



STUDY OF THE PHOTODEGRADATION OF TRIBENURON-METHYL IN AQUEOUS SOLUTION OF TWO MOROCCAN SOILS

ETUDE DE LA PHOTODEGRADATION DE LA TRIBENURON-METHYLE DANS LE MILIEU AQUEUX DE DEUX SOLS MAROCAINS

K. Elkhattabi¹, R. Bchitou^{1*}, A. Bouhaouss¹, S. A. Bufo², L. Scrano², M. Schiavon³

¹ Laboratoire de Chimie Physique Générale I, Matériaux ; Nanomatériaux et Environnement, Département de Chimie, Faculté Des Sciences, B.P. 1014, Rabat, Maroc

² Università degli Studi della Basilicata, Facoltà di Agraria, Dipartimento di Produzione Vegetale, Via N. Sauro 85, 85100 Potenza, Italie

³ Ecole National Supérieur d'Agronomie et des Industries Alimentaires, BP 172, 54505 Vandoeuve-lès-Nancy, France

* Corresponding author. E-mail: bchitou@hotmail.com

Received: 13 December 2006; revised version accepted: 17 April 2008

Abstract

Photodegradation of Tribenuron-methyl [methyl 2-((((4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)methylamino)carbonyl)amino)sulfonyl)benzoate] was carried out in aqueous solution under UV light. The research of the structures of the photoproducts highlighted by follow-up CLHP was carried out by coupling CLHP/SM. The results of this study allowed concluding that the transformation of the tribenuron-methyl depends on the pH of the medium and the light of irradiation. With this intention, the study of the retention, the mineralization of the tribenuron-methyl in two Moroccan soils of the area of Gharb (Northwest of Morocco) called Tirs and Dehs was carried out using the molecule labelled on carbon ureic and in controlled conditions. The adsorption and desorption of the tribenuron-methyl by the two grounds were carried out by the method of Batch balancing. The adsorption of the active matter follows a nonlinear isotherm. The ground Dehs has a more important affinity for the molecule the tribenuron-methyl than the ground Tirs. The desorption of the tribenuron-methyl is more important starting from the ground Dehs. The mineralization of the molecule by biological way is more important starting from the ground Tirs. The contribution of nitrogen seems to inhibit the process of mineralization starting from this ground.

Keywords: Retention ; Mineralization ; Photodegradation ; Tribenuron-methyl ; Tirs ; Dehs ; CLHP/SM.

Résumé

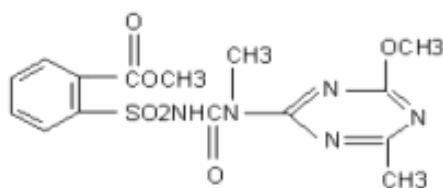
L'étude de la photolyse de la tribénuron-méthyle [2-((((4-méthoxy-6-méthyl-1,3,5-triazin-2-yl)méthylamino)carbonyl)amino)sulfonyl) benzoate de méthyle] en milieux aqueux a été réalisée en utilisant deux modes d'irradiation (Simulateur solaire et lampe UV à mercure munis d'un filtre en pyrex). La recherche des structures des photoproduits mis en évidence par le suivi CLHP a été réalisée par couplage CLHP/SM. Les résultats de cette étude ont permis de conclure que la transformation du tribénuron-méthyle dépend du pH du milieu et de la lumière d'irradiation. Pour ce faire, une étude de la rétention, de la minéralisation de la tribénuron-méthyle dans deux sols marocains de la région de Gharb (Nord ouest du Maroc) dénommés Tirs et Dehs a été réalisée à l'aide de la molécule marquée sur le carbone uréique et en conditions contrôlées. L'adsorption et la désorption de la tribénuron-méthyle par les deux sols ont été réalisées par la méthode de Batch équilibrage. L'adsorption de la matière active suit une isotherme non linéaire. Le sol Dehs possède une affinité plus importante pour la molécule que le sol Tirs. La désorption de la tribénuron-méthyle est plus importante à partir du sol Dehs. La minéralisation de la molécule par voie biologique est plus importante à partir du sol Tirs et que l'apport de l'azote semble inhiber le processus de cette minéralisation à partir de ce sol.

