

Comportement d'un herbicide dans l'environnement

Etude de la volatilisation et de la dégradation de l'atrazine

Herbicide environmental behaviour *Atrazine volatilization and degradation study*

Panayotis FOSTER, Christophe FERRARI, Sébastien TURLONI, Karine JOURDAN (*)

RÉSUMÉ

Cette étude sur le devenir de l'atrazine (herbicide le plus utilisé dans les cultures de maïs en France) a pour objectif d'approfondir les phénomènes liés à sa volatilisation et sa dégradation.

Ainsi, l'entraînement de l'atrazine lors de la vaporisation de l'eau a pu être mis en évidence au laboratoire, et la présence de ce pesticide dans l'atmosphère a été démontrée sur site réel.

Quant à sa volatilisation, il est clair qu'en l'absence d'humidité, l'atrazine nébulisée sur le sol ne se volatilise pas de façon directe ou indirecte.

Enfin, sa dégradation a fait l'objet d'une étude en phase adsorbée et en phase aqueuse.

ABSTRACT

Atrazine is one of the most common herbicide used in corn culture in France.

The aim of this work is to study atrazine volatilization and degradation after soil deposition, in order to quantify this pollution source.

In this way, the Atrazine driving when the water evaporation occurs was shown in laboratory and its presence in the atmosphere was demonstrated in real setting.

As a matter of fact, a similarity appears between water and atrazine « volatilisation » profiles.

As for its volatilisation, that's clear that in the absence of humidity, Atrazine after soil deposition doesn't volatilise directly or indirectly.

At last, its degradation was studied in adsorbed and aqueous phases. It appears that atrazine degradation doesn't occur on soil but probably in water droplets after atrazine driving in the atmosphere.

Deethylatrazine, deisopropylatrazine, diethylatrazine, and hydroxyatrazine are the most common metabolites found.

1. Introduction

Tout comme la lutte contre les ravageurs et les maladies des plantes, celle contre les mauvaises herbes est devenue un impératif économique.

Aussi, l'utilisation croissante des herbicides implique une connaissance plus approfondie de leur comportement dans le milieu environnant.

C'est pourquoi, depuis 1990, une étude globale a été mise en place sur le devenir des nitrates et des pesticides sur le site de La Côte-Saint-André dans le département de l'Isère. Cette étude s'intéresse plus particulièrement à l'atrazine, herbicide très largement utilisé dans les cultures de maïs et de sorgho.

Si de nombreux auteurs se sont penchés sur les interactions sol-herbicides, peu d'entre eux se sont souciés de l'impact de ces produits sur la qualité de l'air. Pourtant, si une fois épandue, une partie de l'atrazine est absorbée par le maïs et les mauvaises herbes, le reste se retrouve à la fois

(*) *Groupe de Recherche sur l'Environnement et la Chimie Appliquée, Université Joseph Fourier, Institut Universitaire de Technologie I, 39-41, Bd Gambetta, 38000 Grenoble (France).*

dans les nappes phréatiques et dans l'**atmosphère**. C'est ce puits atmosphérique d'atrazine qui va être étudié ici. En effet, malgré sa très faible volatilité, l'atrazine est susceptible de se retrouver dans l'atmosphère dans certaines conditions. Cette étude a pour objectif de mieux comprendre les mécanismes responsables de ce phénomène.

Ce travail se divise en trois parties :

- L'**entraînement** de l'Atrazine lors de l'évaporation de l'eau. Il dépend de la nature du support (trois supports ont été utilisés : le sol de la Côte St André, une poudre de TiO_2 et du verre Pyrex comme référence) et de la concentration surfacique en Atrazine (trois concentrations ont été testées sur sol : 2,50 ; 1,66 et 0,83 kg/ha). Le choix du pyrex comme référence tient au fait que c'est la matière qui constitue la plupart de la verrerie utilisée dans ce travail et qu'elle présente une importante inertie physico-chimique. Le TiO_2 est connu pour ses propriétés catalytiques. Son utilisation a pour but de magnifier la dégradation. Une étude comparative entre les mesures de plein champ et celles effectuées en laboratoire sous des conditions opératoires simulées a été menée.

