

Étude de la persistance du méthyl-isothiocyanate dans quelques types de sols au Maroc

Amal BOUZOUBAÂ¹, Mohamed AMMATI^{1□},
Kacem EL KACEMI² & Khadija MOUNIR²

(Reçu le 22/05/2001 ; Accepté le 02/07/2001)

دراسة مكوث مادة المتيل إيزوتيسيانات في بعض أنواع التربة بالمغرب

لقد تمت دراسة تحول مادة ميتا صوديوم إلى المتيل إيزوتيسيانات وتحللها في أربعة أنواع من التربة بالمغرب. ويتم هذا التحول من (MS) إلى (MITC) بنسبة تتراوح بين 86% و 98% من الكمية النظرية داخل المختبر (20 درجة مئوية)، وذلك لكل أنواع التربة الخاضعة للتجربة بعد مدة تتراوح بين 2 و 48 ساعة من تطبيق مادة MS. وتعتبر سرعة تحلل MITC رهينة بقيمة pH، بتركيب التربة وبكميات MS التي أضيفت سابقا. تتراوح مدة نصف الحياة بين 3 و 38 يوما.

الكلمات المفتاحية : ميتا صوديوم - المتيل إيزوتيسيانات - تحلل - تحول - مدة نصف الحياة

Étude de la persistance du méthyl-isothiocyanate dans quelques types de sols au Maroc

The transformation of metam-sodium (MS) en méthyl-isothiocyanate (MITC) et sa dégradation ont été étudiées dans quatre types de sols au Maroc. Dans les conditions du laboratoire (20°C), la conversion du MS en MITC varie de 86 à 98% de la dose théorique pour tous les sols testés, entre 2 et 48 heures après l'application du MS. La vitesse de dégradation du MITC dépend du pH, de la texture du sol et des traitements antérieurs au MS. Les temps de demi-vie varient de 3 à 38 jours .

Mots clés : Metam-sodium – Méthyl-isothiocyanate – Dégradation – Transformation - Temps de demi-vie

Study of the persistence of the methyl isothiocyanate in some Moroccan soil types

The transformation of metam- sodium (MS) to methyl isothiocyanate (MITC) and the decomposition of MITC were studied in four Moroccan soil types. Under laboratory conditions (20°C), the conversion of MS to MITC varied from 86 to 98% of the applied theoretical dose in the soils tested. The maximum amount of MITC was measured between 2 and 48 hours after application of MS. The degradation rate of MITC was dependent on the soil pH, soil texture and the soil treatment history with MS. The half life ranged from 3 to 38 days.

Key words : Metam-sodium – Methyl-isothiocyanate – Degradation – Transformation - Half life

¹ Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II , Laboratoire des pesticides, Département de phytopathologie, B.P.6202-Instituts,10101 Rabat, Maroc

² Département de chimie, UFR Physico- chimie des matériaux et interfaces, Université Mohamed V Agdal . Faculté des sciences, Avenue ibn battouta , B.P. 1014, Rabat, Maroc

[□] Auteur correspondant, e-mail : ammati@mtds.com

INTRODUCTION

Pendant les vingt dernières années, la désinfection du sol est devenue une condition nécessaire pour assurer toute production agricole. Le metamsodium (MS) (methyldithiocarbamate) est parmi les pesticides les plus utilisés dans la désinfection du sol des cultures maraîchères conduites sous serres au Maroc, en particulier à Sous Massa, El Jadida et Témara, en raison de son action nématicide, insecticide, fongicide et herbicide. Sur la base d'une enquête récente le long du littoral atlantique, 89% des agriculteurs utilisent le MS à une dose moyenne d'environ 1018 l/ha du produit commercial à 51% de MS. Dans le sol, le MS est largement transformé en méthyl-isothiocyanate (MITC) (Ashley *et al.*, 1963 ; Gerstl *et al.*, 1977 ; Smelt & Leistra, 1974 ; Turner & Corden, 1963). Le MS est proposé comme produit alternatif au bromure de méthyle. Ce dernier figure parmi les produits chimiques ayant un effet défectueux sur la couche d'ozone (Ammati *et al.*, 1997). Considérant l'élimination à court terme du bromure de méthyle du marché mondial et afin de sauvegarder la productivité agricole, des efforts en matière de recherche sont nécessaires pour développer les techniques alternatives.

Dans cet objectif, on s'est intéressés à l'étude de la persistance chimique du MS dans quatre types de sols représentatifs des sols maraîchers marocains pour optimiser les conditions de son application.

