AirPACA
QUALITÉ DE L'AIR
Laboratoire Chimie Environnement

note technique

www.airpaca.org

Mesures du Glyphosate dans l'air : étude exploratoire en région PACA

Responsable de publication :	Alexandre Armengaud : alexandre.armengaud@airpaca.org
	Etienne Quivet : etienne.quivet@univ-amu.fr
Date de publication :	Nov./2017

1. Contexte

Ce lundi 27 novembre, le sort du glyphosate (dont la licence européenne expire en décembre) est à nouveau examiné par la Commission européenne. Après deux ans de controverse, la population s'interroge toujours sur la nocivité et les effets sur la santé de cet herbicide. En Provence-Alpes-Côte d'Azur, qu'en est-il ? Et surtout, le glyphosate est-il présent dans l'air de la région ?

2. Qu'est-ce que le Glyphosate ?

Le **glyphosate** (*N*-(phosphonométhyl)glycine, $C_3H_8NO_5P$) est un herbicide total foliaire systémique, c'est-à-dire un herbicide non sélectif absorbé par les feuilles et ayant une action généralisée.

Le glyphosate est **l'herbicide le plus utilisé dans le monde**, son succès repose sur un coût faible, une bonne efficacité et une très grande souplesse d'utilisation. Il est largement utilisé pour du désherbage agricole mais aussi pour l'entretien des espaces urbains et industriels. En agriculture, le glyphosate permet une destruction efficace des adventices ou des repousses, sans effet sur la culture suivante et avec un coût réduit. La diffusion du glyphosate a favorisé le développement des techniques d'agriculture de conservation en permettant de désherber les parcelles sans retourner la terre. Le glyphosate n'est toutefois pas une condition nécessaire à la culture sans labour, qui est aussi pratiquée dans le cadre de l'agriculture naturelle. Le glyphosate est classé depuis le 20 mars 2015 comme « probablement cancérogène » par le Centre international de recherche sur le cancer.

Le glyphosate est malheureusement retrouvé quasi-systématiquement dans l'ensemble des prélèvements effectués pour surveiller la qualité des eaux de rivières de notre région. Le glyphosate, son métabolite l'AMPA, sont détectés dans plus de 50% des bassins versants (Sources : FREDON PACA, CORPEP PACA, département du Vaucluse)

3. Le glyphosate est-il présent dans l'air ?

Le glyphosate est une molécule très soluble dans l'eau et sa pression de vapeur glyphosate est négligeable, par conséquent, il n'est pas susceptible de se volatiliser directement à partir des surfaces traitées. Il est donc peu présent dans l'air. Cependant une partie du glyphosate appliqué dans les cultures peut être transférée dans l'atmosphère lors de traitements par vaporisation des gouttelettes entre la rampe d'application et le sol. Son potentiel de dispersion dépendra des conditions climatiques locales (force du vent, précipitation) mais aussi du type d'équipement utilisé. Aujourd'hui le mode d'application tend à éviter cette phase de vaporisation pour éviter la formation de gouttelettes et donc le transfert facilité vers l'atmosphère.

3.1 Air PACA a recherché le glyphosate dans l'air pendant 3 ans

Air PACA dans le cadre de la surveillance des pesticides dans l'air (ORP PACA) a mise en place une surveillance spécifique du **glyphosate, glufosinate d'ammonium et l'AMPA (acide aminométhylphosphonique)**. Le prélèvement et l'analyse chimique de ces 3 composés nécessitent une méthodologie particulière (cf. § ci-dessous). **Une collaboration avec le Laboratoire de Chimie de l'Environnement (Aix Marseille Université / CNRS) a donc été nécessaire**. 5 sites ont bénéficié de ces prélèvements spécifiques ; Avignon, Cavaillon, Toulon, Port de Bouc et Nice entre 2014 et 2016.

Synthèse des résultats :

- Nice (place Arson), de 2014 à 2016, 30 échantillons analysés : **aucune détection** des 3 molécules.
- Toulon, 2015, 4 échantillons analysés : **aucune détection** des 3 molécules.
- Port de Bouc, de 2014 à 2016, 27 échantillons analysés : **une détection** du glyphosate le 17 mars 2016 (0,381 ng/m^3)
- Avignon, de 2015 à 2016, 11 échantillons analysés : **une détection** du glyphosate le 22 avril 2015 (0,298 ng/m^3).
- Cavaillon, de 2015 à 2016, 11 échantillons analysés : **3 détections** du glyphosate le 22 avril 2015 (1,043 ng/m^3), le 20 mai 2015 (0,616 ng/m^3) et le 16 juin 2016 (0,178 ng/m^3).

