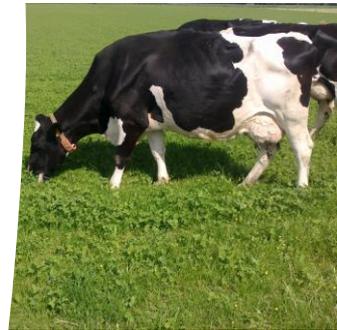


DES PROTEINES AU SERVICE DE L'EXTRACTION DE CONTAMINANTS HYDROPHOBES DANS DES MATRICES VEGETALES

Dr. Géraldine Giacinti^{1,2}, Dr. Valérie Simon¹, Dr. Christine Raynaud^{1,2}

¹Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle LCA, Université de Toulouse, INRA,
Toulouse, France

²Centre d'Application et de Traitement des AgroRessources (CATAR),
Toulouse INP, France



CONTEXTE



Usage des produits phytosanitaires au XX^e siècle



- Fort développement des produits phytosanitaires (R&D, usages)
- Entre 1945 et 1985, la consommation double tous les 10 ans
- Conséquences graves environnementales et sanitaires

- Sédentarisation
- Explosion démographique
- Industrialisation, mondialisation
- Après-guerres
- Développement agricole (systèmes intensifs)



Objectif national : ECOPHYTO 2018

ÉCOPHYTO
RÉDUIRE ET AMÉLIORER
L'UTILISATION DES PHYTOS



- Contrôle et maîtrise de l'usage des produits phytosanitaires
- Trois niveaux : professionnel, collectivités, privé
- Diminution de 50% de l'usage des PPT entre 2018 et 2025

Réf. Ministère Agriculture et Pêche 2008; Ministère Agriculture, Agroalimentaire et Forêt 2015



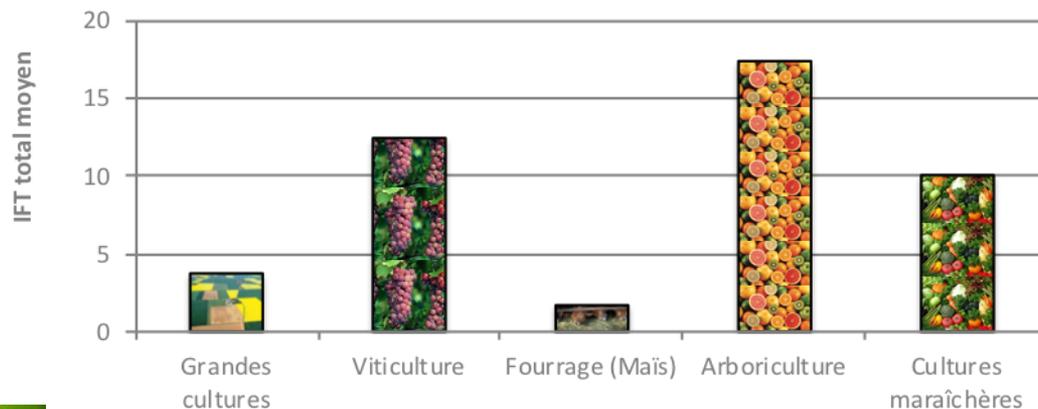
Le suivi : Indice de Fréquence de Traitement (IFT)

Indice de Fréquence de Traitement ← $IFT(\text{parcelle}) = \sum_T \left[\frac{DA_T}{DH_T} \times PP_T \right]$ →

Dose Appliquée x surface traitée
Produit Phytosanitaire de Traitement
Dose Homologuée x surface traitée

= valeur indicative de l'intensité des traitements (ECOPHYTO 2018)

Comparaison de l'IFT moyen total par culture en France en 20061



Tavelure du pommier



Traitement ²	Tous	Hors herbicides	Herbicides	Fongicides	Insecticides + acaricides	Autres
IFT	45,62	44,49	1,13	31,3	10,14	3,05
%	100	97,5	2,5	68,6	22,2	6,7

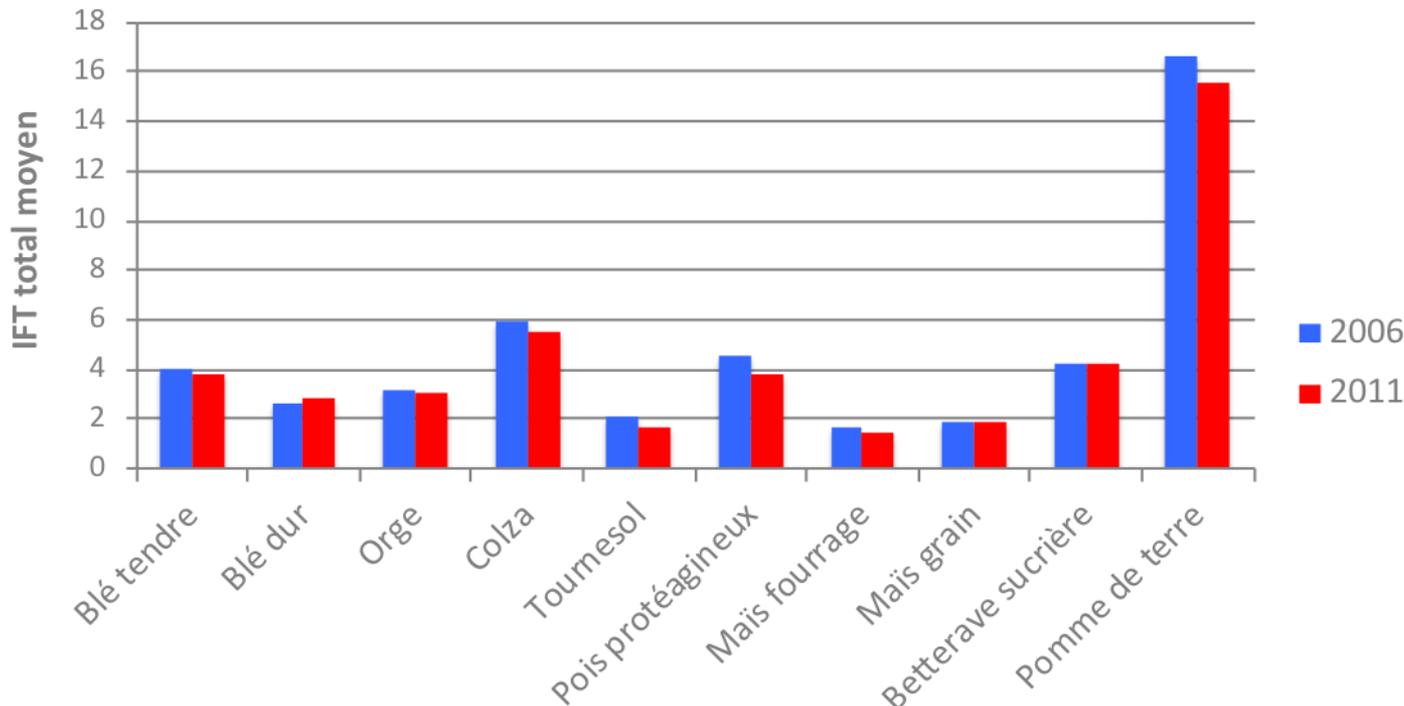
Réf. ¹Butault et al. 2010; ²Répartition IFT dans pommiers 82 (2008)



