

LES FONGICIDES

INTRODUCTION



Fongicide?

Produit phytosanitaire conçu exclusivement pour **tuer** ou **limiter** le développement des **champignons** et **moisissures parasites**.

Les fongicides ont des applications dans de nombreux domaines :

- ❖ **Agriculture**
- ❖ **Industrie agroalimentaire**
- ❖ **Industrie du bois** (xyloprotecteurs)
- ❖ **Industrie textile...**

Certains fongicides sont utilisés également en thérapeutique humaine et vétérinaire comme antimycosiques, fongistatique et même antihelminthiques : dérivés **triazolés** et **imidazolés**.

CLASSIFICATION

Classification par mode d'action des fongicides sur les plantes.

Les fongicides systémiques

Les fongicides de contact

Classification en fonction des modes d'action des fongicides sur les champignons

CLASSIFICATION

Classification par mode d'action des fongicides sur les plantes.

Les fongicides de contact

Caractéristiques

Ils ne pénètrent pas la plante.

Ils nécessitent une distribution uniforme à la surface de la plante.

Ils nécessitent des applications répétées pour renouveler la couche protectrice.

CLASSIFICATION

Classification par mode d'action des fongicides sur les plantes.

Les fongicides de contact

Composés organiques

- Carbamates et dithiocarbamates
- Chlorophenols
- Hexa chlorobenzène
- Organométalliques

Composés inorganiques

Soufre

Sels de cuivre

CLASSIFICATION

Classification par mode d'action des fongicides sur les plantes.

Les fongicides systémique

Caractéristiques

Ils pénètrent dans la plante.

Ils se déplacent à l'intérieur de la plante.

Ils contrôlent la maladie souvent par éradication.

Ils ont souvent un mode d'action très spécifique contre les champignons.

Benzimidazoles: Benomyl, Carbendazime.

Triazoles: Tebuconazole.

Pyrimidines: Fenarimol.

CLASSIFICATION

Classification par mode d'action des fongicides sur les champignons

Préventif

Lorsque son action se situe avant que le parasite ait commencé à pénétrer dans les tissus de la plante.

Curatif

Lorsqu'il intervient sur des filaments déjà bien installés dans les tissus uniquement avant l'apparition des premiers symptômes.

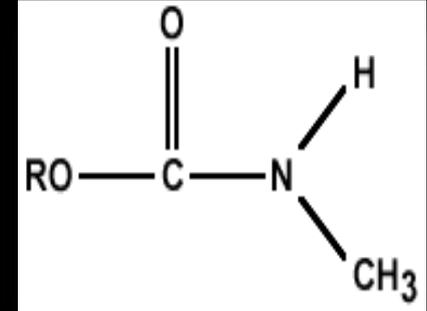
Eradiquant

Lorsqu'il intervient sur des filaments déjà bien installés dans les tissus et ce même après l'apparition des premiers signes de la maladie.

Les fongicides organiques

LES CARBAMATES

Contrairement aux carbamates insecticides, les carbamates utilisés comme fongicides sont dépourvus d'activité anticholinestérasique significative.



*Dérivés de l'acide carbamique
benzimidazoles*

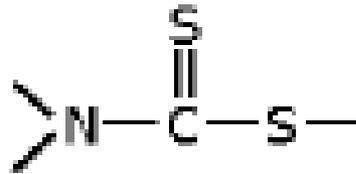
*Dérivés de l'acide dithiocarbonique
et dithiocarbamique*

LES CARBAMATES

Les dithiocarbamates

Généralités

Ce sont des composés dépourvus d'activité anticholinestérasique. Ils représentent la classe d'anticryptogamiques la plus employée actuellement en raison de son **efficacité** (inhibition de la germination des spores fongiques), de sa **polyvalence**, de sa **faible rémanence** et de sa **faible toxicité**.



Manèbe
Thirame

Cinétique

La pénétration est possible par toutes les voies : **percutanée**, **respiratoire** et **digestive**.

La biotransformation hépatique passe par une hydrolyse initiale en **2-dialkyl-dithiocarbamate**, puis donne naissance à divers métabolites, conjugué à l'acide glucuronique et excrétés dans les urines.

Parmi ces métabolites figurent le **sulfure de carbone**, éliminé essentiellement par voie pulmonaire, et pour les composés du groupe éthylène bis dithiocarbamates, **l'éthylène thiourée**.

La plupart des composés **inhibent** leur propre métabolisme.

LES CARBAMATES

Les dithiocarbamates

Toxicité

Leur toxicité aiguë est faible.

inhibent de manière compétitive l'**aldéhyde déshydrogénase** : l'ingestion d'alcool provoque une accumulation d'acétaldéhyde responsable d'un **syndrome antabuse**.

