

# LA CONTAMINATION DE L'ATMOSPHÈRE PAR LES PRODUITS PHYTOSANITAIRES. PROTÉGER LES VÉGÉTAUX DES ATTAQUES DE PESTICIDES NUISIBLES

## THE CONTAMINATION OF THE ATMOSPHERE BY THE PHYTOSANITARY PRODUCTS. PROTECT THE VEGETATION OF THE ATTACKS FROM HARMFUL PESTICIDES

Maurice MILLET

Université de Strasbourg et CNRS – Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie,  
l'Environnement et la Santé (ICPEES UMR 7515) – 1 rue Blessig, 67804 Strasbourg  
Cedex. mmillet@unistra.fr

Carole BEDOS

UMR ECOSYS INRA, AgroParisTech, université Paris-Saclay,  
78850 Thiverval-Grignon, France.

### Résumé

Les produits phytosanitaires sont des produits développés et utilisés depuis plusieurs dizaines d'années pour protéger les cultures agricoles de divers bioagresseurs des cultures. Cet usage entraîne une contamination de l'environnement et notamment du compartiment atmosphérique, et ce quelle qu'en soit la phase : gazeuse, liquide (pluie, brouillard) ou solide (aérosols). Les niveaux de concentrations vont dépendre des processus sources (émission pendant et en postapplication), puits (photodégradation, dépôts humides et secs) et de transport atmosphérique. Ainsi, plusieurs facteurs vont conditionner les concentrations observées, tels que les techniques de traitements et plus globalement les pratiques culturales, les produits utilisés (propriétés physico-chimiques de la matière active, co-formulants, adjuvants) ou les conditions pédoclimatiques locales, ainsi que la distance à la source.

### Abstract

*Pesticides are a group of synthetic compounds which were developed and used since many decades against crop pests. This intensive usage has led to a chronic contamination of the environment including the atmosphere (gas, liquids, aerosols). Atmospheric levels are function of several processes including emission processes (drift and post-application volatilisation), sink processes (photolysis, wet and dry deposition) and transport through air masses. Various factors like cultural practices, mechanical systems used for spraying, physical and chemical properties of molecules, additives... and pedological conditions plays an important role on the spatial and temporal variability of the atmospheric contamination.*

## 1. Les produits phytopharmaceutiques : un peu d'histoire...

Le terme « produits phytopharmaceutiques » (selon le règlement 1107/2009) regroupe l'ensemble des substances qui ont pour objectif premier la protection des cultures contre les nuisibles, qu'ils appartiennent au règne végétal ou au règne animal. Un synonyme de produits phytopharmaceutiques (PPP) parfois employé est « produits phytosanitaires ». Le terme « pesticides » regroupe quant à lui les produits phytopharmaceutiques et certains « biocides », ces derniers étant plus spécifiquement utilisés pour protéger l'homme ou les animaux contre les ravageurs et les nuisibles tels les rats, les cafards, ou les produits vétérinaires... Ce terme sera employé dans la suite du texte pour des raisons de simplification. À noter que les produits commerciaux sont constitués de la substance active, qui a la propriété pesticide recherchée, et de co-formulants (solvant dans lequel la substance est solubilisée, tensio-actifs, etc.). La plupart des connaissances que nous avons actuellement quant au comportement des PPP dans l'environnement porte sur les substances actives (s.a.), l'effet des co-formulants sur le comportement de la s.a. n'étant que très ponctuellement étudié, ainsi que le comportement des co-formulants eux-mêmes. Cet article porte donc essentiellement sur les substances actives.

Protéger les cultures et la santé n'est pas une préoccupation récente, et l'on peut retrouver déjà dans l'Antiquité des traces de l'utilisation de substances à visée pesticide. Ainsi, dès 1000 avant J.-C., Homère, dans ses œuvres, parlait de l'utilisation du soufre comme agent de fumigation. Pline l'Ancien, naturaliste romain du I<sup>er</sup> siècle, préconisait d'utiliser de l'arsenic comme insecticide.

Progressivement, la découverte de propriétés toxiques de nombreuses plantes a amené à leur utilisation en tant que pesticides, c'est le cas de l'aconit, qui sera utilisée au Moyen Âge contre les rongeurs, ou encore la roténone, qui, en Inde à la fin du XVI<sup>e</sup> siècle, servira d'insecticide. Le XVII<sup>e</sup> siècle verra quant à lui la mise en évidence des propriétés insecticides de la nicotine extraite du tabac.

Le XIX<sup>e</sup> siècle, avec l'essor de la chimie minérale, va faire émerger de nombreux

pesticides minéraux tirés de sels de cuivre. La bouillie bordelaise, encore utilisée de nos jours et constituée d'un mélange de sulfate de cuivre et de chaux, sera inventée à cette époque. Elle est utilisée comme fongicide sur la vigne et la pomme de terre pour lutter contre le mildiou. C'est également au XIX<sup>e</sup> siècle que le pyrèthre, une poudre provenant de fleurs du genre *Chrysanthemum*, est proposé pour ses propriétés insecticides.

C'est l'avènement de la chimie organique, entre la fin du XIX<sup>e</sup> siècle et le début du XX<sup>e</sup>, qui va réellement contribuer à l'essor véritable des pesticides. Ainsi, le DDT (4,4'-(2,2,2-trichloroéthane-1,1-diyl) bis(chlorobenzène), pourtant synthétisé en 1874, mais dont les propriétés insecticides n'ont été décrites qu'en 1939 par Paul Hermann Müller, sera le premier insecticide organochloré à être commercialisé. Cette découverte valut à Paul Hermann Müller le prix Nobel de médecine et physiologie en 1948. Les organochlorés domineront alors le marché des insecticides jusque dans les années 1970, où un grand nombre de ces molécules sera ensuite interdit dans certains pays du fait de leur rémanence et de leur toxicité. En effet, c'est en 1962, suite à la publication de son livre intitulé *Silent Spring* que la biologiste américaine Rachel Carson a accusé le DDT d'être une substance cancérigène et reprotoxique. Ce livre a alors initié de nombreux mouvements écologistes et la mise en œuvre d'évaluations écotoxicologiques, qui sont à l'origine de l'interdiction du DDT.