- La **volatilisation** directe et indirecte de l'Atrazine à partir d'une solution d'Atraphyt.

- La **dégradation** de l'Atrazine en phase adsorbée et en phase aqueuse.

2. L'entraînement de l'atrazine

a) Influence de la nature du support

Une concentration surfacique de 2,50 kg/ha (solution d'atrazine dans du méthanol) est appliquée sur trois supports différents : sol, TiO_2 , et Pyrex.

L'atrazine adsorbée sur les différents supports est exposée à des radiations solaires simulées (entre 350 et 700 nm). L'évolution de l'atrazine est suivie pendant 24 heures (figure 1). L'atrazine restante est analysée après extraction mécanique par le méthanol (rendement de 98-99 %) par chromatographie gazeuse ou liquide. Les conditions chromatographiques sont données ci-après.

La chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse est une technique de choix pour l'analyse de traces de pesticides dans l'environnement [1, 2, 3].

Il n'apparaît aucune différence entre le sol et le Pyrex. Une constante cinétique de volatilisation de $(3,28 \pm 0,33) \times 10^{-6} s^{-1}$ est donnée par ZONG MAO CHEN, pour une concentration surfacique en atrazine de 0,67 kg/ha sur support Pyrex [4].

Pour le TiO_2 , le pourcentage d'atrazine restante décroît rapidement et des produits de dégradation apparaissent. Ces composés sont : la déséthylatrazine et la désisopropylatrazine. Ces produits ont

Chromatographie gazeuse

Type de chromatographe	Chromspack 437 A	Varian 3300
Gaz vecteur	Azote (20 cm/s)	Hélium (40 cm/s)
Gaz make up	Azote (30 ml/min)	Hélium (30 ml/min)
Injecteur	Splitless	Taux de splits : 100
Température de l'injecteur	270 °C	
Détecteur	FID/ECD	FID
Température du détecteur	300 °C	
Colonne	CP SIL 5 CB (25 m x 0,15 mm id, 0,12 µm df)	
Programmation de température	150 °C--2'--150 °C--5 °C/min--250 °C	

Chromatographie liquide

Type HPLC	Varian 2050
Boucle d'injection	10 µl
Phase mobile	Méthanol/eau (60/40)
Débit	1 ml/min
Pression	200 bars
Colonne	C 18 Ultrabase
Détecteur	UV (254 nm)

également été trouvés par E. PELIZZETTI lors de la dégradation photo catalytique de l'atrazine dans l'eau en présence de particules de TiO_2 [5].

Le TiO_2 est connu pour ses propriétés catalytiques ; en effet, lorsqu'il est soumis à un rayonnement de longueur d'onde inférieur à 370 nm, il génère des radicaux hydroxyles.

P. C. KEARNEY a étudié la volatilité de sept s-triazines sur différents supports [6]. Une réelle « volatilisation » de l'atrazine a été observée sur des surfaces métalliques comme le nickel. Il a de même montré une « volatilisation » significative sur des supports type sols avec des différences selon la nature du sol.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par C. L. FOY [7].

L'hypothèse de la cinétique d'ordre 1 a été vérifiée et les constantes sont données dans le tableau I.