Mots clés : Rétention ; Minéralisation ; Photodégradation ; Tribenuron-methyl ; Tirs ; Dehs ; CLHP/SM.

1. Introduction

La molécule tribénuron-méthyle est un herbicide des céréales. Cette molécule figure dans

la liste des pesticides à surveiller en ce qui concerne la qualité des sols [1]. Sa formule et sa structure sont données comme suit :

Formule: C₁₅H₁₇N₅O₆S

Methyl 2-((((4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)methylamino)carbonyl)amino)sulfonyl)benzoate

Le suivi du devenir du présent herbicide dans certains sols a fait l'objet de nombreux articles scientifiques [1-12]. Ce travail s'intéresse particulièrement à l'étude de la rétention, de la minéralisation et de la photodégradation de cet herbicide dans des sols marocains spécifiques de la région du Gharb, appelés Tirs et Dehs. Ainsi l'expérimentation présentée ici vise, d'une part, dans un premier temps à évaluer la rétention (adsorption/désorption) de la tribénuron-méthyle dans les deux sols par la réalisation des isothermes d'adsorption et de désorption et dans un deuxième temps à évaluer la minéralisation du présent herbicide par le suivi d'une incubation sur une

période de 40 jours. D'autre part, cette étude sera suivie par l'étude de la photodégradation en un milieu tamponné en réalisant une analyse de CLHP de la tribénuron-méthyle au cours de la photolyse.

2. Partie expérimentale

2.1 Matériel et méthodes

Deux sols agricoles à texture argileuse de la région de Gharb (Nord-Est du Maroc) dénommés Tirs et Dehs ont été sélectionnés. Leurs caractéristiques physico-chimiques sont présentées dans le tableau 1.

Sol	Niveau (cm)	Argile (%)	Limon fin (%)	Limon grossier (%)	Sable fin (%)	Sable grossier (%)	pH (eau)	Carbone organique (%)
Tirs	0-20	57.9	21.9	11.7	7.2	1.3	8.5	1.38
Dehs	0-20	68.9	29	1.7	0.4	0.3	8.6	1.51

Tableau 1 : Caractéristiques physico-chimiques des sols

L'herbicide utilisé est la tribénuron-méthyle, uniformément marqué au ¹⁴C sur le cycle benzénique. Sa pureté radiochimique est supérieure à 75%.

2.2 Etude de la rétention

Isothermes d'adsorption :

Après séchage à la température ambiante de laboratoire, la terre est tamisée à 2mm. 2g de terre sont introduits dans des tubes à centrifuger en polypropylène auxquels on ajoute 10 ml de solution radioactive de tribénuron-méthyle, dont la gamme de concentration est de : 0.05 ; 0.25 ; 0.5 ; et 4 mg/l. On réalise trois répétitions pour chaque concentration (avec sol) et un blanc (sans sol). Après une agitation rotative pendant 4 heures (le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre a été préalablement déterminé par une étude cinétique), les échantillons sont centrifugés à 6000g pendant 30min (centrifugeuse Beckman-Avanti J 25 thermostatée à 20°C ± 1°C). La radioactivité de

l'herbicide a été mesurée par un comptage en scintillation liquide (LSC) (TriCarb 460-Packard) sur 2 aliquotes de 1 ml mélangés avec 10 ml du scintillant Ulitma Gold™ (Packard).

Isothermes de désorption :

On retient seuls les tubes ayant reçu les concentrations de 0.05 et 4 mg/l, après retrait du maximum du surnageant soit 6 ml. Ce volume est remplacé par un volume identique de CaCl₂ (0.01M) soit 8 ml. Les tubes sont ensuite vibrés pour bien remettre le culot du sol en suspension, puis agités comme auparavant pendant une heure à 20°C ± 1°C, après une centrifugation à 6000g pendant 30min. La concentration de la tribénuron-méthyle est mesurée par LSC.