Le DDT fait partie des 12 premiers POPs (Polluants Organiques Persistants), que la convention de Stockholm, traité international entré en vigueur le 17 avril 2004 et adopté par plus de 90 pays en avril 2005, vise à restreindre puis éliminer totalement la production, le stockage et l'utilisation de 9 insecticides organochlorés (aldrine, chlordane, DDT, dieldrine, endrine, heptachlore, hexachlorobenzène, mirex, toxaphène) et de 3 familles de produits industriels (PolyChloroBiphényles (PCBs), dibenzo-*p*-dioxines polychlorées et dibenzofuranes polychlorés (PCDD/PCDF)). Cette convention s'est actuellement enrichie de 9 molécules supplémentaires, parmi lesquelles se trouvent le lindane, autre insecticide organochloré utilisé intensivement jusque dans les années 1980 en France, et la chlordécone.

Les deux guerres mondiales ont vu la

découverte de nouvelles substances actives, comme les organophosphorés, suite aux recherches entreprises sur les gaz de combat. Ces molécules, principalement utilisées en tant qu'insecticides, dont certaines sont très toxiques, ont connu un développement considérable, et certaines d'entre elles sont encore autorisées de nos jours.

Les recherches sur de nouvelles molécules plus efficaces à moindre dose et moins toxiques n'ont cessé de se mettre en place, que ce soit pour l'agriculture mais également pour l'industrie textile (lutte contre les acariens, les moisissures...), chat du bois (fongicides, insecticides xylophages), la médecine (antiseptiques, désinfectants...) ou encore pour des usages domestiques (anti-moustiques, anti-puces pour chiens, anti-poux, désherbants gazons...).

L'utilisation des pesticides s'est ainsi généralisée au niveau mondial, avec toutefois une certaine variabilité géographique dans l'utilisation des catégories pesticides. En effet, les pays tropicaux utiliseront plus d'insecticides pour lutter contre les moustiques, tandis que la France métropolitaine, par exemple, utilisera plus de fongicides pour protéger son vignoble.

Néanmoins, même si, entre 1945 et 1985, la consommation a doublé tous les 10 ans, on observe actuellement en Europe une tendance à la stabilisation, voire à la décroissance, des ventes de produits phytopharmaceutiques. Ceci est dû à la conjugaison de plusieurs facteurs, que sont le retrait de molécules jugées trop dangereuses, une plus grande efficacité des molécules permettant de diminuer les doses appliquées, mais surtout une meilleure connaissance des impacts potentiels tant sanitaires qu'environnementaux que provoque une utilisation intensive de pesticides.

## 2. Pourquoi un tel développement des produits phytopharmaceutiques ?

L'utilisation croissante des produits phytopharmaceutiques, conjuguée à l'apport de fertilisants, a permis le développement de l'agriculture en lien avec la nécessité de produire des denrées alimentaires pour nourrir la planète. L'application de molécules chimiques sur les cultures a permis un gain de productivité,

car elles permettent de protéger les cultures contre des espèces végétales qui pourraient, si elles se développaient, entrer en compétition avec les espèces cultivées et ainsi diminuer les rendements. Les insectes ainsi que les champignons doivent aussi être combattus car ils sont à l'origine d'infestation et de dégradation nuisibles aux cultures.

Les sociétés modernes sont aussi à l'origine de cette utilisation intensive de pesticides. En effet, pouvoir consommer des fruits et légumes hors saison, disposer de fruits « sans tâches ni trous » sont des exigences qui ne sont pas en faveur de la non-utilisation des pesticides. Les enjeux commerciaux de l'agriculture ne sont pas non plus à négliger.

Notons toutefois que l'utilisation d'insecticides dans certaines zones de la planète est nécessaire pour protéger les populations contre des fléaux tels la malaria, parasite transmis par des moustiques. L'hygiène et la salubrité des milieux de vie sont aussi des facteurs qu'il faut considérer lorsque l'on parle d'utilisation de pesticides.

Cependant, les PPP utilisés vont se distribuer dans tous les compartiments de l'environnement, engendrant une exposition des populations et des écosystèmes non cibles à des composés de (éco)toxicité variable. Afin d'en limiter les impacts, un ensemble de dispositifs et de recherches vise à en limiter l'usage. Ainsi, le plan Ecophyto II vise à réduire cette utilisation de 25 % d'ici à 2020 et 50 % d'ici à 2025.

## 3. Quelques chiffres

L'agriculture utilise 91 % des produits phytopharmaceutiques vendus en France (Aubertot *et al.*, 2005). La France est au deuxième rang européen avec 66 659 tonnes, après l'Espagne (69 587 tonnes) et devant l'Italie (49 011 tonnes). En termes d'utilisation, la France est au 9<sup>e</sup> rang européen selon le nombre de kilogrammes de substances actives vendues rapporté à l'hectare, avec 2,3 kg/ha (Plan Ecophyto II, 2015). Elle se situe au quatrième rang mondial derrière les États-Unis, le Brésil et le Japon.

Sur le site [planetoscope.com](http://planetoscope.com) ([www.planetoscope.com](http://www.planetoscope.com)), on peut voir que la consommation de pesticides en France était de 59 300 tonnes par an en 2014, alors qu'elle était

de 78 000 tonnes en 2008 et 99 000 tonnes en 2007. Les herbicides représentent 40 % des ventes devant les fongicides et les insecticides. La vigne représente 20 % du tonnage de pesticides utilisés, alors qu'elle ne représente que 3 % de la surface agricole. Notons tout de même que c'est surtout du soufre qui est utilisé. En effet, sur le site *agreste* ([agreste.agriculture.gouv.fr](http://agreste.agriculture.gouv.fr)), on peut lire que la viticulture et l'arboriculture sont les cultures les plus demandeuses en quantités de produits phytopharmaceutiques épanchés par hectare, avec un nombre moyen de traitements phytosanitaires pouvant aller jusqu'à 35 dans le cas de la pomme en 2011, et en général plus élevé que pour les grandes cultures. Ainsi qu'évoqué ci-dessus, un ensemble de dispositifs vise, dans le cadre des plans Ecophyto I et II, à identifier et mettre en œuvre des solutions pour diminuer l'utilisation de PPP. Le réseau DEPHY est, par exemple, un réseau de fermes de démonstration, d'acquisition de références, et d'expérimentation de systèmes de cultures économes en produits phytosanitaires.

Quelques 309 substances actives étaient autorisées en France en 2012.