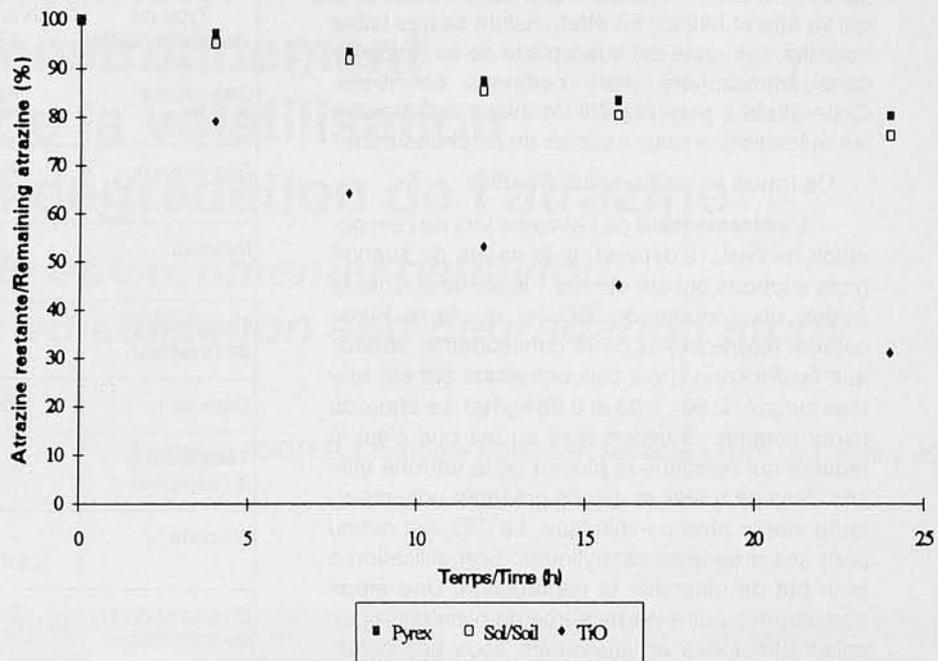


Figure 1.
Evolution de l'atrazine adsorbée sur différents supports en fonction du temps d'irradiation.
Sorbed atrazine evolution on different supports according to irradiation time.

Tableau I.
Constantes cinétiques et temps de vie
selon la nature du support.
Kinetic constants and life time according to support nature.

Nature du support <i>Support nature</i>	k (s ⁻¹)	Temps de vie (h) <i>Life time (h)</i>
Sol <i>Soil</i>	$(2,28 \pm 0,04) \times 10^{-6}$	121 ± 2
Pyrex	$(2,86 \pm 0,04) \times 10^{-6}$	97 ± 2
TiO ₂	$(1,38 \pm 0,04) \times 10^{-5}$	21 ± 2

b) Influence de la concentration surfacique en atrazine

Dans cette étude, trois concentrations surfaciques ont été utilisées : 0,83 kg/ha, 1,66 kg/ha et 2,50 kg/ha. La quantité d'atrazine restante a été suivie en fonction du temps d'irradiation sur le sol (figure 2).

Les paramètres cinétiques sont donnés dans le tableau II.

Nos résultats sont en accord avec ceux de Zong Mao Chen [4].

c) Etude comparative entre les conditions de plein champ et celles du laboratoire

En plein champ, une solution d'atraphyt faite avec 1 kg d'atrazine diluée dans 400 litres d'eau est épandue sur le sol.

Huit bacs remplis du sol de la Côte-Saint-André sont alignés tous les dix mètres. Après l'épandage, un bac est analysé toutes les heures. La comparaison entre les mesures de plein champ et celles du laboratoire est donnée dans la figure 3.

Le phénomène de « volatilisation » apparaît dans la première heure après l'épandage. En fait, 10 % est volatilisé après 1 heure et seulement 14 % après 7 heures.

Plusieurs auteurs ont tenté d'évaluer cette « volatilité » de l'atrazine en champ. Il est cependant relativement difficile d'établir des comparaisons entre leurs résultats, vue l'étendue des méthodes employées [8, 9, 10]. Pour essayer d'expliquer ce phénomène, l'évaporation de l'eau du sol après épandage a été étudiée (figure 4). Une quantité d'eau égale à 400 l/ha est répandue sur le sol dans les mêmes conditions que précédemment. La quantité d'eau restante est évaluée par pesée différentielle.

Une similitude apparaît entre les profils de volatilisation de l'eau et de l'atrazine.

