommes limités à l'examen de trois molécules phytosanitaires et ne donnons donc des résultats qu'au cas par cas.

Une étude bibliographique plus large pourrait aider à la prévision de ces phénomènes.

UNIVERSITE DE PERPIGNAN
L.C.B.E. Centre de Phytopharmacie
52, avenue Paul Alduy
66860 PERPIGNAN Cedex
Tél. 04 68 66 22 59 - Fax 04 68 66 22 23

Jean-François COOPER
Directeur