Toxicité aiguë

INGESTION un effet antabuse, troubles digestifs, troubles de conscience et convulsions en cas d'intoxication massive.

INHALATION

- un effet antabuse, (état de malaise général avec céphalées, vertiges, nausées, vomissements, intense vasodilatation de la face et du cou, hypersudation et hypotension et tachycardie).
- une **irritation** des voies aériennes supérieures (rhinite, trachéobronchite...)

Toxicité chronique

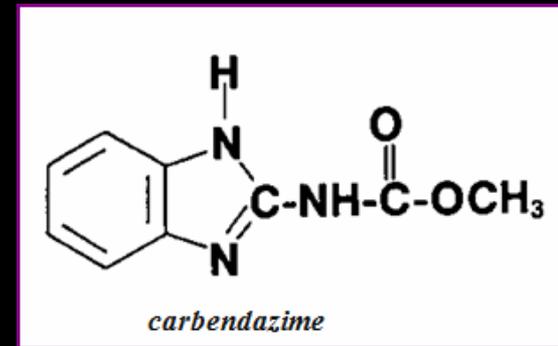
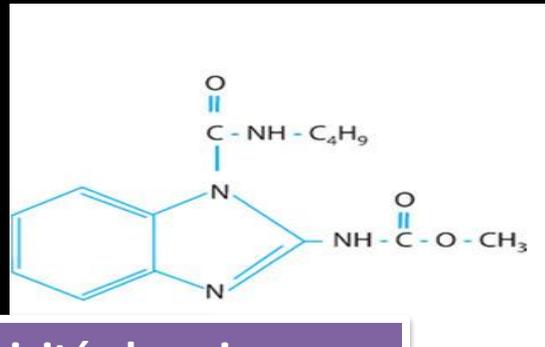
- **dermites de contact eczématiformes**, irritatives ou par **sensibilisation** ; Des symptômes **neuropsychiques** (asthénie, céphalées, nervosité,...)

LES CARBAMATES

Bénomyl et Carbendazime

Généralités

Le bénomyl et le carbendazime (un à l'attention de l'agriculture, produits par les fongicides systémiques absorbés) sont les dérivés du diazole, un type de carbamate d'action prophylactique.



Toxicité

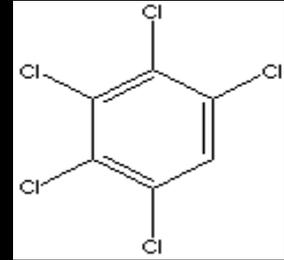
Toxicité chronique:

La manipulation répétée peut se traduire par des dermatites de contact par sensibilisation .

réversible de la spermatogénèse et des malformations du système nerveux ainsi que du squelette.

LES CHLOROPHENOLS

Pentachlorophénol : PCP



Généralités

Les chlorophénols sont des composés organiques dans lesquels un ou plusieurs atomes d'hydrogène du noyau phénolique sont remplacés par un ou plusieurs atomes de chlore.

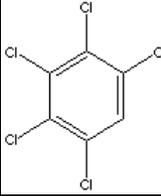
Exposition

- Le traitement des bois,
- Le traitement des charpentes.
- L'exposition de la population générale provient de l'alimentation (fruits, légumes et céréales contaminés au contact de bois traités)

LES CHLOROPHENOLS

Pentachlorophénol : PCP

Cinétique



Absorption:

Toutes les voies: -Ingestion. -Inhalation. -Contact cutanée.

Distribution:

Dans le sang le PCP est lié aux protéines plasmatiques ; la distribution tissulaire prédomine au niveau du foie, du rein et du tissu adipeux.

Métabolisme:

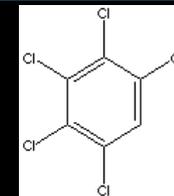
75 à 80 % de la dose absorbée, est glucuroconjugué au niveau du foie ; 5 à 15 % est oxydée est déchlorée par les mono oxygénases à CytP 450, le principal métabolite étant la tétrachloro-1,4-hydroquinone.

Élimination:

Le PCP inchangé et ses métabolites sont éliminés principalement par voie urinaire et accessoirement par voie intestinale avec cycle entéro-hépatique. La demi-vie est comprise entre **1 et 3 semaines**.

LES CHLOROPHENOLS

Pentachlorophénol : PCP



Toxicité
aigüe

Les effets toxiques sont directement proportionnels à leur degré de chloration.

Symptômes:



Brûlures chimiques d'intensité variable avec le temps de contact.



Manifestations irritatives ORL et trachéo-bronchiques.