D'ailleurs, l'influence de l'eau a été étudiée par plusieurs auteurs [11, 12, 13, 14, 15, 16].

Dans les sols humides, la pression de vapeur de l'atrazine est plus importante à cause de l'adsorption préférentielle de l'eau sur les sites du sol.

D'après ces résultats, l'atrazine serait entraînée dans l'atmosphère par un phénomène d' « entraînement à la vapeur ».

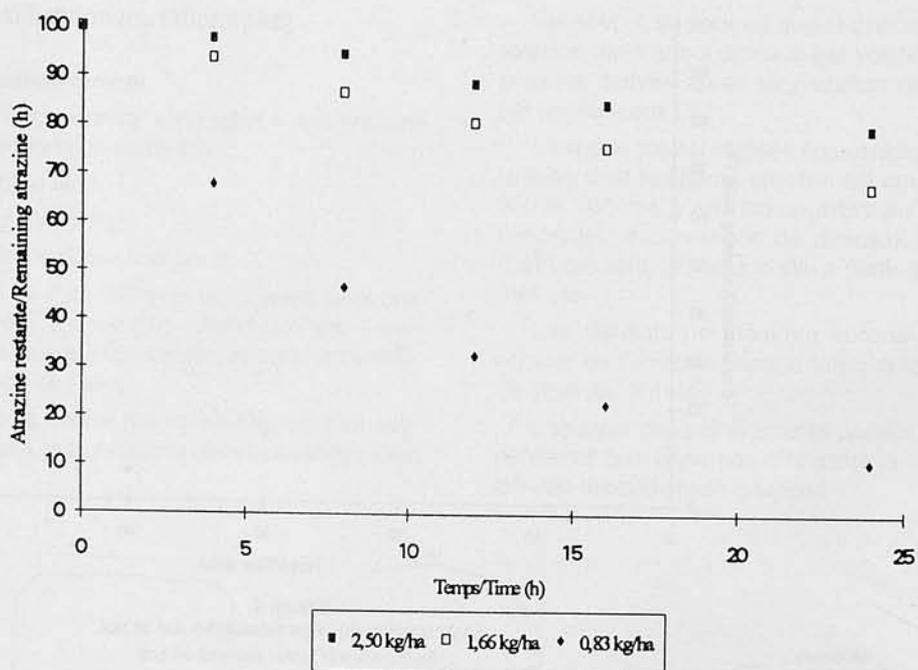


Figure 2.
Influence de la concentration surfacique en atrazine sur la cinétique de « volatilisation ».
Surfacic atrazine concentration influences on volatilization kinetic.

Tableau II.
Constantes cinétiques selon la concentration surfacique en atrazine.
Kinetic constants according to atrazine surfacic concentration.

Concentration surfacique <i>Surfacic concentration</i> (kg/ha)	0,83	1,66	2,50
k (s ⁻¹)	$(2,60 \pm 0,04) \times 10^{-5}$	$(4,79 \pm 0,04) \times 10^{-6}$	$(2,28 \pm 0,04) \times 10^{-6}$