## 4. Et l'atmosphère ?

Tout comme l'utilisation de fertilisants, de molécules de synthèse ou d'origine fossile pour l'industrie, le transport ou le chauffage, l'utilisation intensive de produits phytopharmaceutiques pour la protection des cultures se traduit par des émissions de substances plus ou moins toxiques pour les milieux naturels, que ce soit les eaux, les sols ou l'atmosphère (voir Générmont *et al.* dans ce même numéro). Ce dernier compartiment joue un rôle important dans la dissémination des pollutions générées par ces émissions de molécules de synthèse. En effet, il permet la communication des différents compartiments de la biosphère et ainsi le transfert, souvent dans des zones éloignées des zones d'émissions, des polluants. Les pesticides ne vont donc pas forcément contaminer uniquement les zones proches des cultures mais également des endroits parfois vierges de toute activité agricole. On peut considérer trois grandes échelles de transports atmosphériques : l'échelle locale (entre 0 et 1 km), l'échelle régionale (entre 10 et 100 km) et l'échelle continentale (entre 100 et 1 000 km) ; échelles auxquelles on peut rajouter la circulation globale planétaire. La catégorie de transport dans laquelle chaque produit phytopharmaceutique

se distribuera sera fonction de sa stabilité dans l'environnement en général, de sa dégradation atmosphérique en phase gazeuse et/ou particulaire (et donc de sa distribution entre phase gazeuse et particulaire).

En effet, après être entrés dans l'atmosphère, certains pesticides, en raison de leur grande stabilité, peuvent être transportés et distribués sur de longues distances parfois éloignées de leur zone d'émission (Reisinger et Robinson, 1976 ; Oehme et Mano, 1984 ; Larsson et Olka, 1989 ; Riley *et al.*, 1989 ; Oehme, 1991 ; Hoff *et al.*, 1992a ; 1992b) et contaminer des zones non agricoles... Les mesures de pesticides dans les neiges de l'Antarctique datent du milieu des années soixante. En effet, de nombreux scientifiques se sont intéressés à la contamination des régions polaires (air, neige, glace, mammifères marins et poissons), et les publications relatives à ce sujet sont nombreuses, comme le rappellent Tanabe *et al.* (1983). Le continent nord-américain, la région des Grands Lacs ont ainsi fait l'objet d'un très grand nombre d'études, en particulier sur les organochlorés (Eisenreich, 1981 ; Chan et Perkins, 1989 ; Chan *et al.*, 1994). Il apparaît que 98 % de la charge en DDT des Grands Lacs proviendrait des retombées atmosphériques. Toujours concernant les organochlorés, on peut citer Tarrant et Tatton (1968) qui ont trouvé que des insecticides organochlorés peuvent être détectés tout au long de l'année au Royaume-Uni. C'est d'ailleurs la première mesure de produits phytosanitaires dans l'atmosphère.

Ceci est valable pour beaucoup d'insecticides organochlorés ou pour des molécules dont la persistance est élevée. Pour des molécules moins persistantes, c'est le cas pour beaucoup des molécules homologuées actuellement, ce transport peut être beaucoup plus limité en distance. Deux revues de la littérature recensent les données acquises (Van Dijk et Guicherit, 1999 ; Yusà *et al.*, 2009), ainsi que Bedos *et al.* (2002) pour la France.

Les premières mesures de pesticides dits « modernes » datent, elles aussi, des années 1960 (Cohen et Pinkerton, 1966), avec la mesure du 2,4-D et de l'atrazine, deux herbicides dans les eaux de pluie. Les mesures ont ensuite continué en Amérique et en Europe. Les pesticides peuvent être retrouvés dans toutes les phases atmosphériques : gaz ou liquides dans les eaux de pluie ou le brouillard, ou dans les aérosols. Une étude réalisée à Kitakyushu City

(Haragushi *et al.*, 1994) a permis de mettre en évidence 21 pesticides sur les 39 recherchés au printemps et 23 en été dans l'air de la ville, à des concentrations pouvant atteindre  $10 \text{ ng.m}^{-3}$ . Une étude américaine (LeNoir *et al.* ; 1999) a montré que les pesticides appliqués dans la Central Valley en Californie étaient transportés jusqu'aux forêts de la Sierra Nevada où ils causent d'importants dommages aux résineux. Dans cette étude, les concentrations de pesticides en phase gazeuse sont faibles ( $<1 \text{ ng m}^{-3}$ ), mais les quantités de poussières chargées en pesticides qui se déposent sont importantes : de 0.2 à plus de 20 ng de matières actives/m<sup>2</sup>/jour. Ils ont aussi mis en évidence l'existence de variations saisonnières, en relation avec les périodes d'applications.

Yusà *et al.* (1999) mentionnent que la contamination de l'air par les pesticides au niveau régional est fonction de leur utilisation. En France, les travaux sont relativement récents, puisque les premières mesures datent du début des années 1990, avec des travaux menés à l'université de Paris VI ou à l'université Louis Pasteur de Strasbourg *via* des thèses de doctorat. Ces thèses sont les deux premières à avoir été soutenues sur ce thème en France. Depuis lors, d'autres thèses ont suivi sur divers processus d'émission ou de devenir dans l'atmosphère. Au début des années 2000, les AASQA (Association Agréée de Surveillance de la Qualité de l'Air) ont entrepris des campagnes de mesures de produits phytopharmaceutiques dans l'air. Elles continuent actuellement, permettant l'obtention d'une base de données importante au niveau national. Grâce à cette action, la France, *via* ses AASQA, est un des pays les plus dynamiques quant à une surveillance à une échelle régionale voire nationale de la contamination de l'air par les produits phytopharmaceutiques. Les données ainsi acquises montrent une contamination de l'air par les produits phytopharmaceutiques, avec des niveaux de concentration en général de l'ordre de quelques  $\text{pg m}^{-3}$  à plusieurs  $\text{ng m}^{-3}$  (COP'ORP 2010) (voire  $\mu\text{g m}^{-3}$  dans les parcelles traitées). Ce constat apparaît autant en milieu rural qu'en milieu urbain. Les concentrations observées sont donc variables selon : i) la distance par rapport à la source, ii) les produits utilisés (et donc les cultures et les pratiques agricoles associées) qui présentent des potentiels d'émission et de persistance atmosphérique variables, et iii) l'usage agricole sur le territoire étudié. Un groupe de travail dont l'objectif est de fixer une stratégie de surveillance des produits phytopharmaceutiques dans l'air est en cours actuellement au niveau de

l'ANSES (Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'Environnement). À noter qu'aucun seuil réglementaire n'existe actuellement en ce qui concerne les PPP dans l'atmosphère.