La limite de détection du glyphosate est de 0,03 ng/m^3 (source LCE)

Le glyphosate n'a donc été identifié que 5 fois sur 83 analyses effectuées donc très rarement dans l'air.

3.2 Méthodologie et analyse chimique

3.2.1 Sites et échantillonnage

Les sites ci-dessous sont équipés d'un préleveur type DA80, préleveur haut débit, équipé d'un filtre de quartz de 150mm. Le prélèvement est effectué pendant 24h avec un débit de 30m^3/h.

Tableau 1 : Nombre d'analyses par site - 2014

Site de prélèvement	Faible activité			Forte activité						Faible activité			Total
	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D	
Port de Bouc		1	3	4	3								11
Nice (Arson)		1	3	4	3								11
Total	**0**	**2**	**6**	**8**	**6**								**22 analyses**

Tableau 2 : nombre d'analyses par site - 2015

Site de prélèvement	Faible activité			Forte activité						Faible activité			Total
	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D	
Avignon			1	1	1	1							4
Cavaillon			1	1	1	1							4
Toulon			1	1	1	1							4
Port de Bouc	1	1	1	1	1	1	1	1					8
Nice (Arson)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		1	11
Total	**2**	**2**	**5**	**5**	**5**	**5**	**2**	**2**	**1**	**1**		**1**	**31 analyses**

Tableau 3 : nombre d'analyses par site - 2016

Site de prélèvement	Faible activité			Forte activité						Faible activité			Total
	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D	
Avignon		1	1	1	1	1	1	1					7
Cavaillon		1	1	1	1	1	1	1					7
Port de Bouc	1	1	1	1	1	1	1	1					8
Nice (Arson)	1	1	1	1	1	1	1	1					8
Total	**2**	**4**	**4**	**4**	**4**	**4**	**4**	**4**					**30 analyses**

Au total, 83 analyses ont été effectuées pour les années 2014, 2015 et 2016. Seules 5 d'entre-elles ont été positives et supérieures à la limite de détection.

3.2.2 Méthode d'analyse (LCE)

La méthode d'analyse s'appuie notamment sur une méthode destinée à l'analyse HPLC-ESI-MS/MS (High Performance Liquid Chromatography) – Electro Spray Ionisation – Mass Spectrometry) du glyphosate et de l'AMPA dans les eaux de surface (phase dissoute) mise au point par l'IRSTEA (Cemagref, 2009). En effet, le glyphosate est une molécule très soluble dans l'eau où elle constamment recherchée.

Brièvement, les filtres prélevés sont extraits aux ultrasons dans un mélange « eau/Borax/EDTA », puis filtrés sur Büchner pour éliminer tout résidu de filtres dans l'échantillon extrait. L'extrait est ensuite dérivé avec du FMOC (chlorure de fluorénylméthoxycarbonyle) en présence d'acétonitrile. Après dérivatisation, un passage de l'extrait sur cartouche SPE (Extraction sur Phase Solide) permet une purification avant l'analyse par UPLC-qTOF-MS/MS (Ultra Performance Liquid Chromatography – Quatripole Time of flight – Mass Spectrometry)

A noter que toutes ces étapes nécessitent un matériel dédié en plastique ou Téflon pour éviter toute adsorption du glyphosate sur le verre. Ces différentes étapes ont nécessité de nombreux tests d'optimisation.

3.3 Air PACA recherche plus de 50 pesticides depuis 2012

Le glyphosate est peu présent dans l'air mais ce n'est pas le cas de tous les pesticides ou produits phytosanitaires.