Bilan Ecophyto : la réalité en champs



Evolution de l'IFT total moyen par culture, en France entre 2006-2011 ⁽¹⁾



¹Butault et al, NESE N° 35 Octobre 2011



Le nouveau plan : ECOPHYTO II+



OBJECTIFS PRINCIPAUX :

- ✧ Diminuer rapidement les substances les plus dangereuses (glyphosate, chlordécone...)
- ✧ Renforcer la recherche sur les impacts sociétaux (santé, protection des populations)
- ✧ Accompagner la recherche d'alternatives et leur mise en œuvre par les agriculteurs
- ✧ Renforcer Ecophyto II

TROIS ACTIONS MAJEURES :

- ✧ 71 millions d'Euros de crédits publics déployés pour la recherche appliquée, le transfert d'innovation et le déploiement de collectifs d'agriculteurs
- ✧ Exploitation des outils du Grand Plan d'Investissement présenté par le Premier Ministre le 25 Septembre 2017
- ✧ 30 millions d'Euros dans un programme prioritaire de Recherche



FORMULATION D'UN PHYTOSANITAIRE



Les molécules actives

Produits phytosanitaires de traitement : 4000 AMM en France

PYRINEX 250 ME

Insecticide Saïdag: 1 litre

Mikroinsektenresistenz - ME

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

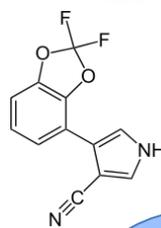
Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)

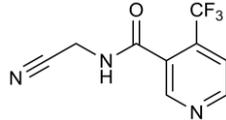
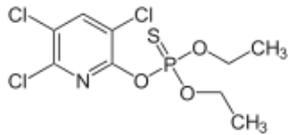
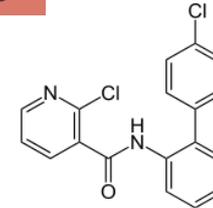
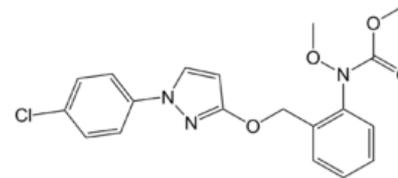
Wirkstoff: Pyrinex 250 ME (250 g/l) (250 g/l) (250 g/l)



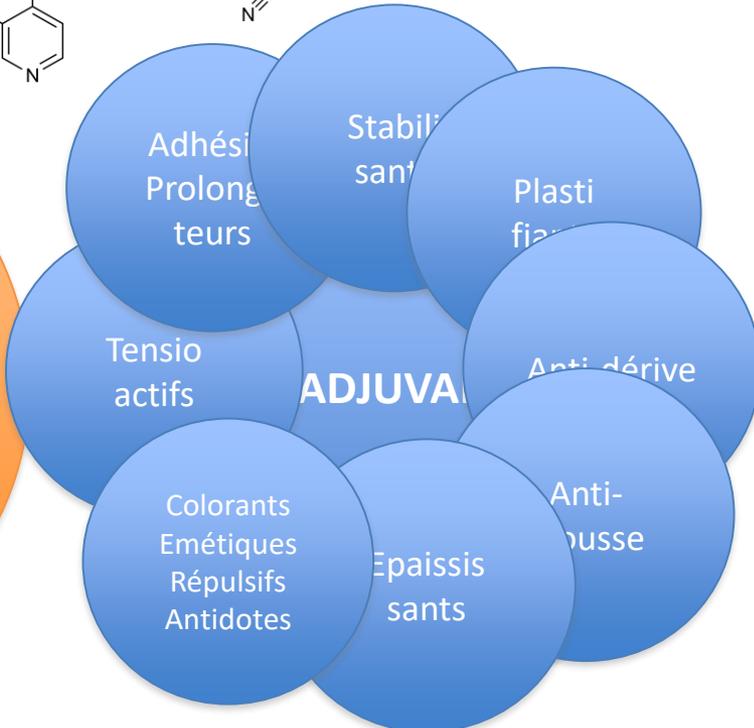
GEOXE^{WG}



BASF Bellis[®]



MOLECULES ACTIVES
423 / liste positive
30 / pommiers S-O



- Dispersion actif en milieu aqueux
- Modification tension de surface pour étalement optimal
- Réduction lessivage et évaporation
- Limitation photodégradation
- Amélioration pénétration actif
- Augmentation taille des gouttelettes
- Limitation formation mousse / pulvérisation
- Augmentation viscosité
- Prévention risques intoxication

Réf. Herzfeld & Sargent 2011; Bonnefoy 2012; Ministère de l'Agriculture, de l'Agroalimentaire et de la Forêt



EXTRACTION DES MOLECULES DE PHYTOSANITAIRES



Extraction par adsorption en phase aqueuse

Principe

Phénomène physique de fixation des molécules à la surface d'un solide par des forces d'interaction faible de type Van der Waals

La présence d'adjuvants peut inhiber l'adsorption de l'actif (phénomènes de compétition cinétique, gêne stérique...)