MATÉRIELS & MÉTHODES

Les différents types de sols utilisés sont originaires de régions maraîchères. Selon les analyses physico-chimiques (Tableau 1), les sols de Témara, Mnasra et Larache ont une texture sableuse alors que celui de Oualidia est sablo-limoneux. Le pH

des sols étudiés varie de 5 à 8,5, les pourcentages en matière organique sont compris entre 0,22 et 4,8% et la capacité au champ varie de 10 à 21%. Les échantillons de sols ont été prélevés à l'aide d'une tarière de 20 cm de long et de 5 cm de diamètre interne. Pour chaque sol, 15 prélèvements ont été faits à une profondeur de 0 - 30 cm. Ces prélèvements ont été regroupés dans un sac de polyéthylène, ramenés au laboratoire et stockés dans un endroit obscur à une température 10 - 15°C. Les échantillons de sols ont été traités deux à huit semaines après la date d'échantillonnage.

Les sols de Oualidia ont été prélevés de trois serres ayant subi des traitements au MS pendant les 7, 10 et 14 dernières années. Les sols de Témara ont été prélevés d'une serre traitée par le MS pendant les deux dernières années et d'une serre n'ayant pas subi de traitement pendant les cinq dernières années. Les sols prélevés de la région de Mnasra et Larache n'ont jamais subi de traitement par le MS. Tous les échantillons ayant servi de témoin ont été prélevés à l'extérieur des serres.

1. Transformation du métam-sodium en méthyle isothiocyanate

Quatre échantillons de 50 g de sol sec ont été tamisés à l'aide d'un tamis de 2 mm de maille, introduits dans quatre flacons en verre de 120 ml et ramenés à la capacité au champ avec de l'eau distillée. Dans deux flacons, on ajoute 2 mg du MITC standard pur à 99% en solution aqueuse de 1 g/l. Dans les deux autres flacons, on introduit 3,75 mg du MS du produit commercial (Nemasol) à 510 g/l de MS. Cette quantité de MS est équivalente, à complète conversion, à 2,12 mg de MITC. Les flacons sont ensuite hermétiquement fermés, placés dans l'obscurité à une température ambiante de 18-20°C et agités pour assurer

Tableau 1. Spécificité des sols testés

Régions	Site	pH	M.O %	H.C.C %	S.T %	L.T %	Argile %	*Traitement /MS
Oualidia	OT	8,55	1,32	20,00	60,76	22,62	15,61	Néant (Témoin)
Oualidia	OS I	8,03	4,74	20,83	68,89	20,75	10,37	10 ans
Oualidia	OS II	7,79	4,80	20,30	76,10	14,17	9,73	7 ans
Oualidia	OS III	7,90	3,24	20,22	75,03	11,81	13,15	14 ans
Témara	TT	6,80	0,10	13,00	90,24	6,05	3,72	Néant (Témoin)
Témara	TSI	6,80	1,13	13,00				2ans
Témara	TP	6,35	2,77	13,00				N. T(5ans)
Larache	LI	6,60	0,60	10,00	89,02	6,86	4,36	Néant
Larache	LII	5,00	0,22	10,00				Néant
Mnasra	MI	7,50	0,69	10,00	90,80	4,84	4,36	Néant

M.O : Matière organique. S.T :Sable totale. H.C.C : % d'humidité :Capacité au champs. L.T : Limon totale.

* Période d'application du MS . N.T : Non Traité

l'équilibre du MITC entre les trois phases : gaz-sol-eau. Un volume de 1,4 ml de gaz a été prélevé à l'aide d'une seringue à gaz et solubilisé dans 1,4 ml d'acétate d'éthyle. Ces prélèvements ont été faits tous les jours pendant 15 jours. À l'équilibre, on détermine le rapport entre la concentration du MITC en phase gazeuse et sa quantité initiale.

2. Cinétique de dégradation du méthyle isothiocyanate

Des échantillons de sols de 50 g ont été mis dans des flacons en verre de 120 ml, inoculés avec 2 mg de MITC pur (99%) et ramenés à leur capacité au champ avec de l'eau distillée. Les flacons sont alors hermétiquement fermés et maintenus à l'obscurité à une température ambiante d'environ 18-20°C. Après 2 à 4 heures d'incubation, deux échantillons sont extraits pour déterminer le rendement de la méthode d'analyse. Pour le reste des échantillons, deux répétitions ont été analysés périodiquement. L'intervalle entre deux analyses a été ajustée en fonction de la vitesse de disparition du MITC.