2.3 Etude de la minéralisation

Après séchage à la température ambiante du laboratoire, la terre est tamisée à 2mm dont 35g est introduite dans des cristallisoirs de 60mm de

diamètre. Les trois modalités suivantes sont étudiées : sol T (Tirs), sol T_N (Tirs traité par l'azote) et le sol D (Dehs). Chaque échantillon est alors traité en surface avec une solution aqueuse (à 2% de méthanol) de tribénuron-méthyle à 100 mg.l⁻¹. Ceci permet de traiter l'échantillon par rapport à sa surface, à la dose préconisée de 1800 g.ha⁻¹. Les modalités T et T_N ont reçu 6 ml de solution radioactive. Pour amener l'humidité de la terre à 80 % de la capacité au champ, 2 ml d'eau complémentaire sont ajoutés à tous les échantillons. Ce volume permet d'apporter l'azote pour les essais T_N fertilisés à la dose de 180 kg ha⁻¹ ramenée à la surface (soit 3.6 mg d'azote sous forme NH₄NO₃, par échantillon). Des échantillons témoins sont préparés en traitant le sol avec 5 ml pour la modalité D ou 6 ml pour les modalités T et T_N, d'eau contenant 2 % de méthanol, puis 2 ml d'eau ou de solution azotée. Des blancs sont dans un cristalliseur vide ne recevant aucune solution. Chaque cristalliseur est ensuite placé dans une enceinte hermétique dans laquelle a été préalablement déposé, un flacon contenant 10 ml de NaOH 0.5 M destiné à piéger le CO₂ produit par la respiration du sol et un flacon d'eau distillée afin de limiter les pertes en eau du sol en maintenant une humidité constante dans l'enceinte. L'ensemble des enceintes est déposé en chambre thermostatée à 20°C et à l'obscurité. La durée de l'expérience a été fixée à 40 jours, au cours desquels 8 prélèvements sont effectués aux temps : 0, 3, 7, 12, 19, 26, 33 et 40 jours. Pour chaque temps, 3 échantillons traités de chaque modalité et un témoin de référence de chaque sol

sont prélevés afin d'y doser les résidus de la tribénuron-méthyle.

Suivi de la minéralisation de la tribénuron-méthyle :

Le ¹⁴CO₂ issu de la minéralisation de la matière active est dosé à chaque renouvellement des pièges à CO₂. La radioactivité est dosée par scintillation liquide sur 1 ml de chaque piège en présence de 10 ml de scintillant Ultima Gold (Packard) compté pendant 10 min. Les 9 ml de soude restants servent au dosage de l'ensemble du CO₂ dégagé par les échantillons de sol et issu de l'activité globale de minéralisation du sol. La soude en excès (n'ayant pas piégé du CO₂) est dosée en retour par HCl (M/5) en présence de 3 ml de BaCl₂ à 20 % et 2 gouttes de thymolphtaléine. Les pièges de NaOH des blancs sont renouvelés régulièrement afin de servir de référence pour le dosage du CO₂ produit par le sol.

3. Résultats et discussion

3.1 Isothermes d'adsorption

L'étude de l'adsorption permet d'évaluer les quantités d'herbicides retenus dans un sol. Les isothermes d'adsorption sont représentées par les figures 1 et 2 dont les symboles sont des valeurs expérimentales et sont décrites par le modèle de Freundlich : $Q_{ads} = K_f.Ce^{nf}$

Avec : Q_{ads} : quantité d'herbicide adsorbée sur le sol en µg/g de sol,

Ce : concentration de la solution à l'équilibre avec la phase adsorbante en mg/l,

K_f : capacité d'adsorption,

nf : intensité de l'adsorption.

Les paramètres d'ajustement du modèle sont présentés sur le tableau 2.

Sol	K _f	nf	r ²	Koc
Tirs	1.21	0.86 (±0.022)	0.998	84.5
Dehs	1.57	0.88 (±0.015)	0.992	112.1

Tableau 2 : Paramètres d'ajustement du modèle de Freundlich ($Q_{ads} = K_f.Ce^{nf}$) aux isothermes d'adsorption du tribénuron-méthyle sur les deux sols, Tirs et Dehs.