Céphalées, vertiges, nausées liées aux solvants, faiblesse générale, fatigue, maux de tête, anorexie, sudation, nausées, vomissements, dyspnée, tachycardie, douleurs abdominales. Les formes sévères sont marquées par l'installation d'une hyperthermie majeure à 40 - 41°C, accompagnées de sueurs

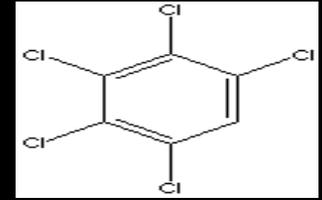
Evolution

Déshydratation + collapsus, insuffisance rénale,

LES CHLOROPHENOLS

Pentachlorophénol : PCP

Toxicité
chronique



Peau, muqueuses
et voies
respiratoires :

-Signes irritatifs cutanés (dermite de contact), oculaires (conjonctivite),
ORL (rhinite), respiratoires (toux productive)
-Eczéma par sensibilisation, urticaires, la chloracné.

Systeme nerveux

-une baisse de l'état général avec asthénie, anorexie et amaigrissement,
-un psychosyndrome organique (céphalées, vertiges, insomnies et
tendances dépressives...)

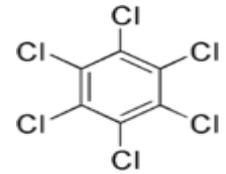
Cancérogenèse

-Chez l'animal, le PCP est cancérogène (carcinomes hépatocellulaires).
-chlorophénols dans le **groupe 2B** du CIRC (cancérogène possible pour
l'homme).

Reproduction

- malformations génitales et cataracte

HEXACHLOROBENZENE HCB



Hexachlorobenzène HCB

Généralités- Utilisations

- Désinfectant pour les semences
- Produit pour le traitement des sols.
- Agent ignifuge et comme plastifiant.
- Synthèse de divers dérivés organiques du chlore.
- Additif dans les produits d'imprégnation du bois.

Toxicité

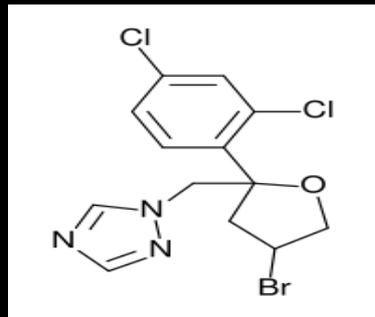
- Lésions cutanées (exposition prolongée)
- Lésions hépatiques
- Désordres neurologique
- Cancérogène (**2B CIRC**).

LES TRIAZOLES

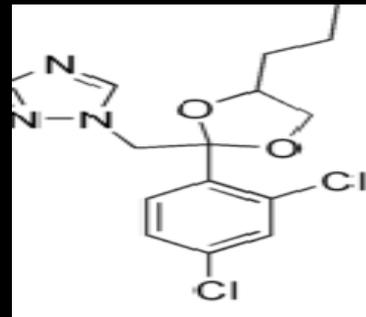
Généralités

Les triazolés sont des fongicides hétérocycliques à large spectre utilisés sur tous types de cultures ; ils remplacent le PCP et le lindane dans les xyloprotecteurs, seuls ou en association avec des pyréthrinoides de synthèse.

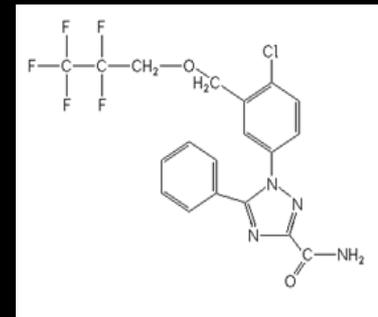
Toxicité



BROMUCONAZOLE



PROPICONAZOLE



FLUPOXAM

La toxicité humaine connue se limite à des **dermites eczématiformes, irritatives** ou par **sensibilisation**.

Les fongicides inorganiques

Les fongicides inorganiques

Le soufre

Généralités

Plusieurs préparations commerciales à base de soufre seul ou en association avec du cuivre, des dithiocarbamates ou des organophosphorés, sont disponibles sur le marché. (soufre sublimé, trituré, micronisé)

Toxicité

Toxicité chronique:

Des lésions cutanées de type eczéma.

Une irritation chronique des voies respiratoires.
Une pneumoconiose caractérisée par une accentuation de la trame pulmonaire avec quelques micronodules.

Effets neurologiques et modification du comportement.

Les fongicides inorganiques

Les sels de cuivre

Généralités

Le cuivre est un oligo-élément indispensable à l'organisme, constituant de nombreuses métallo-enzymes (Cyt, SOD, tyrosinase...) et catalyseur de la biosynthèse de l'hème.

Les principales formes utilisées

Sulfate de cuivre

Bouillie bordelaise: Elle contient 20% de cuivre métal, et est constituée d'un ensemble de composés cupriques et d'ions cuivreux. $[\text{Cu}(\text{OH})_2]_x - \text{CaSO}_4$

Oxychlorure de cuivre: contient 50% de cuivre métal. $3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCl}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$

Hydroxyde de cuivre: 50 % de cuivre métal.