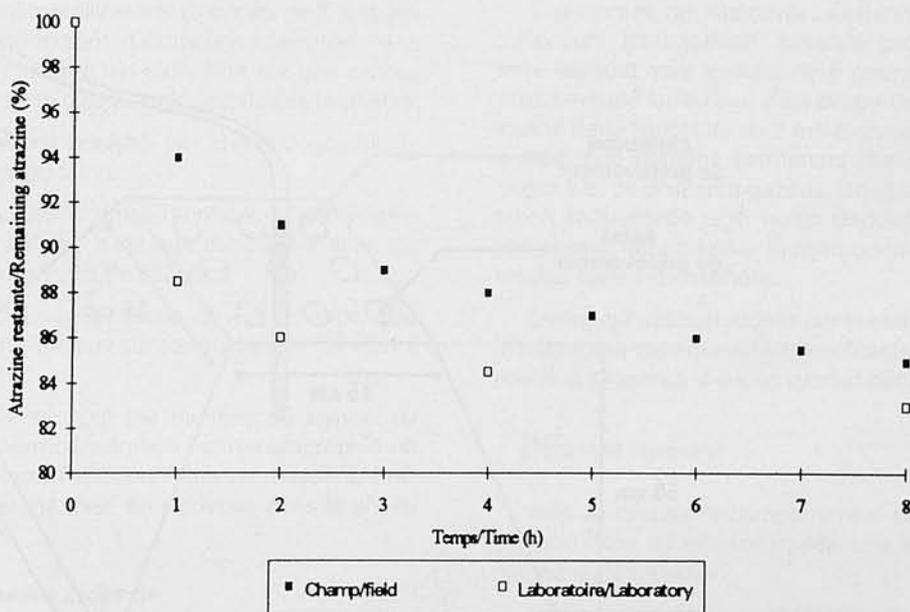


Figure 3.
Etude comparative entre les conditions de plein champ et celles du laboratoire.
Comparative study between field and laboratory conditions.

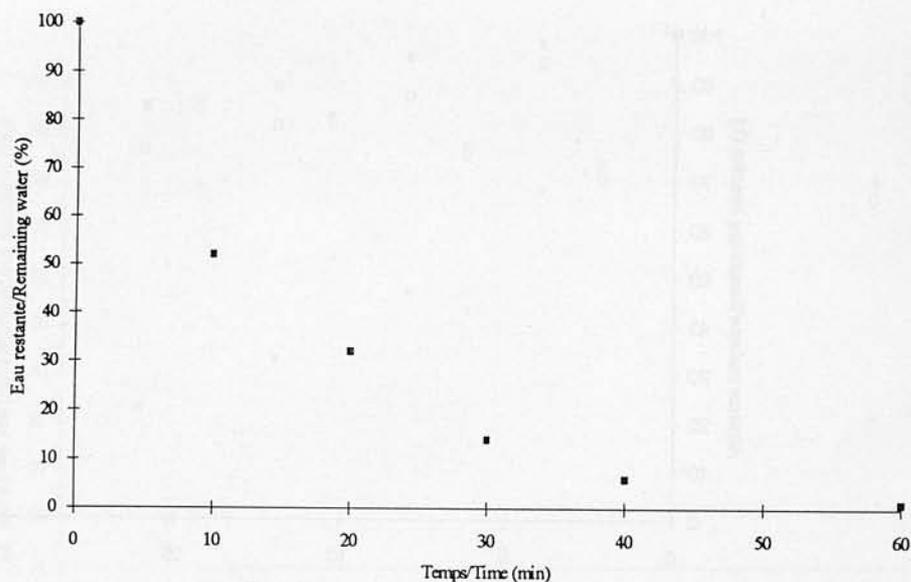


Figure 4.
Evaporation de l'eau nébulisée sur le sol.
Evaporation of water sprayed on soil.

Vérification au laboratoire

Afin de confirmer l'hypothèse de l'« entraînement à la vapeur » de l'atrazine, une distillation d'une solution d'« atraphyt » diluée dans l'eau a été effectuée (concentration en atrazine dans le ballon de l'ordre de 30 g/l).

L'analyse par chromatographie liquide du distillat révèle la présence de 0,1 g/l d'atrazine, ce qui valide l'hypothèse de l'entraînement de l'atrazine lors de l'évaporation de l'eau.