#### 4.1. Illustration : cas des eaux de pluie en Alsace

L'exemple ici présenté illustre la contamination des eaux de pluie en région Alsace. Les travaux de Scheyer *et al.* (2007) ont montré une forte saisonnalité dans la contamination de la pluie de l'atmosphère par les PPP autorisés en agriculture. Ainsi, deux herbicides utilisés sur le maïs en 2002 et 2003, l'alachlore et l'atrazine, se sont retrouvés dans les eaux de pluies collectées simultanément en zones urbaine (Strasbourg) et rurale (Erstein) pendant les périodes d'application de ces molécules sur le maïs, pour diminuer voire disparaître en dehors des périodes d'application.

Les mêmes niveaux de concentrations en atrazine ont été mesurés à Erstein et à Strasbourg, excepté : i) la semaine du 30 avril au 6 mai 2002, où les concentrations obtenues en zone rurale sont plus importantes qu'en zone urbaine ( $6,25 \mu\text{g.L}^{-1}$  et  $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$  en zone rurale et urbaine respectivement) et ii) les semaines du 3 au 10 juin 2002 et du 28 avril au 15 mai 2003, où les concentrations sont supérieures au niveau du site urbain (figure 1). Le pic en zone rurale correspond à la pleine période de traitement du maïs. De plus, les vents, observés cette semaine-là et provenant des régions agricoles situées au sud de Strasbourg, ont rapporté les produits appliqués dans la plaine et notamment au niveau de la plaine d'Erstein.

Quant au pic en milieu urbain, il se peut qu'il s'agisse d'un transport d'atrazine ayant été appliqué au nord de la région. L'atrazine avait déjà été détecté dans des régions éloignées des lieux d'application ou durant une période ne correspondant pas à des traitements.

Le lindane, quant à lui, a été détecté à des niveaux de concentration beaucoup plus faibles que l'atrazine mais avec une fréquence de détection plus élevée, et ceci sur les deux sites (figure 2). Cette molécule, interdite en agriculture en France depuis 1987, mais depuis 2006 pour le traitement du bois et depuis 2007 pour les traitements antiparasitaires, est rémanente, et donc il est normal de ne pas observer de pic saisonnier. Les concentrations les plus importantes ont été mesurées la semaine du

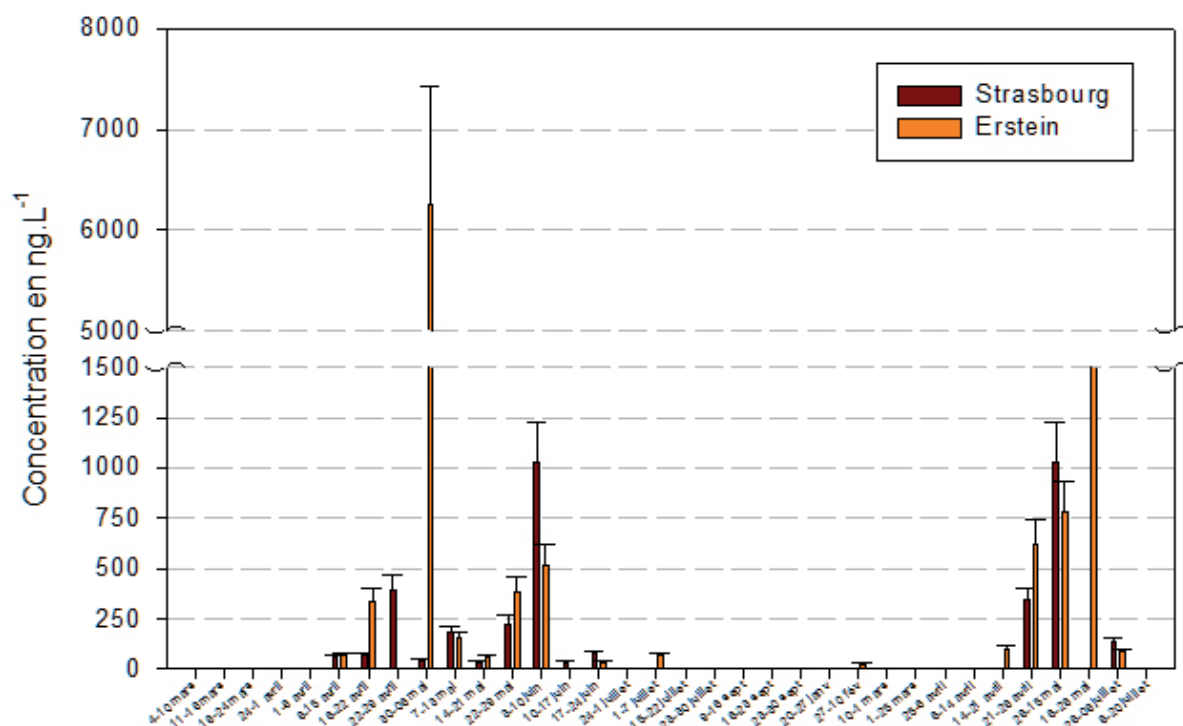


Figure 1. Concentration en ng L<sup>-1</sup> dans les eaux de pluie en atrazine à Strasbourg et à Erstein du 4 mars 2002 au 20 juillet 2003 (Scheyer *et al.*, 2007).

*Concentration ng L<sup>-1</sup> in rainwater in Atrazine in Strasbourg and to Erstein from March 4th, 2002 till July 20th, 2003.*

28 avril au 15 mai 2003 (90 ng L<sup>-1</sup> à Strasbourg et 174 ng L<sup>-1</sup> à Erstein). Durant cette période, un rayonnement global important ainsi que des températures plutôt élevées ont pu impliquer une potentialité de volatilisation à partir du sol. Il peut également s'agir dans ce cas d'une « réactivation » suivie d'un transport local, des travaux de la terre pouvant également amener à un relargage important de composés persistants.

#### 4.2. Voies de transfert vers l'atmosphère

On vient de voir que la présence de PPP dans l'atmosphère est avérée ainsi que leur dissémination au niveau de la biosphère. Quels sont les processus qui conduisent à ce que des produits phytopharmaceutiques se retrouvent dans l'atmosphère ?