Les fongicides inorganiques

Les sels de cuivre

Sulfate de cuivre

Généralités

Il se présente sous forme de d'une poudre cristalline bleue , hydrosoluble et non volatile , le produit technique contient des traces d'acide sulfurique.

Cinétique

Absorption:

Respiratoire (inhalation de poussières et aérosols): **40 à 70 %**

Digestive (déglutition de particules inhalées) : **50%**

Cutanée (contact avec les mains souillées): négligeable sur une peau saine.

Distribution:

Dans le sang le cuivre est lié pour **95 % à la céruléoplasmine et à l'albumine**. Cette répartition est inversée lors d'une intoxication aiguë.

La fixation tissulaire prédomine au niveau du **foie et de la moelle osseuse** .

Elimination:

Biliaire avec cycle entéro-hépatique et pour une faible part , **sudorale, salivaire et urinaire**.

Les fongicides inorganiques

Les sels de cuivre

Sulfate de cuivre

Toxicité

Le sulfate de cuivre est **irritant** pour la peau, les yeux et les voies respiratoires, en partie en raison des impuretés acides qu'il contient.

La toxicité de l'ion cuivrique (Cu^{2+}) ne s'observe que lors de l'ingestion suicidaire de fortes doses.

Les fongicides organométalliques

Les fongicides organométalliques

Les dérivés de l'arsenic

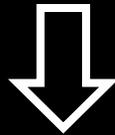
Généralités

L'arsénite de sodium (NaAsO) est le seul dérivé de l'As encore utilisé comme fongicide.

Toxicité

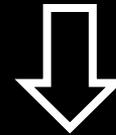
Toxicité aiguë:

Par contact



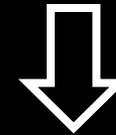
Brûlures cutanées

Par inhalation



irritant pour la muqueuse respiratoire, toux et dyspnée, OAP

Par ingestion



vomissements douleurs abdominales diarrhées cholériformes, une déshydratation et un collapsus.

Le décès survient en quelques heures dans un tableau associant un choc cardiogénique, une hypovolémie, une acidose métabolique, une coagulopathie de consommation.

Les fongicides organométalliques

Les dérivés de l'arsenic

Toxicité

Toxicité chronique:

Une anorexie, un amaigrissement
Troubles digestifs,
Céphalées, Neuropathie,
Une dermite,
Une atteinte myocardique,
Des perturbations hématologiques ,
Une cirrhose hépatique est retrouvés.

Les fongicides organométalliques

Les organomercuriels

Les composés alkylés à chaîne courte :
(méthylmercure, diméthylmercure, diéthylmercure)

Les dérivés arylés et alcoxyalkylés (acétate de phénylmercure, acétate de méthoxyéthylmercure).

Une épidémie en Irak a été constatée dans les années 60 provoquée par la consommation de farine fabriquée à partir de graines traitées par **l'éthylmercure**.

Les fongicides organométalliques

Les organomercuriels

Cinétique

Absorption:

La pénétration dans l'organisme est possible par toutes les voies :
Orale (absorption portant sur 90 % de la dose ingérée pour les dérivés alkylés à chaîne courte), **respiratoire et percutanée**.

Distribution:

Dans le sang les organomercuriels sont pour l'essentiel liés aux globules rouges.
La distribution des dérivés alkylés prédomine au niveau du cerveau.

Elimination:

Biliaire, avec cycle entérohépatique, la demi-vie voisine de **2 mois**.
Les dérivés arylés et alkoxyalkylés sont partiellement hydrolysés en mercure inorganique, éliminé par voies urinaires et intestinales ; leur demi-vie est nettement plus courte.

Les fongicides organométalliques

Les organomercuriels

Toxicité

Les composés alkylés à chaîne courte sont neurotoxiques, tératogène (microcéphalie) et foetotoxiques (retard psychomoteur, paralysies, surdité...), ainsi que toxiques pour le testicule (oligospermie).

Les dérivés arylés et alkoxyalkylés sont sensibilisants, à l'origine de réactions immunoallergiques immédiates (rhinite, asthme, urticaire) et retardées (eczéma).

ANALYSE

Différentes techniques d'extractions et d'analyses sont mises en place pour déterminer les doses résiduelles de fongicides dans les agrumes afin d'éviter leur toxicité.

Méthodes utilisées

La chromatographie gazeuse (GC)
La chromatographie liquide HPLC
Le couplage GC /MS et LC / MS / MS

Spectrométrie d'absorption atomique de flamme (flamme AAS) et spectrophotométrie.