NB :

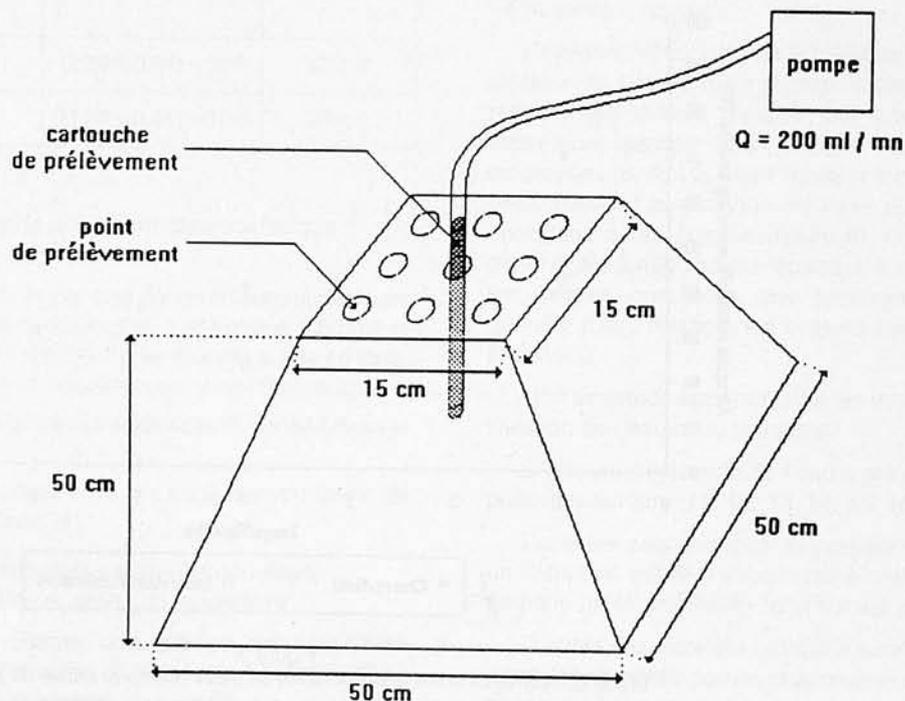
- $T_{eb} = 98-99\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Durée de la distillation : 2 heures

Mise en évidence de l'atrazine dans l'atmosphère sur le site de la Côte Saint-André

Après épandage, une cloche en PVC est déposée sur le sol. (cf. schéma descriptif ci-après.) :

Le volume prélevé sur chaque cartouche chargée de 100 mg de tenax TA est d'environ 4 litres (soit un échantillonnage avec un débit de 200 ml/min pendant 20 minutes).

Les cartouches sont analysées en thermodesorption / chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse. L'atrazine a été mise en évidence dans la phase gazeuse mais sa quantification n'a pas été réalisée.



3. La volatilisation (au laboratoire)

1. Volatilisation directe

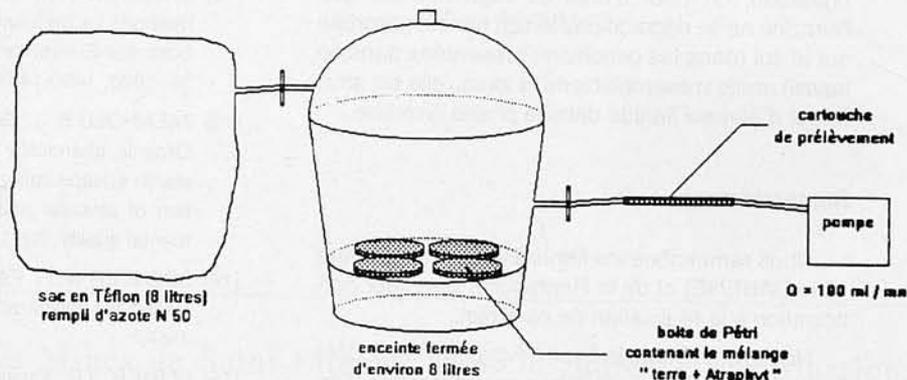
Un mélange « terre + Atraphyt » est préparé dans les proportions suivantes :

- 200 g de terre,
- 122 g d'Atraphyt,

ceci afin de constituer une boue.

Environ 70 g du mélange est déposé dans une boîte de Pétri. L'ensemble « boîte de Pétri + mélange » est passé à l'étuve afin de créer un entraînement forcé de l'eau.