3. Analyse du méthyl-isothiocyanate à partir du sol

50 g de sol ont été extraits deux fois avec un mélange d'acétate : eau (50/25 ; v/v). Le mélange est agité mécaniquement pendant 2 heures et centrifugé à 1200 g pendant 5 min. La phase organique est alors séparée, filtrée et séchée sur sulfate de sodium anhydre (Na₂SO₄). La concentration du MITC dans l'acétate d'éthyle a été analysée par chromatographie en phase gazeuse au moyen d'un chromatographe (Pekin Elmer), équipé d'un détecteur à photométrie de flamme (FPD) en mode soufre et d'une colonne apolaire DB5 de 0,53 mm de diamètre interne et de 25 m de longueur. Le gaz vecteur est l'azote à un débit de 30 ml/min. La température de la colonne est à 45°C, celle de l'injecteur à 190°C et celle du détecteur à 350°C.

RESULTATS & DISCUSSION

1. Transformation du metam-sodium en méthyl-isothiocyanate

Dans le sol le MS se transforme en plusieurs métabolites dont les principaux sont présentés dans le tableau 2. Parmi ces molécules, le MITC est majoritaire. La quantité du MITC restante est calculée à partir de sa concentration dans la phase gazeuse et le rapport entre la concentration du MITC dans la phase gazeuse et sa quantité initiale (2 mg). La dernière prise de gaz a été faite après

sept jours pour le sol de Oualidia et après quinze jours pour les autres. Les rapports entre les concentrations du MITC dans la phase gazeuse et les quantités extraites du sol, durant cette période d'incubation doivent être égaux au rapport trouvé à l'équilibre. Les masses sont exprimées soit en pourcentages de la dose initiale du MITC (2 mg), soit de la dose théorique (2,12 mg) pour les échantillons contenant le MS. La transformation du MS en MITC, après son application dans les différents types de sols n'ayant jamais subi de traitement de MS, est illustrée par la figure 1. Le temps nécessaire pour la transformation du MS en MITC et la quantité maximale à l'équilibre du MITC dans les différents types de sols inoculés au Nemasol sont résumés dans le tableau 3.

Tableau 2. Le metam-sodium et ses produits de dégradations dans l'eau et dans l'air

Nom du produit	Structure	Milieu
MS	$\text{H}_3\text{C}-\text{N}_2-\text{C}-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{S}}^- \text{Na}^+$	
MITC	$\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$	Eau, air
Méthylamine	$\text{H}_3\text{C}-\text{N}_2$	Eau
Diméthyle de sulfure	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{S}}{\wedge}-\text{CH}_3$	Eau
Sulfure de carbonyle	$\text{S}=\text{C}=\text{O}$	Eau, air
Sulfure d'hydrogène	$\text{H}-\text{S}-\text{H}$	Eau
Disulfure de carbone	$\text{S}=\text{C}=\text{S}$	Air
Méthyl-thiocyanure	$\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$	Air

La transformation du MS en MITC a été faite au bout de 2 heures dans les sols de Oualidia et Témara et après 8 heures dans le sol de Mnasra. Cependant, dans le sol de Larache, la transformation est relativement plus lente et a été observée 2 jours après l'application du MS. Cette différence serait liée au pH acide du sol de Larache. Ces résultats sont compatibles avec ceux qui sont trouvés par Smelt *et al.* (1989). Ces auteurs ont montré que la transformation du MS en MITC est très rapide dans la plupart des sols. La plus grande concentration du MITC est mesurée 2,5 heures après l'application du MS. Toutefois, pour un sol sableux à faible pH, la transformation est moins rapide et la plus grande transformation est mesurée après 4 jours.

Dans les conditions de pH basique, la conversion du MS en MITC dans le sol sablo-limoneux de