Lors de l'application sur les cultures, une partie des PPP va, sous l'action du vent, être exclue de la cible pour laquelle ils étaient destinés (dérive aérienne) et « dériver » avant de se redéposer, à côté de la parcelle traitée (dérive sédimentaire) ou parfois après plusieurs centaines de mètres de la zone d'application, ou être incorporés dans

l'atmosphère pour être transportés et déposés sur des distances plus ou moins longues, comme cela a été décrit auparavant. Les facteurs alors impliqués dans cette voie de transfert sont liés aux types de matériels utilisés (dépendant de la culture), aux conditions météorologiques lors de l'application, ainsi qu'aux caractéristiques de la solution apportée. À noter que si les mesures de la dérive sédimentaire ont fait l'objet de nombreuses études, la dérive aérienne est moins connue.

Après l'application, d'autres phénomènes peuvent conduire à un transfert vers l'atmosphère, c'est le cas de l'érosion éolienne, phénomène qui consiste à l'entraînement vers l'atmosphère, *via* le vent, de fines particules de sol contaminées par des produits phytopharmaceutiques. Ce phénomène semble minoritaire dans le contexte pédoclimatique français, mais peu de données sont disponibles sur cette voie de transfert. La volatilisation à partir des sols et des feuilles constitue un des processus importants d'émission vers l'atmosphère de PPP. D'après Taylor et Spencer (1990), ce que l'on nomme communément volatilisation procède de deux étapes, gouvernées par des facteurs chimiques et environnementaux différents : i) la

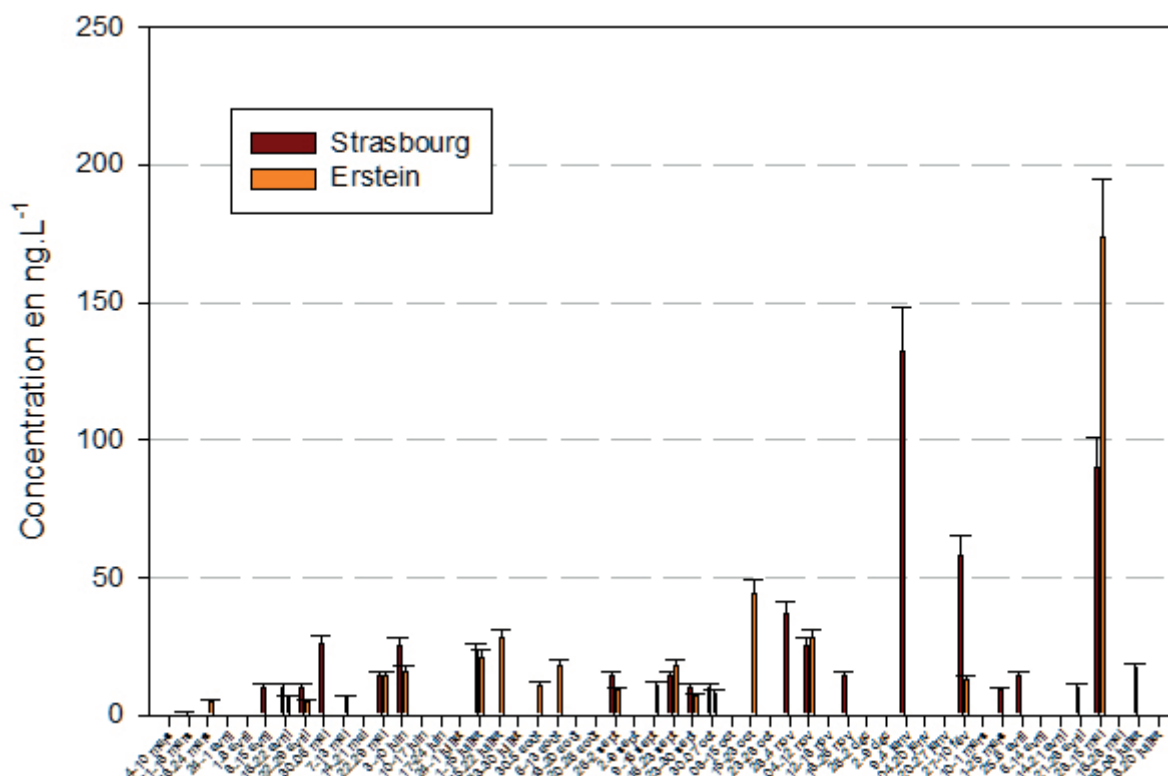


Figure 2. Concentration en ng.L<sup>-1</sup> en lindane dans les eaux de pluie à Strasbourg et à Erstein, du 4 mars 2002 au 20 juillet 2003 (Scheyer *et al.*, 2007).

Concentration ng L-1 in rainwater in Lindane in Strasbourg and to Erstein from March 4th, 2002 till July 20th, 2003.

première étape correspond à l'évaporation d'une fraction des résidus présents à la surface du sol ou à la surface des plantes : une partie de la quantité appliquée se volatilise à la suite d'un déplacement d'équilibre entre la phase solide ou liquide vers la phase gazeuse ; ii) le transport de la vapeur résultante dans l'atmosphère par diffusion ou par mélange turbulent. Le potentiel de volatilisation d'un composé chimique est contrôlé non seulement par la pression de vapeur intrinsèque du composé mais aussi par les facteurs qui influent sur le comportement de la molécule à la surface. Pour les applications sur sol nu, les processus à l'interface sol/liquide/gaz sont primordiaux, et donc les facteurs modifiant la distribution à l'équilibre entre l'air, l'eau et la matrice du sol ou modifiant le coefficient de mobilité du produit dans le sol jusqu'à la surface (Bedos *et al.*, 2002 ; Garcia *et al.*, 2014). Pour les applications sur couvert végétal, ce sont les processus ayant lieu à la surface de la feuille et qui sont en compétition avec la volatilisation, notamment la pénétration foliaire et la photodégradation, qui vont conditionner la disponibilité du composé pour la volatilisation.

Des premières études menées en conditions contrôlées ont permis d'identifier des facteurs clés mais aussi un verrou fort actuel quant à l'effet de la formulation sur le comportement des matières actives (Lichiheb *et al.*, 2015a). Diverses méthodologies expérimentales et de modélisation sont ainsi développées afin d'approfondir notre compréhension et notre capacité de prédiction de ces voies de transfert, ainsi que présenté par Lichiheb *et al.* (2015b) dans le cas des émissions depuis un couvert végétal (voir aussi encadré sur la thèse de N. Lichiheb, dans ce même numéro).