Les valeurs du paramètre nf (nf<1) pour les sols montrent que la quantité adsorbée ne croit pas linéairement lorsque la concentration en tribénuron-méthyle augmente. Ceci pourrait être dû à une insuffisance de sites disponibles pour une adsorption constante et uniforme. Les résultats des isothermes sont en bonne corrélation avec le type L décrit par (Gilles. *et al.*, 1960) [2].

Les valeurs de K_f des deux sols, montrent que le sol Dehs adsorbe davantage la tribénuron-méthyle que le sol Tirs (1.57% et 1.21% respectivement), malgré une faible différence de

teneur en carbone organique. Ceci s'ajusterait bien avec les études menées par [3] à savoir la grande affinité des argiles pour la tribénuron-méthyle. Si on compare les valeurs de K_f des deux sols avec celle établie par [4] pour un sol limoneux agricole français (K_f=1), on remarque que les sols Tirs et Dehs ont une affinité plus élevée pour la tribénuron-méthyle et l'isoproturon (13). Ceci pourrait être corrélé à la différence en teneur d'argiles qui est respectivement de 57.9% et 68.9% pour les sols Tirs et Dehs mais pas à la teneur en carbone organique qui est peu différente

d'un sol à un autre (1.38% ; 1.51% respectivement pour les sols Tirs et Dehs). L'adsorption peut être rapportée aux taux de

carbone organique par la relation $K_{oc} = 100 \cdot K_f / OC$ [5].

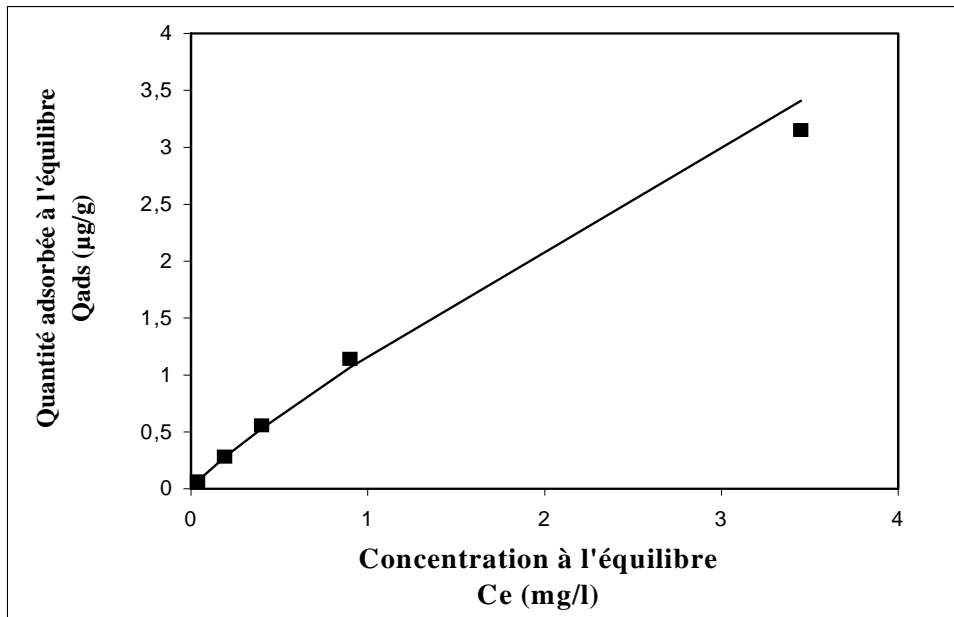


Figure 1 : Isotherme d'adsorption de la tribénuron-méthyle du Sol Tirs.