Adsorbants solides minéraux :

- **Charbon actif** (*Giry et al. 2001*)
- Alumines, oxydes minéraux, argiles, résines (*Kyriakopoulos et al. 2005*)

Adsorbants solides organiques :

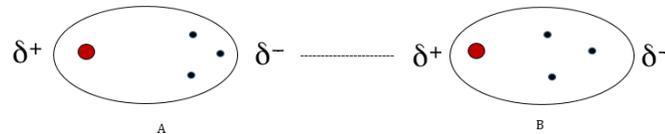
- Terres de diatomées (*Agdi et al. 2000*)
- Polysaccharides / chitosan (*Cunha et al. 2010*)
- Déchets du bois (*Tshabalala et al. 2003*)



Les interactions intermoléculaires en solution et à l'interface (Théorie de Fowkes)

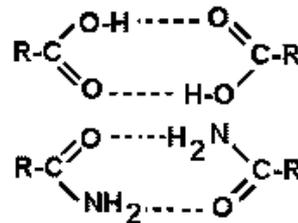
❖ Les forces dispersives :

- Les forces de dispersion de London (interaction électrostatique attractive entre deux dipôles induits)



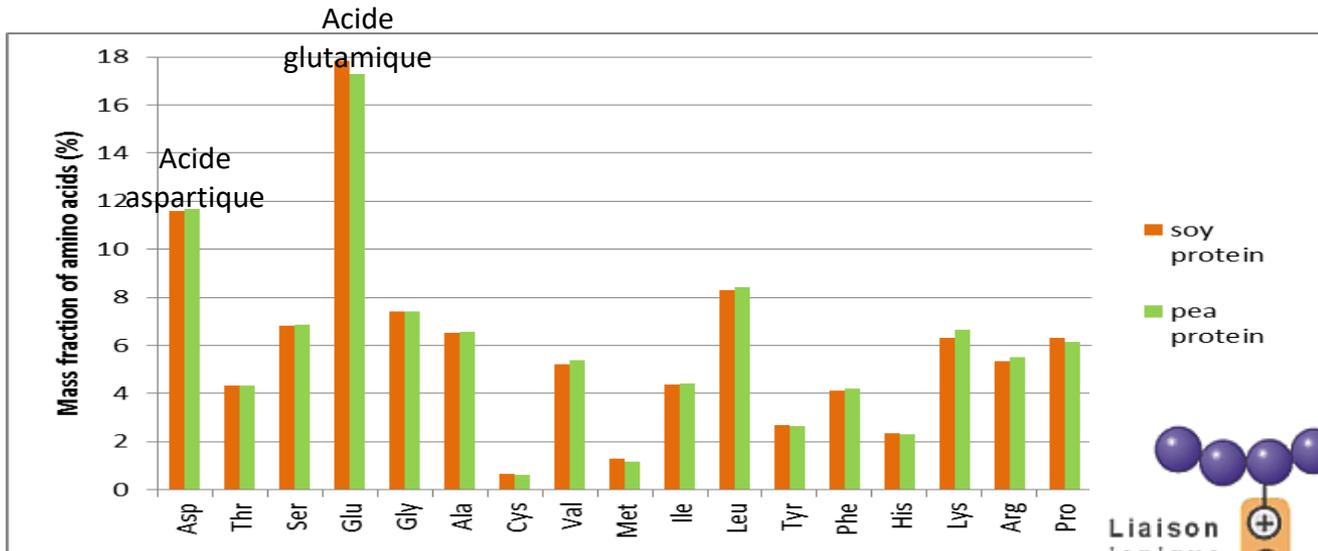
❖ Les forces non dispersives :

- Les interactions acide/base
- Les liaisons hydrogène (donneur à proton acide sur hétéroatome N, O, F / accepteur portant doublets libres uniquement hétéroatome N, O, F)

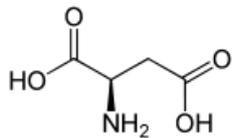


Phénomènes d'interface. J. Briant 1989

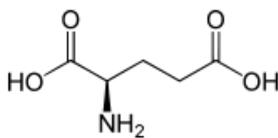
Composition en acides aminés des protéines de pois et de soja



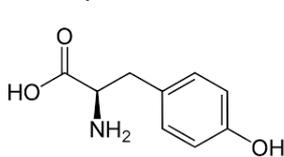
Acide aspartique



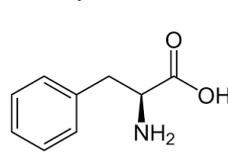
Acide glutamique



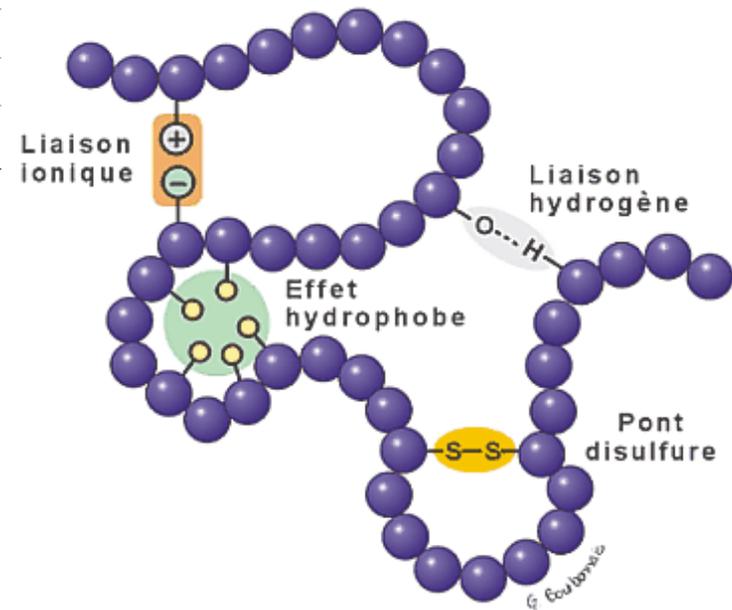
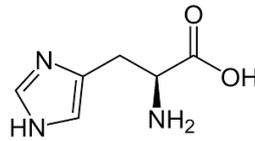
Tyrosine