La contribution relative des différentes voies d'émission est difficile à évaluer de manière générale car elle va dépendre des conditions et des composés. Quelles que soient les voies d'émission, les pratiques culturales vont influencer soit directement, soit indirectement *via* les modifications du milieu, l'intensité voire la dynamique de ces émissions. La connaissance fine de ces pratiques est donc primordiale. Une synthèse récente (Guiral *et al.*, 2016) fait un état des lieux des connaissances sur les émissions atmosphériques de produits

phytopharmaceutiques, les outils existants permettant de les estimer, les leviers d'actions actuellement disponibles, et identifie les verrous actuels à lever. Les facteurs conditionnant les départs vers l'atmosphère pendant l'application (par dérive) ou en post-application, notamment par volatilisation, sont de différentes natures. Les leviers d'action qui permettraient d'en limiter l'étendue sont donc aussi différents.

### 4.3. Devenir atmosphérique

Une fraction des pesticides volatilisés et de leurs produits de dégradation retourne sur le sol avec les précipitations (dépôt humide) ou via les poussières, ou directement depuis la phase gazeuse (dépôt sec). Le mode le plus fréquent de retour sur le sol s'effectue par précipitation, après que les molécules de phytopharmaceutiques sous forme libre (en phase gazeuse) ou sous forme liée (molécules fixées sur des particules fines de sol), se soient trouvées impliquées dans les processus microphysiques de formation de nuages ou de brouillard (*rain-out*) ou qu'elles se soient fixées sur des gouttes de pluie (*wash-out*)

(Seiber et Woodrow, 1995).

Le cycle des produits phytopharmaceutiques pendant et après l'application est représenté sur la figure 3.

Une fois dans l'atmosphère, les composés organiques semi-volatils comme les pesticides sont connus pour être présents dans l'atmosphère en phase gazeuse ou associés à des particules (Bidleman *et al.*, 1986 ; Granier et Chevreuil, 1997 ; Millet *et al.*, 1997). Le transport et l'élimination de ces composés par déposition ou dégradation sont fortement influencés par la distribution de ces substances entre les deux phases. Le premier modèle théorique pour décrire cette répartition entre les phases gazeuse et particulaire a été décrit par Junge en 1977, et il considère que l'équilibre de sorption entre la phase gazeuse et les particules en suspension est atteint rapidement dans l'atmosphère. Avec ce modèle, on peut estimer qu'un composé dont la pression de vapeur saturante liquide est supérieure à  $2 \cdot 10^{-4}$  Pa est à 90 % présent en phase gazeuse, tandis qu'un composé dont la pression

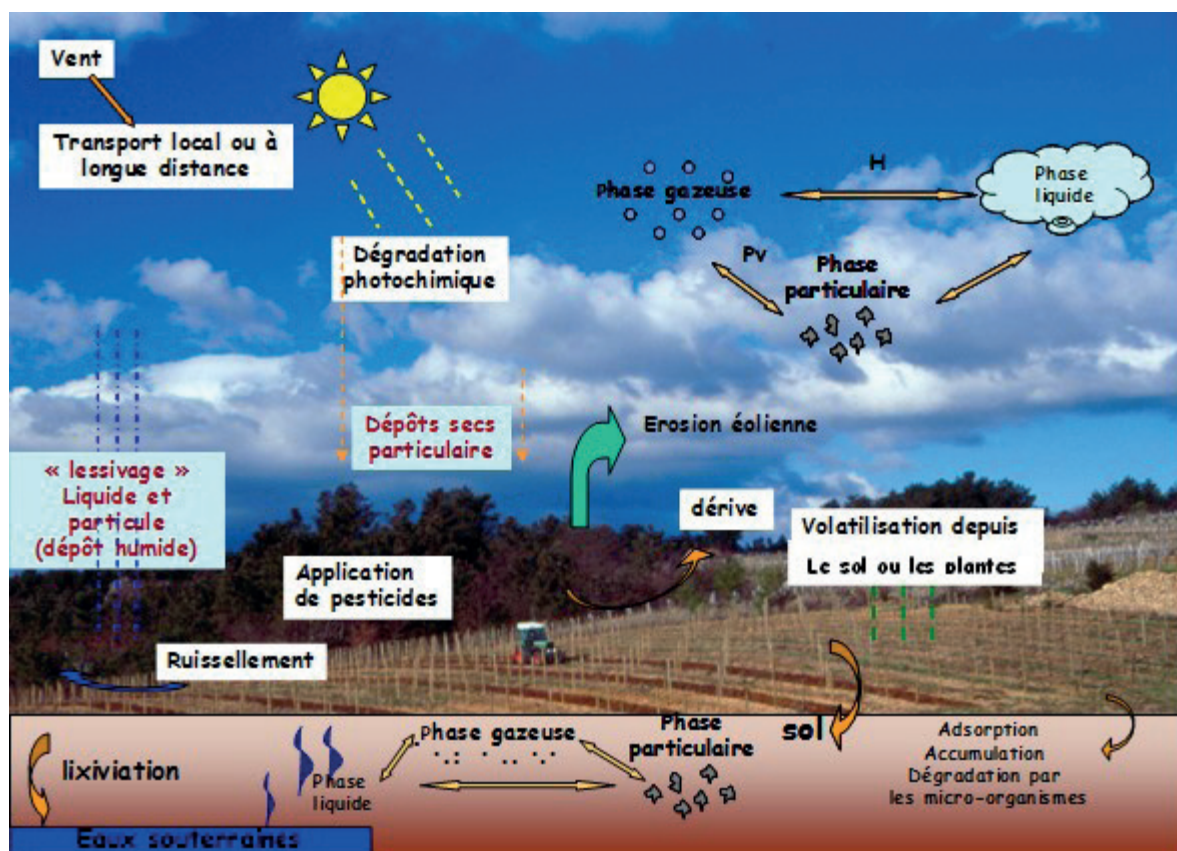


Figure 3. Cycle des produits phytopharmaceutiques pendant et après leur application (Scheyer, 2004).

*Cycle of products phytopharmaceutiques during and after their application.*



de vapeur saturante liquide est inférieure à  $2 \cdot 10^{-6}$  Pa est à 90 % présent en phase adsorbée sur des particules en suspension. D'autres études ont montré que la température et l'humidité relative jouaient un rôle important dans cette répartition (Pankow et Bidleman, 1992 ; Jenkins *et al.*, 1996, Sanusi *et al.*, 1999 ; Scheyer *et al.*, 2008). Enfin, suivant la quantité de particules en suspension dans l'atmosphère, la répartition entre la phase gazeuse et la phase particulaire peut être modifiée.