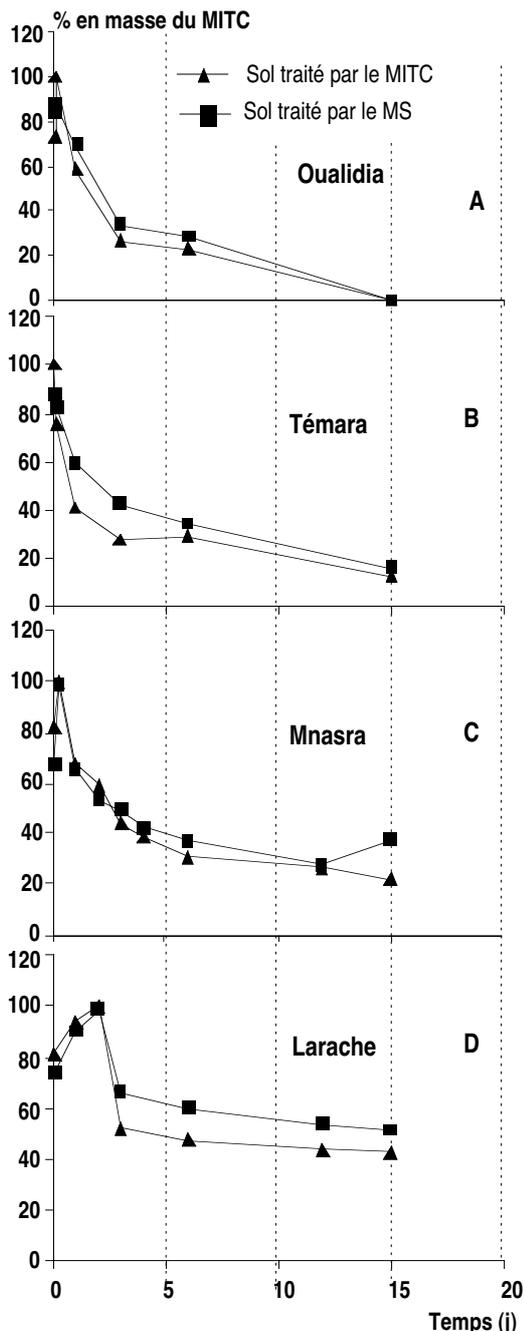


Figure 1. Transformation de Metam-sodium (MS) en Methyl isothiocyanate (MITC) dans les sols étudiés

Tableau 3. Transformation du MS en MITC dans les différents types de sols inoculés au Nemasol

Sol	Quantité maximal du MITC à l'équilibre (%)	Temps d'incubation (h)
Oualidia	86	2
Témara	87	2
Mnasra	98	8
Larache	99	48

Oualidia est plus rapide que dans le sol sableux de Mnasra. Ces résultats sont conformes à ceux de la littérature qui montrent que la conversion est plus rapide dans un sol limoneux que dans un sol sableux (Gray & Streim, 1962 ; Smelt & Leistra, 1974). La conversion est complète dans deux types de sols sablo-argileux et argileux à 12°C et 20°C au bout de 3 à 6 heures, selon ces auteurs.

Le taux de conversion du MS en MITC dans les différents types de sols étudiés est déterminé à partir de la quantité maximale produite du MITC. Ainsi, le taux de conversion de la dose théorique est de 86% dans le sol de Oualidia, 87% dans le sol de Témara, 98% dans le sol de Mnasra et 99% dans le sol de Larache (Tableau 2). Ceci correspond rigoureusement à celui trouvé dans la littérature. En effet, le taux de conversion est supérieur à 90% (90 -99%) de la quantité théoriquement produite (Smelt *et al.*, 1989). Le MITC produit est supérieur à 87% dans un sol sablo-limoneux à des températures variant de 10°C à 40°C au bout de 1,5 à 7 heures (Turner & Gorden, 1963)

2. Cinétique de dégradation du méthyl-isothiocyanate

La cinétique de dégradation du MITC dans les différents types de sols est présentée dans la figure 2. La dissipation du MITC semble être liée au traitement antérieur avec le MS (Figure 2A et 2B), au pH du sol (Figure 2C et 2D) et à la texture du sol (Figure 2A et 2B). Dans les sols ayant un passé de traitement avec le MS, le calcul des paramètres relatifs à la dégradation n'a pas été possible à cause de la dégradation totale du MITC, très rapide, de 24 à 48 heures, et notamment dans les sols de Oualidia aux différents sites (OSI), (OSII) et (OSIII) et les sols de Témara pour les deux sites (TP) et (TSI). Dans ce cas, on assiste à une biodégradation accélérée du MITC (Smelt *et al.*, 1989) comme il a été rapporté pour d'autres pesticides notamment pour les carbamates (Read, 1983). Ce phénomène de biodégradation pourrait persister au moins cinq années après un seul traitement au MS comme le montre la figure 2B, pour le site TP qui n'a pas été traité pendant les cinq dernières années. Toutefois, la dégradation du MITC est lente dans le sol témoin de Oualidia et de Témara (Figure 2A et 2B) et dans les sols non traités de la région de Mnasra et de Larache (Figure 2C et 2D).