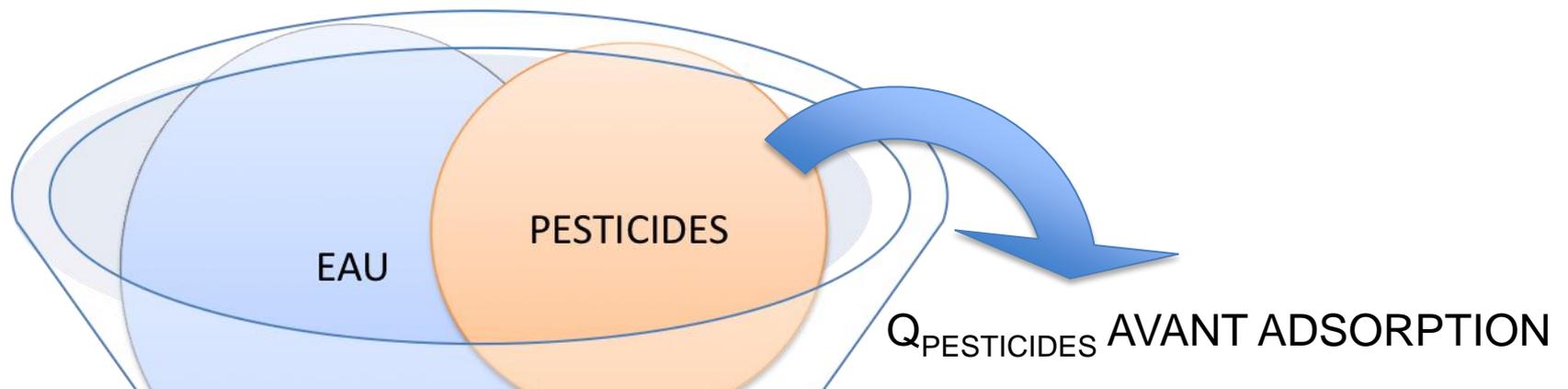
Phénylalanine



Histidine



Modélisation des échanges pesticide-support adsorbant en phase aqueuse



TAUX DE PESTICIDES EXTRAITS PAR SUPPORT ADSORBANT

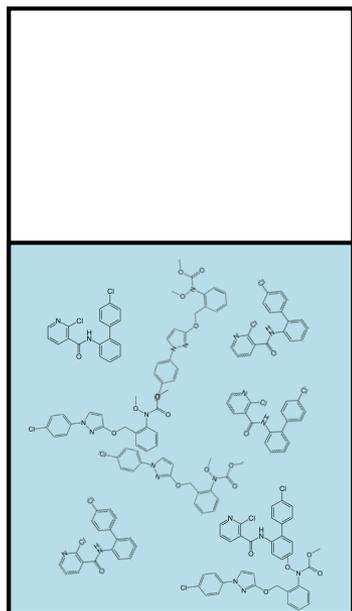
$$= \frac{(Q_{\text{PESTICIDES}} \text{ INITIAL} - Q_{\text{PESTICIDES}} \text{ FINAL})}{Q_{\text{PESTICIDES}} \text{ INITIAL}} \times 100$$



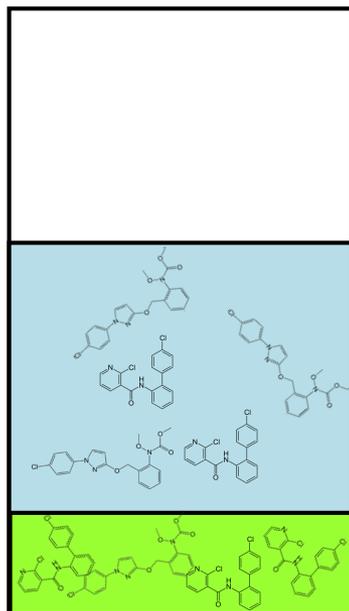
$Q_{\text{PESTICIDES}}$ APRES ADSORPTION

RESIDUS PESTICIDES / EAU

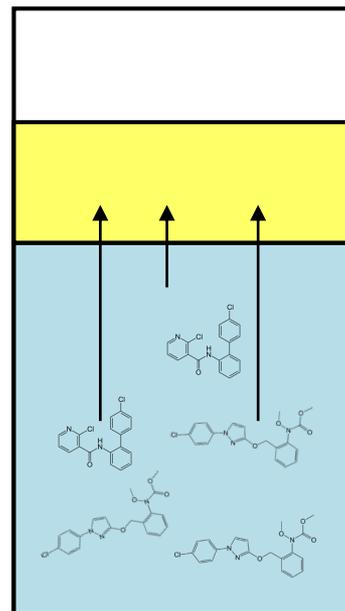
Principe



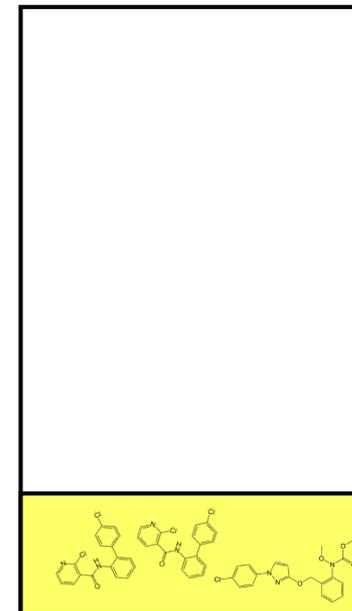
V (mL)
Pesticides/DH



M (mg)
d'adsorbant



ELL par solvant :
 $V' \text{ (mL)} = 1/3V$



Concentration de la
phase organique
Analyse CG-DIF

Variable : M, la masse d'adsorbant (donc le ratio M/V)
Deux séries d'expériences pour lequel M/V augmente