Lorsque la masse est constante, on peut estimer que toute l'eau présente dans le mélange s'est évaporée.



La quantité d'atrazine présente dans la terre a été dosée en début ($t = 0$) et en fin d'expérience ($t = 91^h$) par chromatographie liquide haute pression.

Un échantillon de terre de 0,1 g est prélevé dans chaque boîte de Pétri, puis extrait avec 20 ml de méthanol aux ultrasons (5 cycles de 7 minutes avec un rendement d'extraction d'environ 98 à 99 %). Le mélange est alors filtré sur une cartouche filtrante afin d'éliminer les particules restantes.

Le filtrat est analysé par chromatographie liquide haute pression.

Les résultats obtenus montrent qu'une volatilisation sur sol sec n'est pas descelable avec les techniques analytiques utilisées.

Pendant toute la durée de l'expérience, des prélèvements gazeux sur cartouches de Tenax ont été effectués.

Les analyses ont été menées au moyen du couplage thermodésorption / chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse. L'atrazine n'a pas été mise en évidence dans la phase gazeuse.

2. Volatilisation indirecte

Par le biais de cette expérience, on cherche à montrer une possible photodégradation de l'atrazine sur le sol.

En effet, il se pourrait que la concentration en atrazine dans le sol diminue par volatilisation des produits dérivés après dégradation de l'atrazine par les radicaux OH^* .

L'expérience est réalisée sous irradiations (trois lampes dont le champ spectral est compris entre 350 et 700 nm, à environ un mètre au dessus de l'enceinte), en présence de radicaux hydroxyles (OH^*) qui sont, générés in situ à partir du nitrite de méthyle.

Les résultats ne montrent aucune disparition notable de l'atrazine dans la terre, ni la présence de produits dérivés.

L'analyse des prélèvements gazeux permet de confirmer qu'il n'y a pas d'atrazine ni de produits dérivés dans la phase gazeuse.

4. La dégradation

- En phase adsorbée

2 grammes de muscovite, alumino silicate de potassium (composition minérale proche de la terre utilisée) sont enduits de 5 grammes d'atrazine. Lorsque toute l'eau s'est évaporée, le tout est injecté dans l'enceinte de 2 m³. Cette enceinte est équipée d'un système permettant l'introduction de particules, de polluants gazeux. Un système d'agitation séquentielle ainsi qu'un dispositif d'irradiation permet de modéliser le comportement de molécules dans l'atmosphère.

L'analyse des cartouches par le couplage chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse n'a révélé la présence d'aucun produit dérivé.

- En phase aqueuse

Afin de simuler le comportement de l'atrazine contenu dans un aérosol liquide, une étude a été menée au laboratoire.

Une solution aqueuse d'atrazine soumise aux radicaux OH^* , générés in situ par photolyse à 254 nm de peroxyde d'hydrogène, a fait l'objet d'un suivi pendant 24 heures.

Comme l'ont montré de nombreux auteurs, l'atrazine mise en présence de photo sensibilisateurs en milieu aqueux, se dégrade [17, 18].

Nous avons mis en évidence les principaux produits dérivés, à savoir la déséthylatrazine, la désisopropylatrazine, la didéalkylatrazine et l'hydroxyatrazine.

Conclusion

La perte dans l'atmosphère de l'atrazine nébulisée sur le sol a été clairement définie.

En l'occurrence, il s'agit d'un « entraînement à la vapeur » lors de l'évaporation de l'eau. En aucun cas, cette perte ne peut être attribuée à une quelconque volatilisation de l'atrazine. Quant à sa dégradation, on peut d'ores et déjà affirmer, que l'atrazine ne se dégrade pas lorsqu'elle est adsorbée sur le sol (dans les conditions présentées dans ce travail), mais vraisemblablement lorsqu'elle est sous forme d'aérosol liquide dans la phase gazeuse.