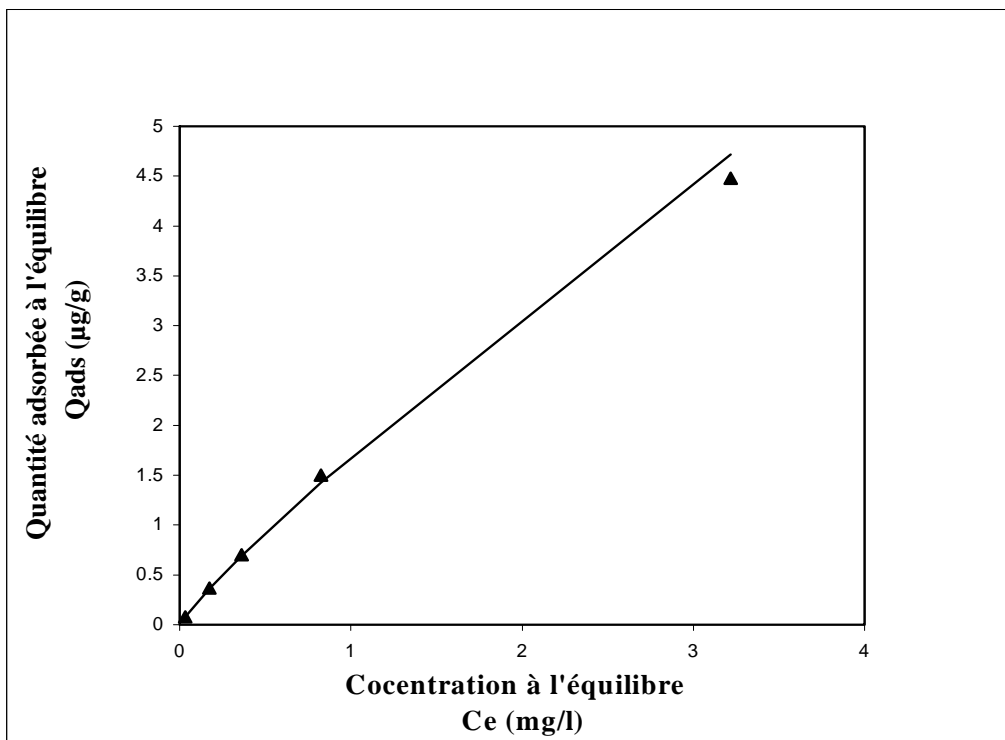


Figure 2 : Isotherme d'adsorption de la tribénuron-méthyle du sol Dehs.

Les valeurs de K_{oc} des deux sols sont données sur le tableau 2. Le concept de K_{oc} permet d'estimer la capacité d'adsorption d'un sol en tenant compte seulement du taux de la matière organique. Ainsi les valeurs de K_{oc} restent différentes pour les deux sols. En conséquence, le taux de carbone organique ne parviendrait pas seul à expliquer la différence d'adsorption [6].

3.2 Isotherme de désorption

La désorption renseigne sur l'intensité des interactions sols-pesticides mises en jeu. Les isothermes de désorption des sols sont représentées par les figures 3 et 4. Elles sont décrites par le modèle de Freundlich modifié : $Q_{ads} = (Q_{ads0}) - k_{fd} \cdot (C_e0 - C_e)^{n_{fd}}$

avec : Ce_0 : concentration à l'équilibre de l'adsorption en mg/l,
 $Qads_0$: quantité initialement adsorbée de sol,
 $Qads$: quantité restant adsorbée après désorption en $\mu\text{g/g}$,
 K_{fd} : constante de désorption

n_{fd} : paramètre indiquant l'intensité de la désorption,
 Ce : concentration de la solution à l'équilibre avec la phase adsorbante en mg/l.
 Les paramètres d'ajustement du modèle sont donnés sur le tableau 3.

Sol	Ce_0 (mg/l)	$Qads_0$ ($\mu\text{g/g}$)	K_{fd}	n_{fd}	r^2	Qté non désorbée (%)	n_f / n_{fd}
Tirs	0.063	0.04	33.43	1.96(± 0.26)	0.951	19	0.44
		3.65	0.24	1.85(± 0.21)	0.964	6	0.47
Dehs	0.063	0.081	50.20	1.92(± 0.18)	0.974	18	0.46
		4.573	0.48	1.74(± 0.15)	0.978	16	0.50

Tableau 3 : Paramètres d'ajustement du modèle de Freundlich modifié ($Qads = Qads_0 - K_{fd}(Ce_0 - Ce)^{n_{fd}}$) aux isothermes de désorption de la tribénuron-méthyle après adsorption sur les deux sols Tirs et Dehs.