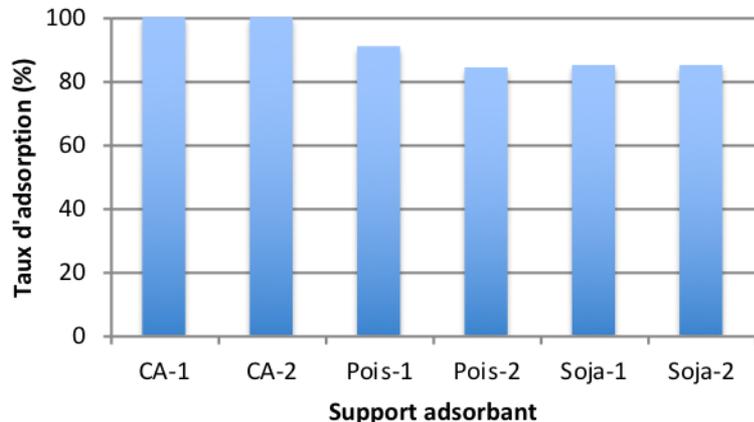
RESULTATS EXPERIMENTAUX



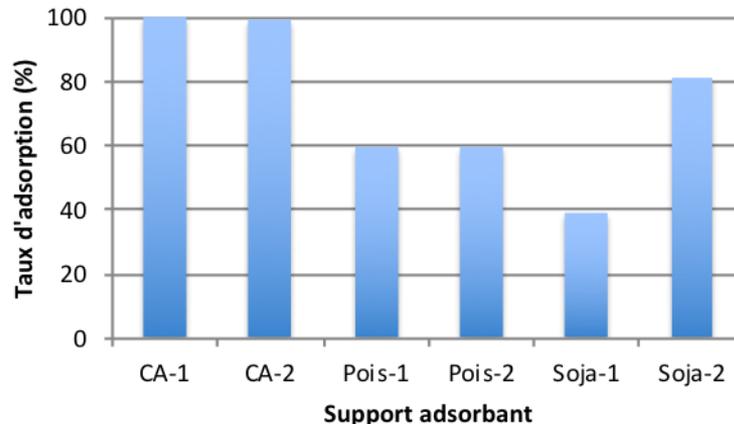
Extraction du chlorpyrifos-Et

↘ $Q_{\text{support adsorbant}}$

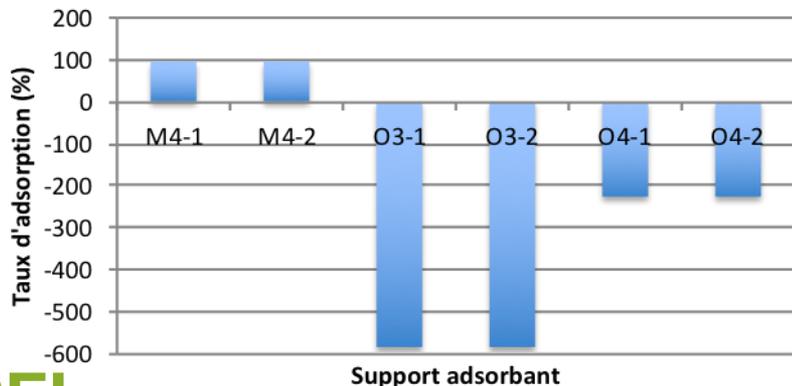
Essais série 1 dose homologuée



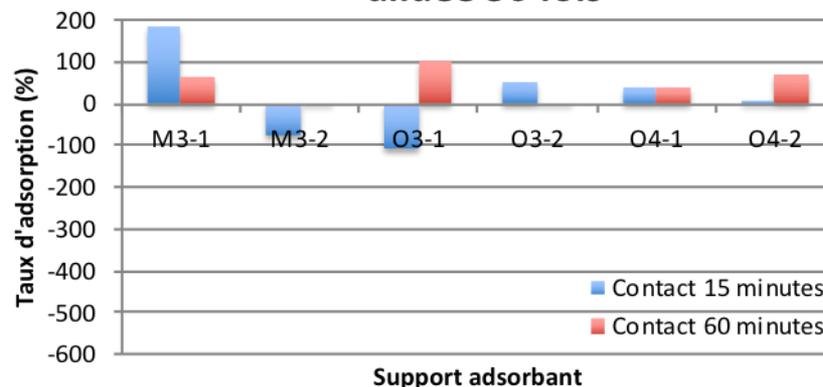
Essais série 2 dose homologuée



Essais série 2 sur dose homologuée diluée 1000 fois



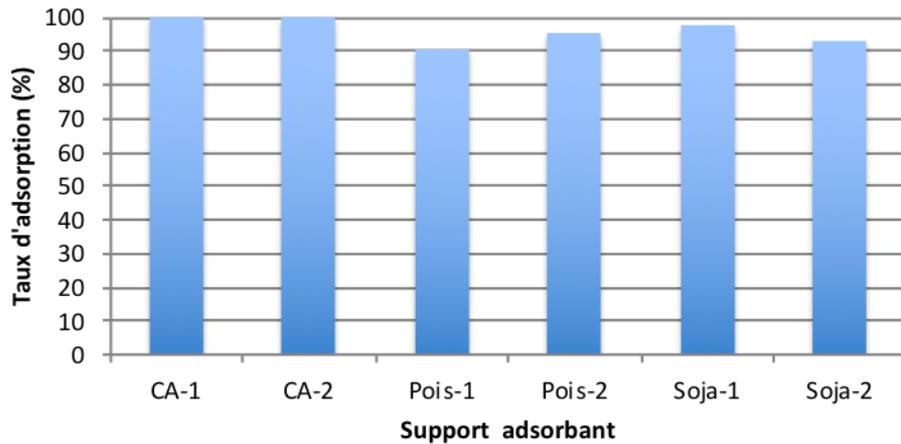
Essais série 2 sur dose homologuée diluée 50 fois



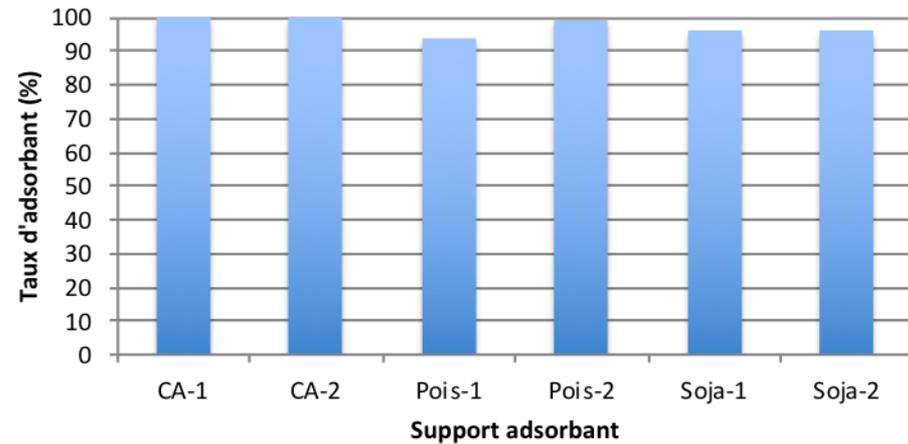
Extraction du Fludioxonil (dose homologuée)