Par ailleurs, pour des sols issus de cinq serres fréquemment traitées à l'aide du MS, la dégradation totale du MITC a été observée entre de

2 à 8 jours après le traitement. Cependant, la dégradation est moins rapide dans des sols non traités (Smelt *et al.*, 1989). Les paramètres relatifs à la dégradation du MITC ont été calculés uniquement dans les différents types de sols des sites n'ayant jamais subi de traitement antérieur au MS. Dans ces sols, la cinétique de dégradation suit un modèle de premier ordre. La dégradation du MITC dans ces sols, issus des quatre régions étudiées, a été caractérisée par les constantes DT_{50} (temps nécessaire à la disparition de 50% du MITC), DT_{90} (temps nécessaire à la disparition de

90% du MITC) et DT_{99} (temps nécessaire à la disparition de 99% du MITC) (Tableau 4). Ces valeurs varient de 3 à 38 jours pour DT_{50} , de 10 à 150 jours pour DT_{90} et de 42 à 250 jours pour DT_{99} . Elles montrent que les vitesses de dégradation restent constantes durant toute la période d'incubation pour les différents types de sols. Les constantes de vitesses pour Oualidia, Témara, Mnasra et Larache varient de 0,0714 à 0,238 j^{-1} (Tableau 4). D'autres auteurs (Gerstl *et al.*, 1977 ; Smelt & Leistra, 1974) rapportent des valeurs similaires.

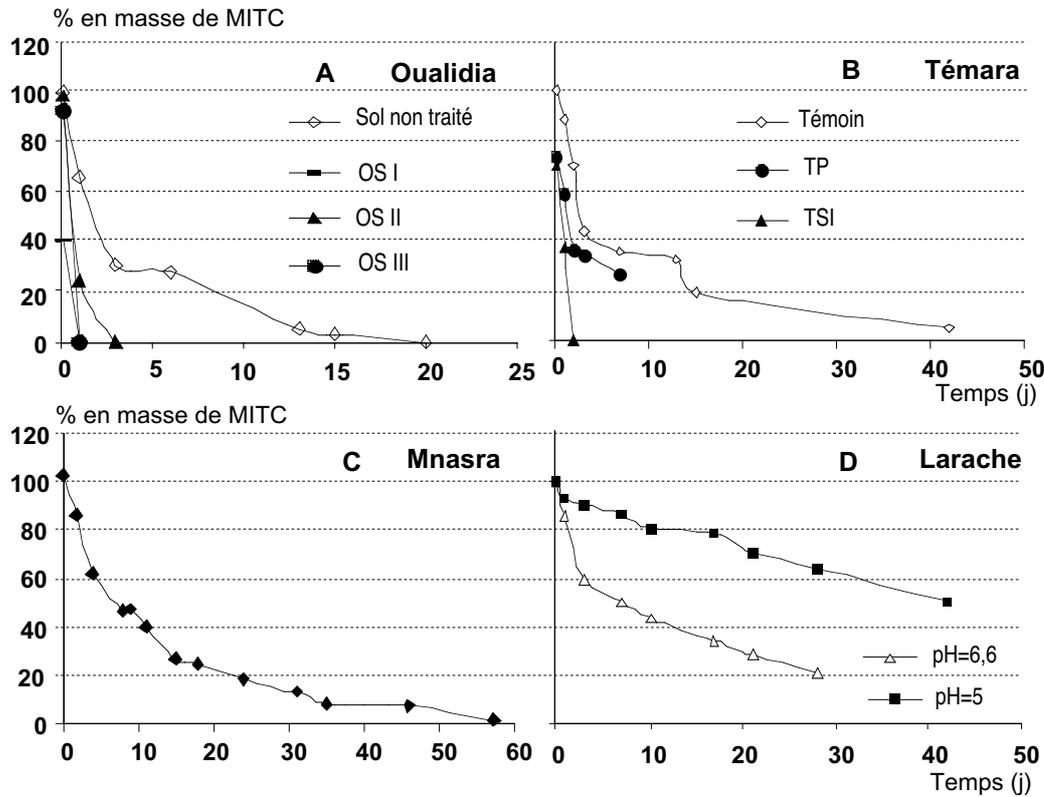


Figure 2. Dégradation de Methyl isothiocyanate (MITC) dans les sols étudiés

Tableau 4. Constantes de vitesse de dégradation et temps de demi-vie du MITC dans les différents types de sol