Rappelons que la surveillance des pesticides dans l'air n'est toujours pas réglementée. Elle n'est donc pas obligatoire. Elle permet pourtant d' :

- Appréhender l'exposition aérienne des populations vis-vis de ces substances phytosanitaires,
- Accumuler des données pour mieux comprendre l'évolution des concentrations dans les différents milieux (urbains : parcs et jardins, rural : milieux agricoles et viticoles, …)

En 2016, les mesures ont été reconduites sur les mêmes sites que 2015 ; Port de Bouc, Avignon, Cavaillon, Toulon et Nice. L'échantillonnage temporel et la métrologie ont été reconduits à l'identique (125 échantillons recueillis et analysés). (Air PACA 2015, 2014, 2013, 2012)

• **En 2016, 60 % des substances ont été détectées parmi les 50 recherchées** (contre 58% en 2015 et 63 % en 2014) et 83 % en 2013 sur 43 recherchées.

Les molécules les plus fréquemment détectées sont :

<u>Herbicides</u>

- le **pendiméthaline** : de 4 % à Toulon à 100 % à Cavaillon.

<u>Insectides</u>

- le **chlorpyryphos-éthyl** : de 26 % à Toulon à 78 % à Cavaillon.
- le **lindane** : de 96 % à Port-de-Bouc à 100 % à Cavaillon.

<u>Fongicides</u>

- le **boscalid** : de 29 % à Nice à 67 % à Cavaillon.
- le **tébuconazole :** 61 % à Nice à 81 % à Cavaillon**.**

Les pesticides sont retrouvés aussi bien en milieu rural qu'urbain et industriel, **le site de Cavaillon-les Vignères reste le plus impacté**. A noter que le **Folpel** présent jusqu'alors dans les échantillons printaniers de 2012 à 2015, **n'est retrouvé dans aucune des analyses 2016 pour les 5 sites.**

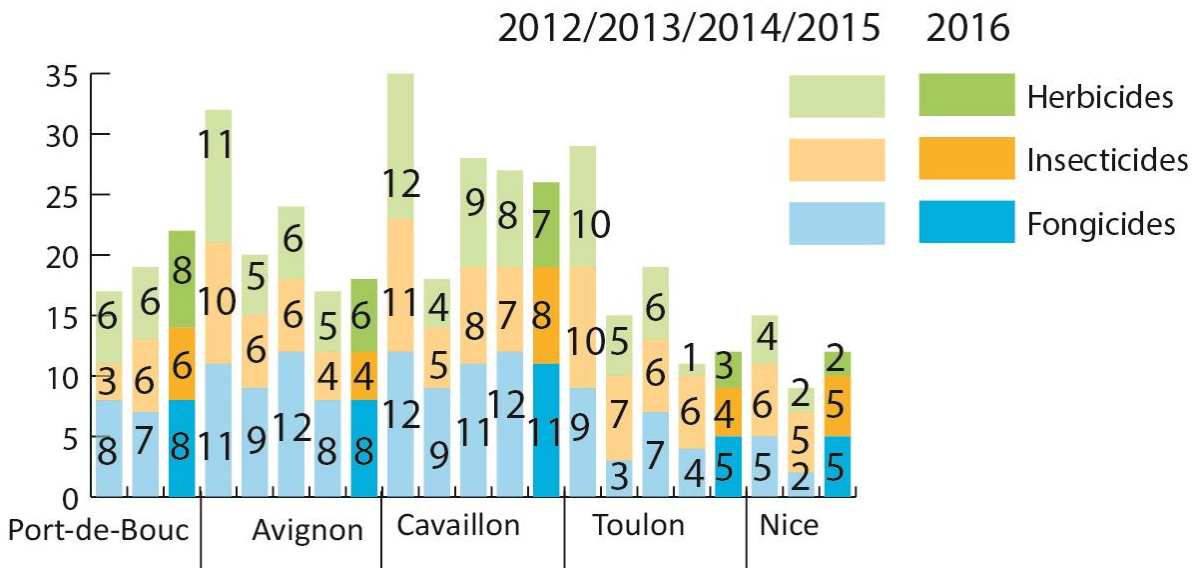

Figure 1, Evolution du nombre de molécules détectées entre 2012 et 2016, 5 sites, région PACA