↘ $Q_{\text{support adsorbant}}$

Essais série 1



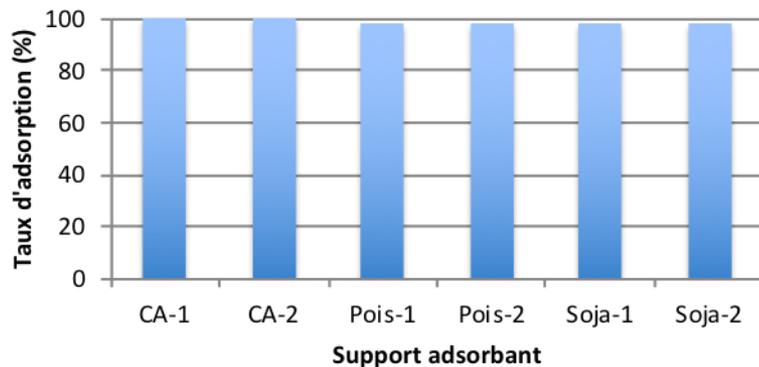
Essais série 2



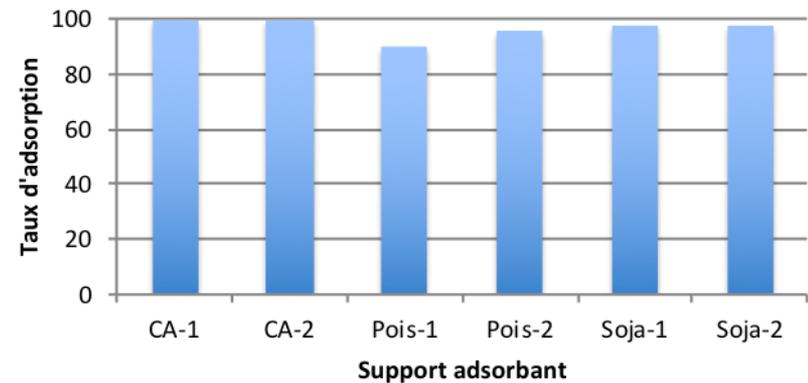
Extraction du boscalid et de la pyraclostrobine (dose homologuée)