Lors du transport en phase gazeuse, les pesticides peuvent être dégradés par photolyse ou par réaction avec les radicaux présents dans l'air. L'atmosphère est un environnement très oxydant, où la dégradation des polluants se fait en plusieurs étapes. Les polluants peuvent éventuellement être complètement oxydés, ou partiellement, et dans ce cas être éliminés par dépôts sec et humide. Les dégradations photochimiques les plus fréquemment observées sont les oxydations avec les radicaux OH (principalement durant les heures du jour), l'ozone ou encore les radicaux nitrates (principalement la nuit). Pour la majorité des composés organiques en phase gazeuse ou particulaire présents dans la troposphère, la réaction avec le radical OH est le processus de dégradation dominant (Atkinson *et al.*, 1999).

Les produits adsorbés sur les aérosols peuvent aussi faire l'objet de dégradation. Les premiers résultats obtenus montrent une réactivité en phase particulaire beaucoup plus lente qu'en phase gazeuse, et confirment la nécessité de prendre en considération cette phase pour un calcul global des temps de vie atmosphérique des PPP (Socorro, 2015 ; Socorro *et al.* 2015).

## 5. Conclusion

La contamination de l'atmosphère par les produits phytosanitaires est un phénomène avéré qui ne touche pas uniquement les zones rurales mais également les zones urbaines. Néanmoins, les niveaux de concentrations sont très variables et ne sont pas fonction uniquement de la

zone étudiée mais également des composés, de la quantité appliquée et de la fréquence d'application, des saisons et de la distance à la source.

Les différentes phases atmosphériques, qu'elles soient liquides (nuages, pluies), gazeuses ou solides (particules) sont concernées par cette contamination, avec une répartition souvent fonction des propriétés des molécules mais également des conditions environnementales. Les principales voies de transfert des produits phytosanitaires sont connues et s'effectuent directement lors de l'application (par dérive) ou après l'application par des processus de transferts sol/air ou plante/air. Des préconisations visant à limiter les transferts par dérive peuvent être identifiées, comme l'utilisation de matériels de pulvérisation équipés de buses anti-dérive, par exemple, et de traitements en conditions météorologiques favorables (absence de vent...). Prévenir les dépôts de post-application est par contre plus difficile en l'état des connaissances, du fait des nombreux processus complexes qui sont en interactions.

Des méthodologies expérimentales et de modélisation sont développées pour étudier chacun des processus impliqués dans le devenir des PPP dans l'atmosphère. Néanmoins, il existe encore des verrous qu'il serait bien de lever, en particulier en ce qui concerne la prédiction des émissions de produits phytosanitaires vers l'air, en termes de quantification des pertes vers l'atmosphère liées à la dérive aérienne (et non plus sédimentaire) ou la quantification des dépôts depuis les surfaces foliaires intégrant l'ensemble des processus en interaction et des facteurs influents (comme la formulation, par exemple). D'autres phénomènes mériteraient également d'être plus investigués, comme la répartition des produits phytosanitaires entre les différentes phases atmosphériques, leur dégradabilité. L'amélioration de ces connaissances et du niveau analytique permettra *in fine* d'estimer l'exposition potentielle des populations à ces résidus de substances présentes dans l'atmosphère.

## Références

- Atkinson R, Guicherit R, Hites RA *et al.* Transformation of pesticides in the atmosphere: a state of the art. *Water, Air and Soil Pollution*, n° 11, p. 219-243.
- Aubertot, JN, Barbier JM, Carpentier A *et al.* (2005). « Pesticides, agriculture et environnement. Réduire l'utilisation des pesticides et limiter leurs impacts environnementaux. » Expertise scientifique collective, synthèse du rapport, INRA et Cemagref (France).
- Bedos C, Cellier P, Calvet R, Barriuso E. (2002). Occurrence of pesticides in the atmosphere in France. *Agronomie*, n° 22, p. 35-49.
- Bedos C, Cellier P, Calvet *et al.* (2002). Mass transfer of pesticides into the atmosphere by volatilization from soils and plants: overview. *Agronomie*, n° 22, p. 21-33.
- Bidleman TF, Billings WN, Foreman WT. (1986). Vapour-particle partitioning of semivolatile organic compounds: Estimates from field collections. *Environ. Sci. Technol.*, n° 20, p. 1038-1043.
- Chan CH, Bruce G, Karrison B. (1994). Wet deposition of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls to the Great lakes. *J. Great Lakes Res.*, n° 20(3), p. 546-550.
- Chan CH, Perkin LH. (1989). Monitoring of trace organic contaminants in atmospheric precipitation. *J. Great Lakes Res.*, n° 15(3), p. 465-475.
- Cohen JM, Pinkerton C. (1966). In: Organic Pesticides in the environment. Advances in Chemistry Series 60, R. F. Gould (ed.), American Chemical Society, Washington D. C., p. 136-176.
- COP ORP (Comité d'Orientation et de Prospective scientifique de l'Observatoire des Résidus de Pesticides). 2010. Exposition de la population générale aux résidus de pesticides en France. Synthèse des données d'utilisation, de contamination des milieux et d'imprégnation de la population, ANSES, 354 p.
- Eisenrich SJ, Looney BB, Thorston JD. (1981). Airborne organic contaminants in the Great Lakes ecosystem. *Environ. Sci. Technol.*, n° 15, p. 30-38.
- Garcia L, Bedos C, Générumont S *et al.* (2014). Modeling Pesticide Volatilization from Bare Soil: Additional Effect of Gaseous Adsorption on Soil Solid Surface. *Environ Sci & Technol.*, p. 4991-4998.
- Garnier LK, Chevreuil M. (1997). Behaviour and spatial and temporal; variations of polychlorinated biphenyls and lindane in the urban atmosphere of the Paris area, France. *Atmospheric Environment*, n° 31, p. 3787-3802.
- Guiral C, Bedos C, Ruelle B *et al.* (2016). Les émissions de produits phytosanitaires dans l'air. Facteurs d'émissions, outils d'estimation des émissions, évaluations environnementales et perspectives de recherche – Synthèse, ADEME, 47 p.
- Haragushi K, Kitamura E, Yamashita T, Kido A. (1994). Simultaneous determination of trace pesticides in urban air. *Atmospheric Environment*, n° 28, p. 1319-1325.
- Hoff RM, Muir DC, Grift NP. (1992a). Annual cycle of polychlorinated biphenyls and organohalogen pesticides in air in Southern Ontario. 1. Air concentration data. *Environ. Sci. Technol.*, n° 26, p. 266-275.
- Hoff RM, Muir CG, Grift NP. (1992b). Annual cycle of polychlorinated biphenyls and organohalogen pesticides in air in Southern Ontario. 2. Atmospheric transport and sources. *Environ. Sci. Technol.*, n° 26, p. 276-283.
- <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/TheNewPOPs/tabid/2511/Default.aspx>
- <http://www.observatoire-pesticides.fr/index.php?pageid=61>
- <http://www.planetoscope.com/sols/47-consommation-de-pesticides-phytosanitaires-en-france.html>
- [https://fr.wikipedia.org/wiki/Paul\\_Hermann\\_M%C3%BCller](https://fr.wikipedia.org/wiki/Paul_Hermann_M%C3%BCller)
- Jenkins BM, Jones AD, Turn SQ, Williams RB. (1996). Particle concentrations, gas-particle partitioning, and species intercorrelations for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) emitted during biomass burning. *Atmos. Environ.* n° 30, p. 3825-3835.
- Junge CE. (1977). Basic considerations about trace constituents in the atmosphere as related to the fate of global pollutants. Fate of Pollutants in the air and Water Environments, Suffett, I. H. Ed., Wiley, New-York, Part I.
- Larsson P, Olka L. (1989). Atmospheric transport of chlorinated hydrocarbons to Sweden in 1985 compared to 1973. *Atmospheric Environment*, n° 23, p. 1699-1711.