Sol	Temps (j)	5	10	15	20	30	V moy	DT_{50}	DT_{90}	DT_{99}	R^2
OT	$K(j^{-1})$	0,25	0,24	0,23	0,23		0,24	3,00	10,00	42,35	0,978
	$T_{1/2}(j)$	2,72	2,93	3,01	3,05		3,00				
TT	$K(j^{-1})$	0,15	0,11	0,09	0,09		0,11	7,00	21,32	19,60	0,908
	$T_{1/2}(j)$	5,00	6,56	7,50	8,70		6,79				
MI	$K(j^{-1})$	0,10	0,08	0,08	0,07	0,07	0,08	9,00	28,50	57,06	0,911
	$T_{1/2}(j)$	7,00	8,40	9,10	9,00	9,95	8,78				
LI	$K(j^{-1})$	0,096	0,07	0,07	0,06	0,06	0,71	10,00	32,25	64,50	0,917
	$T_{1/2}(j)$	7,23	9,50	10,50	11,20	11,50	10,00				
LII	$K(j^{-1})$	0,02	0,019	0,018	0,017	0,165	0,18	38,00	150,0	250,0	0,963
	$T_{1/2}(j)$	31,00	37,00	39,16	40,60	42,04	38,00				

V moy: Valeur moyenne

On constate que les DT_{50} du MITC sont relativement importantes dans les sols acides de Larache par rapport aux autres sols. Ces résultats sont comparables à ceux qui sont décrits dans la littérature .

En effet, les temps de demi-vie sont de 50 j pour les sols sableux à pH 4, de 36 j pour ceux à pH 4,5 et de 26 j pour les sols sableux à pH 5,7 (Smelt *et al.* (1989).

Cependant, dans des conditions de pH légèrement basique, les DT_{50} sont d'environ 10 jours (Frick *et al.*, 1998). Les différentes constantes de vitesse de dégradations et les DT_{50} sont légèrement plus faibles dans les sols sablo-limoneux que dans les sols sableux, notamment les sols de Oualidia et Témara. Une similarité avec les résultats de Smelt & Leistra (1974) est à noter.

CONCLUSION

Dans les sols issus de quatre régions maraîchères du Maroc, 86 - 99% du MS sont convertis en MITC par rapport à la dose théoriquement produite après 2 à 48 h de l'application du MS. Le traitement répété au MS induit la formation d'une microflore spécifique au MITC qui accélère sa dégradation.

Ce phénomène de biodégradation du MITC pourrait persister au moins cinq années après le dernier traitement à l'aide du MS. Cependant, le MITC persiste mieux dans un sol à pH acide. Pour les différents types de sols étudiés, les temps de demi-vie varient de 3 à 38 j et les constantes de vitesse de 0,071 à 0,238 j^{-1} .

RÉFÉRENCES CITÉES

- Ammati M., El Hamouchi A. & Chtaina. N. (1997) Rapport of methyl bromide national survey Morocco. June -August. p 24
- Ashley M.G., Leigh B.L. & Liloyd L.S. (1963) The action of metam- sodium in soil :II. Factors affecting removal of methyl isothiocyanate residues. *J.Sci.Food.Agric.* 14 : 153-161
- Frick A., Zebarth B.J. & Szeto S.Y. (1998) Behavior of the soil fumigant methyl isothiocyanate in repacked soil columns. *J.Environ.Qual.* 27 : 1158 -1169
- Gerstl Z., Mingelgrin U. & Yaron B. (1977) Behaviour of Vapam and Methyl isothiocyanate in soil . *Soil. Science. Society of America. Journal* 41 : 545-548
- Gray R.A. & Streim H.G. (1962) Identification of a non volatile phytotoxic impurity in vapam and preventing its formation.5Abstract). *Phytopathology* 52 : 734
- Read D.C. (1983) Enhanced microbial degradation of carbofuran and fensulfothion after repeated application to acid mineral soil. *Agriculture, Ecosystems and Environnment.* 10 (1): 37-46
- Smelt J.H., Grum S.J.H. & Teunissen W. (1989) Accelerated transformation of the fumigant Methyl isothiocyanate in soil after repeated application of Methan-sodium. *J. Environ. Sci and Health.* B24 : 437-455
- Smelt J.H. & Leistra M. (1974) Conversion of Metham-sodium to Methy isothiocyante and basic data on the behaviour of Methyl isothiocyanate in soil. *Pestic .sci.* 5 : 401-7
- Turner N.J. & Corden M.E. (1963) Decomposition of sodium N methyl dithiocarbamate in soil. *Phytopathology.* 53 :1388-1394