↘ $Q_{\text{support adsorbant}}$

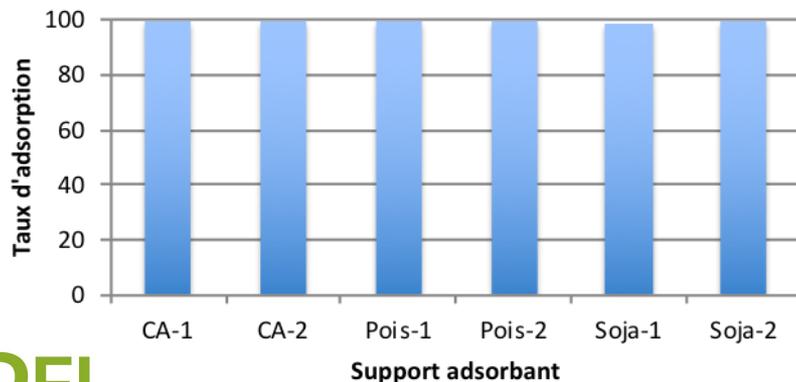
Essais série 1 - Boscalid



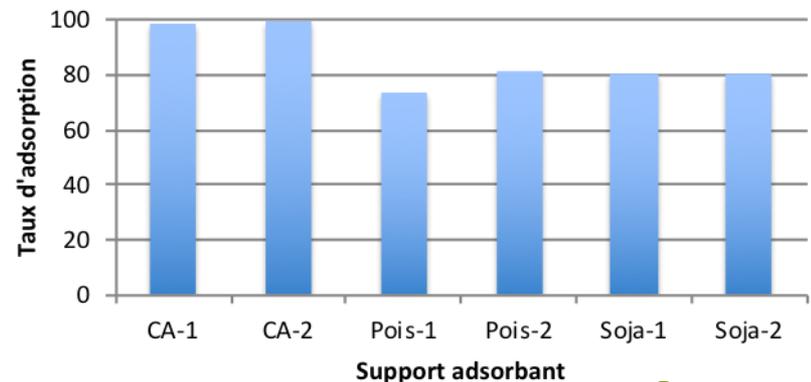
Essais série 2 - Boscalid



Essais série 1 - Pyraclostrobine



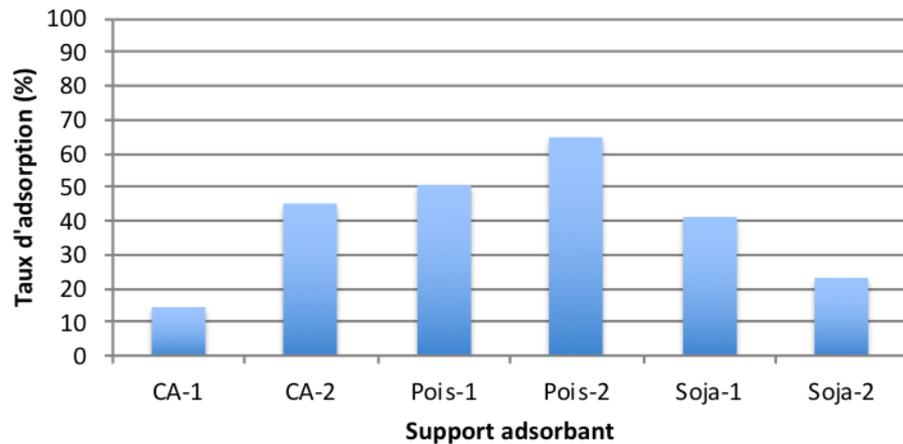
Essais série 2 - Pyraclostrobine



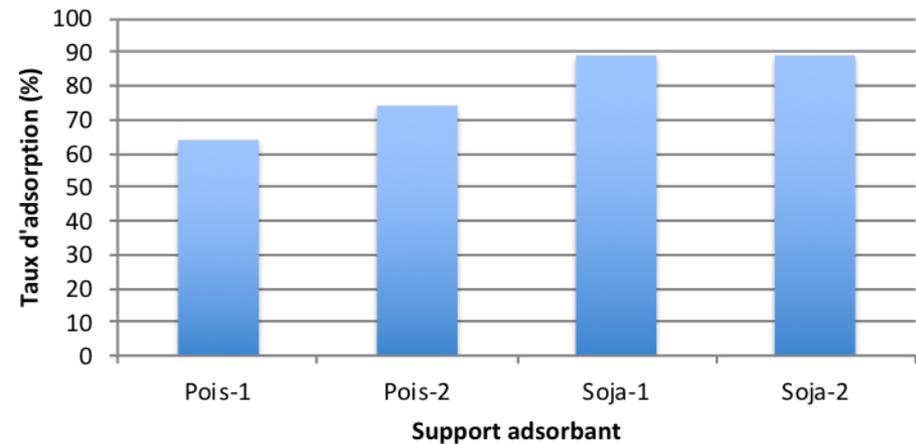
Extraction du flonicamid (dose homologuée)

↘ $Q_{\text{support adsorbant}}$

Essais série 1

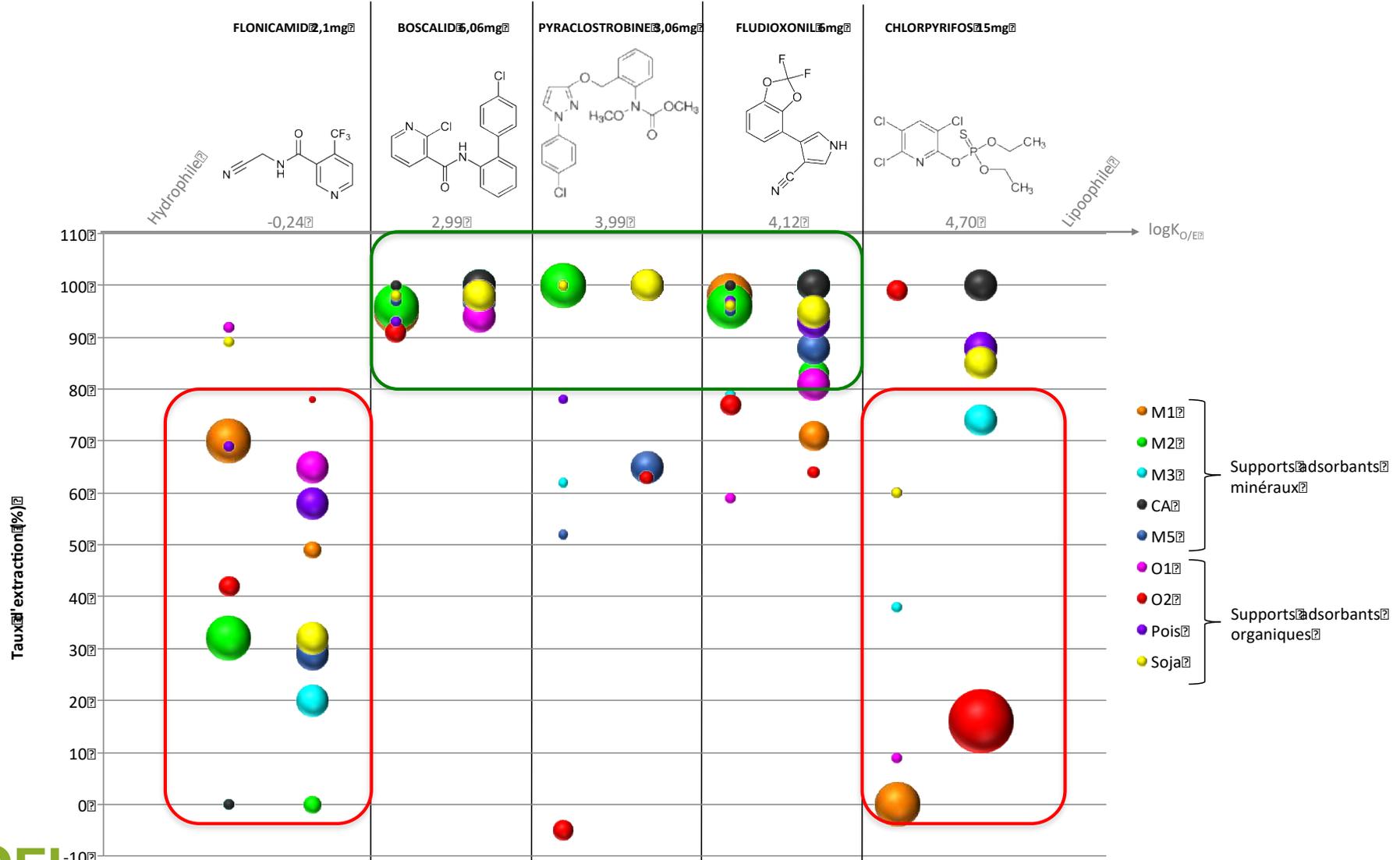


Essais série 2



Résultats moyens optimaux (DH)