- LeNoir JS, McConnell LL, Fellers GM *et al.* (1999). Summertime transport of current-used pesticides from California's Central Valley to the Sierra Nevada mountain range, USA. *Environ. Toxicol. Chem.*, n° 18, p. 2715-2722.
- Lichiheb N, Bedos C, Personne E *et al.* (2015a). Measuring Leaf Penetration and Volatilization of Chlorothalonil and Epoxiconazole Applied on Wheat Leaves in a Laboratory-Scale Experiment. *Journal of Environment Quality*, p. 1782-1790.
- Lichiheb N, Bedos C, Personne E, Barriuso E. (2015b). Synthèse des connaissances sur le transfert des pesticides vers l'atmosphère par volatilisation depuis les plantes. *Pollution atmosphérique*, n° 224.
- Millet M, Wortham H, Sanusi A, Mirabel P. (1997). Atmospheric contamination by pesticides: determination in the liquid, gaseous and particulate phases. *Environ. Sci. and Pollut. Res.*, n° 4(3), p. 172-180.
- Oehme M. (1991). Further evidence for long-range air transport of polychlorinated aromates and pesticides: North America and Eurasia to the Arctic. *Ambio*, n° 20(7), p. 293-297.
- Oehme M, Mano S. (1984). The long-range transport of organic pollutants to the Arctic. *Fres. Z. Anal. Chem.*, n° 319, p. 141-146.
- Pankow JF, Bidleman TF. (1992). Interdependence of the slopes and intercepts from the log-log correlations of measured gas-particle partitioning and vapour pressure. I- theory and analysis data. *Atmos Environ.*, n° 26(A), p. 1071-1080.
- *Pesticides : vers le risque zéro*. Rapport d'information n° 42 (2012-2013) de Mme Nicole Bonnefoy, fait au nom de la Mission commune d'information sur les pesticides (Sénat français), déposé le 10 octobre 2012, 348 p. (<http://www.senat.fr/rap/r12-042-1/r12-042-11.pdf>)
- *Pesticides et agro-écologie ; les champs du possible*. Rapport de Dominique Potier, député de Meurthe et Moselle remis au Premier ministre Manuel Walls, novembre 2014, 252 p. (<http://www.developpement-durable.gouv.fr/Pesticides-remise-du-rapport.html>)
- Reisinger LM, Robinson E. (1976). Long-distance transport of 2,4-D. *J. Applied Meteorol.*, n° 15, p. 836-845.
- Sanusi A, Millet M, Mirabel, P, Wortham H. (1999). Gas-particle partitioning of pesticides in atmospheric samples. *Atmospheric Environment*, n° 33, p. 4941-4951.
- Scheyer A, Morville S, Mirabel P, Millet M. (2007). Pesticides analysed in rainwater in Alsace region (Eastern France). Comparison between urban and rural sites. *Atmospheric Environment*, n° 41, p. 7241-7252
- Scheyer A, Morville S, Mirabel P, Millet M. (2008). Gas/Particle partitioning of lindane and current-used pesticides and their relationship with temperature in urban and rural air in Alsace region (East of France). *Atmospheric Environment*, n° 42, p. 7695-7705.
- Sieber JN, Woodrow JE. (1995). Origin and Fate of Pesticide in Air. 8<sup>th</sup> international congress of pesticide chemistry. Eds : Ragsdale NN, Kearney PC, Plimmer JR, Washington D.C. p. 157-172.
- Socorro J, (2015). Étude de la réactivité hétérogène de pesticides adsorbés sur des particules modèles atmosphériques : cinétiques et produits de dégradation. Thèse, Aix-Marseille Université.
- Socorro J, Gligorovski S, Wortham H, Quivet E. (2015). Heterogeneous reactions of ozone with commonly used pesticides adsorbed on silica particles. *Atmos. Environ.* n° 100, p. 66-73.
- Tanabe S, Hidaka H, Tatsukawa R. (1983). PCBs and chlorinated hydrocarbon pesticides in Antarctic and hydrosphere. *Chemosphere*, n° 12, p. 277-288.
- Tarrant KR, Tatton J. (1968). Organochlorine Pesticides in Rainwater in the British Isles. *Nature*, n° 219, p. 725-727.
- Taylor AW, Spencer WF. (1990). Volatilization and Vapor transport processes. Pesticides in the Soil Environment Soil Science Society of America Book Series, n°2, Madison, WI, USA, p. 213-269.
- Tuduri L, Harner T, Blanchard P *et al.* (2006). A review of currently used pesticides (CUPs) in Canadian air and precipitation: part 2: regional information and perspectives. *Atmospheric Environment*, n° 40, p. 1579-1589.
- Van Dijk HF, Guicherit R. (1999). Atmospheric dispersion of current-use pesticides: a review of the evidence from monitoring studies. *Water, Air and Soil Pollution*, n° 115, p. 21-70.
- [www.iupp.org](http://www.iupp.org)
- Yusà V, Coscollà C, Mellouki *et al.* (2009). Sampling and analysis of pesticides in ambient air: a review. *Journal of Chromatography A*, n° 1216, p. 2972-2983.