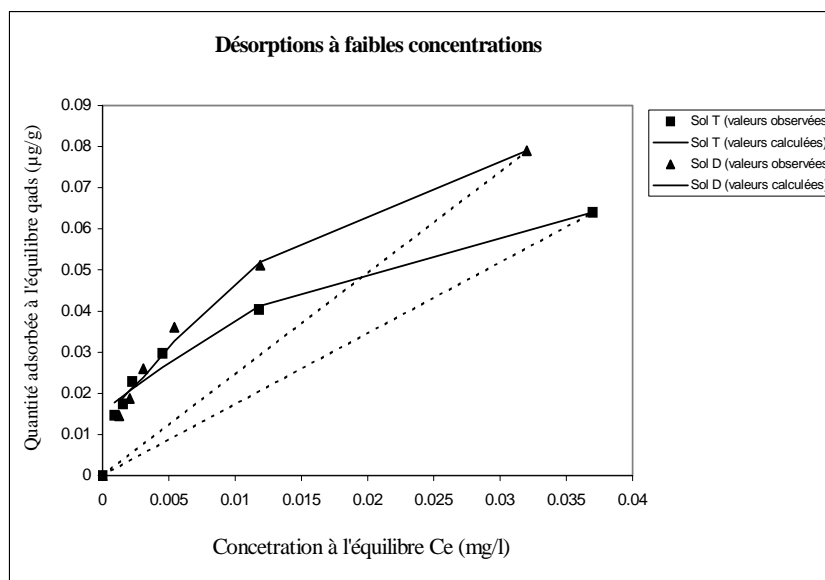


Figure 3 : Isothermes de désorption de la tribénuron-méthyle après adsorption (Courbes discontinues). (Courbes continues : modèle de Freundlich modifié).

Les isothermes de désorption ont été mises en évidence par les valeurs du n_{fd} . Ces valeurs sont plus importantes pour le sol Tirs que pour le sol Dehs. Ce phénomène est plus important à faible Q qu'à forte concentration pour le sol Tirs.

Ceci traduirait la formation de liaisons plus énergétiques entre le pesticide et le sol. Le sol Tirs semble adsorber moins la tribénuron-méthyle que le sol Dehs à faible concentration. Ceci pourrait s'expliquer par une différence de la nature des liaisons établies entre l'herbicide et le sol.

Le sol Tirs minéralise d'avantage la tribénuron-méthyle que le sol Dehs. Ceci pourrait être attribué à la différence des propriétés physico-chimiques des deux sols à savoir leur différence en taux d'argile. En plus, le sol Tirs dégrade davantage le présent pesticide que le même sol fertilisé par l'azote, puisque les micro-organismes

en place, utiliseraient l'azote apporté comme source d'énergie, que d'utiliser celui de la molécule tribénuron-méthyle en la dégradant.

4. Conclusion

L'étude de la rétention, de la minéralisation et la photodégradation de la tribénuron-méthyle en milieux aqueux des deux sols Tirs et Dehs à 20°C et en conditions contrôlées a été réalisée en utilisant deux modes d'irradiation : simulateur solaire et lampe UV à mercure munis d'un filtre en pyrex. Les résultats des expériences en batch montrent que le sol Dehs adsorberait plus la tribénuron-méthyle que le sol Tirs. La désorption est moindre à partir du sol Dehs ce qui pourrait être attribué à la teneur en argile ou à des liaisons plus énergétiques entre le pesticide et le sol.