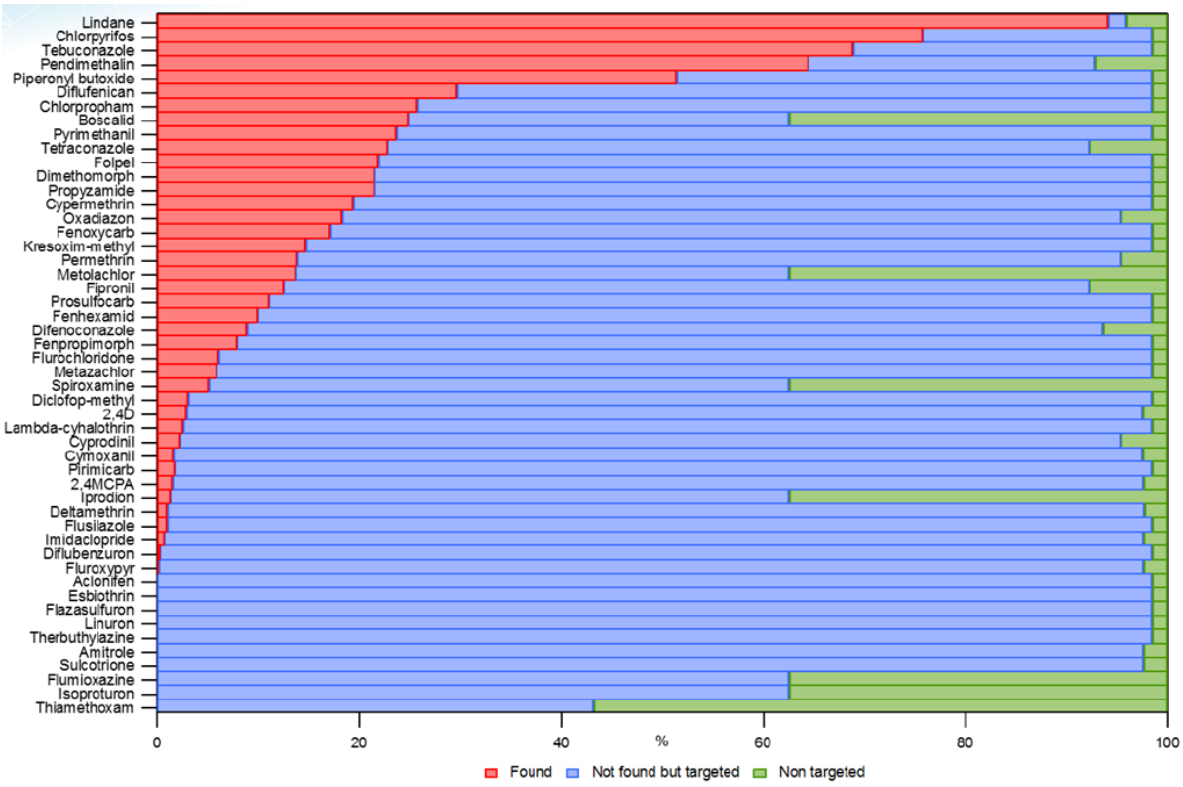

Figure 2, Pourcentage de détection entre 2012 et 2016, 5 sites, région PACA

4. Références

- 2009, IRSTEA : Analyse HPLC – ESI- MS/MS du glyphosate et de l'AMPA dans les eaux de surface (phase dissoute), AQUAREF, 23 mars 2009
- 2015, Air PACA : Observatoire des résidus de Pesticides en région PACA : résultats 2015 http://www.airpaca.org/publications/2015-observatoire-des-residus-de-pesticides-en-region-paca-resultats
- 2014, Air PACA : Observatoire des résidus de Pesticides en région PACA : résultats 2014 http://www.airpaca.org/publications/2014-observatoire-des-residus-de-pesticides-en-paca-resultats
- 2013, Air PACA : Observatoire des résidus de Pesticides en région PACA : résultats 2013 http://www.airpaca.org/publications/2013-observatoire-des-residus-de-pesticides-en-region-paca-synthese-resultats
- 2013, Air PACA: Observatoire des résidus de Pesticides en région PACA : résultats 2013 http://www.airpaca.org/sites/paca/files/atoms/files/131110_synthese_pesticides_2013_aa_0.pdf
- 2012, Air PACA : Observatoire des résidus de Pesticides en région PACA : résultats 2012
- http://www.airpaca.org/publications/2012-observatoire-des-residus-de-pesticides-en-region-paca-rapport-detude-resultats
- 2011, Air PACA/LCE : Note technique : mise en place d'un observatoire des résidus de pesticides en région PACA.