Remerciements

Nous remercions les Ministères de l'Agriculture (Eric DABENE) et de la Recherche, pour leur participation à la réalisation de ce projet.

Nous remercions le Lycée Agricole de La Côte Saint-André ainsi que la ferme expérimentale (Observatoire des Pollutions Diffuses Agricoles de La Côte Saint-André).

Bibliographie

- [1] MARUCCHINI C. GC/MS method for simultaneous determination of alachlore, metolachlor and atrazine residues in soil and maize tissues-Agrochimica, 32, 1988, 536.
- [2] SCHUETTE S.A. Solid phase extraction of herbicides from well water for determination by gas chromatography-mass spectrometry-Analytica chimica acta, 236, 1990, 141-144.
- [3] DELEU R., COPIN A. Analyse de residus de pesticides par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Application au dosage du carbofuran et de l'atrazine-Bulletin de recherche agronomique de Gembloux, 22, 1987, 121-132.
- [4] ZONG MAO C. Comparative study of thin film photodegradative rates for 36 pesticides-Industrial english chemistry production residue development, 23, 1984, 5-11.
- [5] PELIZZETTI E. Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides-Environmental science and technology, 24, 1990, 1559.
- [6] KEARNEY, T.SHEETS, and J.W. SMITH. Volatility of seven s-triazines-Weeds, 12, 1964, 83.
- [7] FOY C.L. Volatility and tracer studies with alkylamino-s-triazines-Weeds, 12, 1964, 103-108.
- [8] GLOTFELTY D. E. Volatilisation and wind erosion of soil surface applied atrazine, simazine, alachlore and toxaphen-Journal of agricultural food chemistry, 37, 1989, 546-551.
- [9] DORFLER et al. A laboratory model system for determining the volatility of pesticides from soil and plant surfaces-Chemosphere, 23, 4, 1991, 485-496.
- [10] SPENCER W.F., FARMER W.J. and CLIATH M.M. Pesticides volatilization-Residue reviews, 49, 1973, 1-47.
- [11] SANDERS P. F. et al. Measuring pesticide volatilization from small surface areas in field-Bulletin of Environmental Contaminant Toxicology, 35, 1985, 569-575.
- [12] MAJEWSKY S.M. A field measurement of several methods for measuring pesticide evaporation rates from soil-Environmental science and technology, 24, 1990, 1490-1497.
- [13] WIENHOLD B. J., SADEGHI A. M. and GOSH T. J. Organic chemicals in the environment. Effect of starch encapsulation and temperature on volatilisation of atrazine and alachlore-Journal of environmental quality, 22, 1993, 162-166.
- [14] SPENCER W. F., FARMER W. J. and CLIATH M.M. Pesticides volatilization. Residue reviews, 49, 1973, 1-47.
- [15] PLIMER J.R. Pesticide loss to the atmosphere-American journal of industrial medicine, 18, 1990, 461-466.
- [16] CHAN G.Y.S., HUDSON M.J., and ISAACS N.S. Degradation of atrazine by hydrolysis and by hydroxyl radicals-Journal of physical organic chemistry, 5, 19, 1992, 600-608.
- [17] PELIZZETTI E., MINERO C., PRAMAURO E., BARBENI M., MAURINO V. and TOSATO M. Photocatalytic degradation of atrazine at ppb levels under solar light and in the presence of TiO₂ particles-La chimica E l'industria, 69, 10, 1987, 88-89.
- [18] PELIZZETTI E., MINERO C., CARLIN V., VINCENZI M. and PRAMAURO E. Identification of photocatalytic degradation pathways of 2-Cl-s-Triazine herbicides and detection of their decomposition intermediates-Chemosphere, 24, 7, 1992, 891-910.

Mots clés

Herbicide ; atrazine ; volatilisation ; photodégradation ; pollution rurale.

Key-words

Herbicide ; atrazine ; volatilization ; photodegradation ; rural pollution.