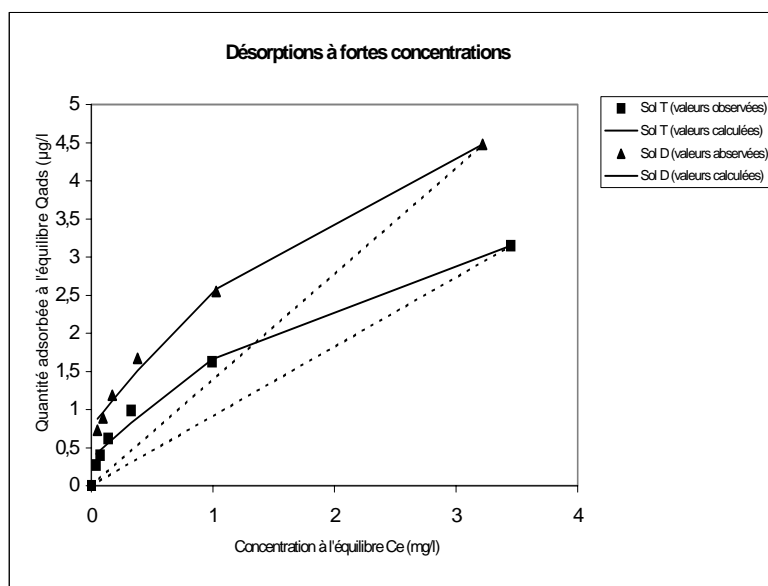


Figure 4 : Isothermes de désorption de tribénuron-méthyle après adsorption (Courbes discontinues). (Courbes continues : modèle de Freundlich modifié).

La minéralisation de la tribénuron-méthyle marqué au ^{14}C dans les deux sols résulte d'une activité microbienne du sol. La différence en capacité minéralisatrice entre les deux sols, proviendrait de la différence des propriétés physico-chimique des sols à savoir la différence en teneur d'argile.

La différence significative de minéralisation observée montre que la tribénuron-méthyle induit une action toxique vis à vis de la microflore des deux sols. Ainsi, le sol Tirs dégrade davantage le présent pesticide que le même sol fertilisé par l'azote, puisque les micro-organismes en place utiliseraient l'azote apporté comme source d'énergie, que d'utiliser celui de la molécule de la tribénuron-méthyle en la dégradant.

Références

- [1] J. Alvarez-Benedi, A. Cartois, J.-C. Fincias, Sorption of tribenuron-methyl chlorosulfuron and imazamethabenz-methyl by soils. *J. Agric. Food Chem.*, 46 (1998) 2840-2844.
- [2] C.H. Gilles, T. H. Mac Ewan, S. N. Nakhawa, D. Smith, *J. Journal of Chemical Society*, 14 (1960) 3973.
- [3] Y. Kumar, D. Ghosh, A. K. Agnihotri, *J. Indian Soc. Soil Sci.*, 35 (1987) 394.
- [4] C. Perrin. Ganier, Disparition du Métabolisme De l'isoproturon dans le Sol et l'eau, Thèse Doct. Etat, Univ, Nancy, INPL, (1995).
- [5] J. W. Hamaker, J. M. Thompson, *J. Organic Chemicals In The Soil Environment*, Marcel Dekker, 1 (1972) 49.
- [6] S. Dousset, C. Mouvet, M. Schiavon, *J. Chemosphere.*, 28 (1993) 467.
- [7] N. Chafik, M. Mansour, K.-W. Schramm, A. Kettrup, B. Elamrani, M. K. Elamrani, Application of coupled liquid chromatography-mass spectrometry in the determination of photodegradation products of the herbicide triflurosulfuron methyl. *Pest Man. Sci (formerly Pesticide Science)*, 57 (6) (2001) 527-531.
- [8] M. Pieuchot, C. Perrin. Ganier, J.M. Portal, M. Schiavon, *J. Chemosphere*, 33 (1995) 467.
- [9] B. M. Bernal, J. Jimenez, A. Herguedas, J. Atienza, Determination of chlorsulfuron and tribenuron-methyl residues in agricultural soils. *J. Chromatogr.*, 778 (1998) 119-125.
- [10] A. K. Bhattacharjee, P. Dureja, *J. of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 37 (2) (2002) 131 – 140.
- [11] A. K. Bhattacharjee, P. Dureja, Light-induced Transformations of Tribenuron-méthyle in aqueous Solution. *Pestic. Sci.* 55 (1999) 183-188.
- [12] K. A. Bhattacharjee, P. Dureja, Light-induced Transformation of Tribenuron-méthyle. *Chemosphere*, 38 (4) (1999) 741-749.
- [13] K.El Khatabi, A.Bouhaouss, C.Perrin Ganier, M.Schiavon: *Agronomie*, 24 (2003) 177-183.