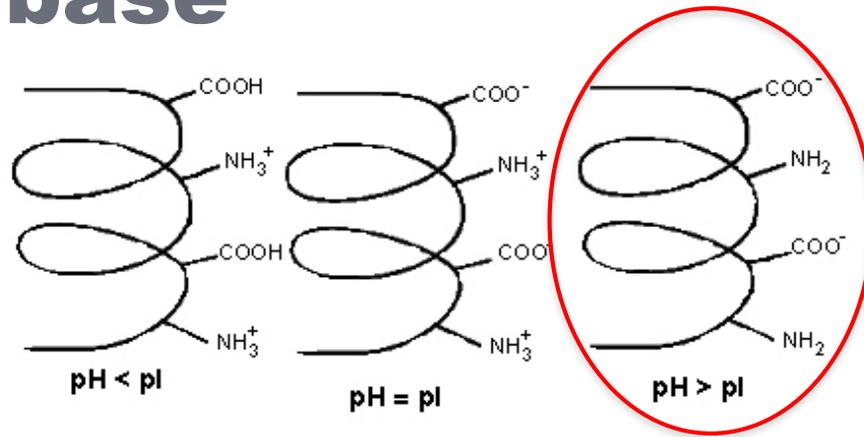
PHYTOSANITAIRES



**INTERPRETATION DES
RESULTATS : HYPOTHESES SUR
LES INTERACTIONS SUPPORT-
PHYTOSANITAIRE**



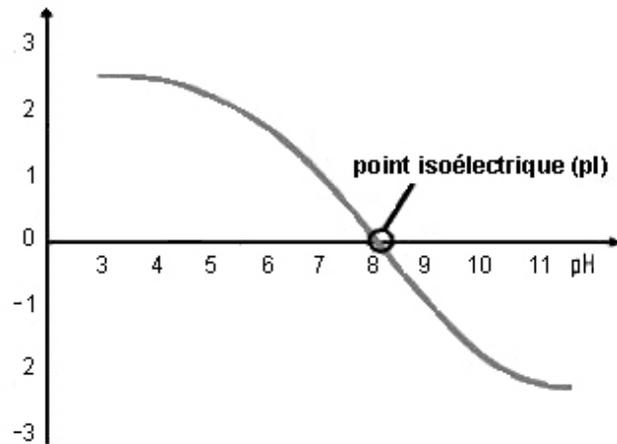
Hypothèse N° 1 : interactions acide-base



PI (pois/soja) = 4-5

Stabilisation du pH des solutions de phytosanitaires entre 6-8

Sites COOH déprotonés
Sites NH_2 basiques

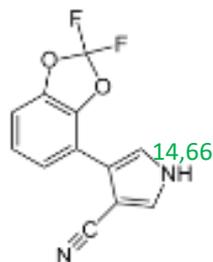


Hypothèse N° 1 : interactions acide-base

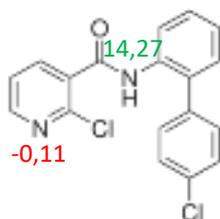
Molécule	Fludioxonil	Chlorpyrifos	Boscalid	Pyraclostrobine	Fonicamid
pKa (le plus basique)	-	-	-0,11	0,40	3,37
pKa (le plus acide)	14,66	-	14,27	-	12,56

Sources : Chemicalize (Chemaxon.com)

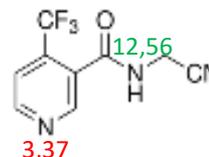
Fludioxonil (Cycle pyrrole)



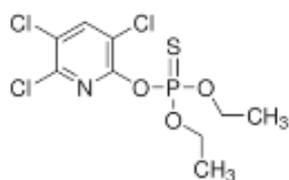
Boscalid (Cycle pyridine)



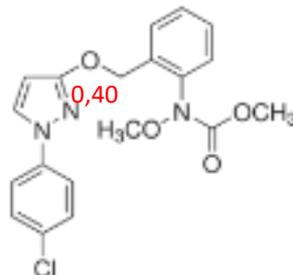
Fonicamid (Cycle pyridine)



Chlorpyrifos-Et (Cycle pyridine)



Pyraclostrobine (Cycle pyrazole)

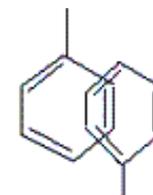


Réactivité faible avec les sites basiques des molécules actives
Réactivité possible avec les sites acides des molécules actives

Stabilisation du pH des solutions de phytosanitaires entre 6-8 : sites basiques et acides disponibles



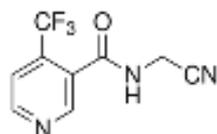
Hypothèse N° 2 : interactions hydrophobes



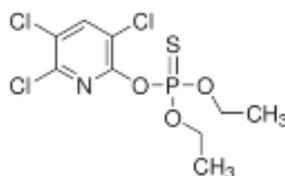
Interaction hydrophobe (entre molécules non polaires ou peu polarisables, sans affinité avec l'eau dans laquelle elles sont dissoutes)

- Taux d'extraction plus faibles (maj. 0-70%) des composés de logKow extrêmes (Flonicamid le plus hydrophile et chlorpyrifos le plus hydrophobe)

Flonicamid

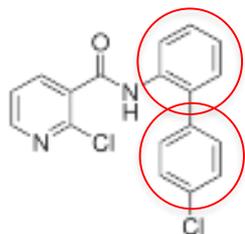


Chlorpyrifos-Et

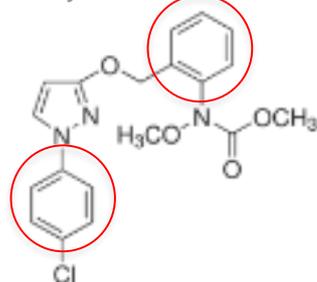


- Taux d'extraction plus élevés (maj. 80-100%) pour boscalid, pyraclostrobine et fludioxonil

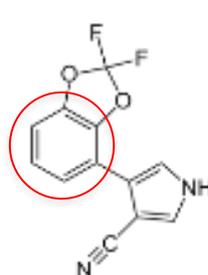
Boscalid



Pyraclostrobine



Fludioxonil



Interactions hydrophobes / discrimination des molécules sur la base des cycles benzéniques = adsorption plus importante



CONCLUSIONS & PERSPECTIVES



Conclusions & perspectives

- Etude préliminaire d'adsorption de molécules actives de phytosanitaires ciblés sur une sélection de supports adsorbants dont protéines de légumineuses
- Taux d'extraction de l'ordre de 100 % pour les molécules présentant au moins un cycle benzénique
- Effet probablement discriminant de ce cycle sur des interactions hydrophobes avec les molécules de protéines

- Transposition de cette étude à l'adsorption des résidus phytosanitaires dans les eaux de traitement des stations maraîchères, et autres effluents aqueux



MERCI POUR VOTRE ATTENTION

geraldine.giacinti@ensiacet.fr

valerie.simon@ensiacet.fr

christine.raynaud@ensiacet.fr

