

# Naissances de la protection chimique des cultures

Josette Fournier

<b>Résumé</b>	La crise prolongée que subit la protection chimique des cultures en Europe invite à faire le point sur ses évolutions historiques pour repérer les problèmes successivement rencontrés et les solutions proposées par nos prédécesseurs.
<b>Mots-clés</b>	<b>Produits phytosanitaires, protection des cultures.</b>
<b>Abstract</b>	<b>Births of chemical crop protection</b> Crop chemical protection is submitted to an extended crisis, it is the reason why this historical itinerary is attempted. Succeeding one another problems and scientific answers are investigated to inform the present state.
<b>Keywords</b>	<b>Agrochemicals, crop protection.</b>

## La protection chimique des cultures est en crise

On appelle couramment pesticides des substances utilisées contre les végétaux indésirables (herbicides), les insectes (insecticides), les acariens (acaricides), et contre les maladies des plantes (fongicides). Le nom exact est actuellement « produits phytopharmaceutiques ». Les produits utilisés à des fins d'hygiène domestique, vétérinaire ou en santé publique sont appelés biocides.

En 1991, la Communauté européenne décidait de réviser les dossiers de toutes les substances vendues comme pesticides, en deux vagues. Les États ne pourraient ensuite autoriser à la vente sur leur territoire, ou ne pas autoriser, que ces substances retenues sur la liste européenne. L'examen, par les autorités européennes, des dossiers de deux premières séries de substances actives, en vue de leur inscription sur l'Annexe I de la directive 91/414/CEE, devait s'achever avec l'année 2005. Deux autres listes devaient être examinées d'ici le 31 décembre 2008. De fait, en mai 2005, sur les 144 substances des deux premières séries, 69 restaient à l'étude. Le Comité permanent de la chaîne alimentaire et de la santé animale (CPCASA), qui inclut les activités de l'ancien Comité phytosanitaire permanent (CPP), s'est donc donné de nouveaux délais : au 31 décembre 2006 pour la première série, et au 30 septembre 2007 pour la seconde. Au bilan, en 1993, 909 molécules étaient autorisées en Europe ; aujourd'hui, 122 substances sont inscrites à l'annexe I, 66 sont nouvelles et 56 anciennes [1]. Beaucoup de substances sont abandonnées, non pas parce qu'elles ont été refusées, mais parce qu'elles ne sont pas soutenues par les fabricants. Ainsi, la quatrième série, initialement prévue de 267 substances, se trouve déjà réduite à 91.

En 2003, le marché phytosanitaire français a chuté de 12 %. Et il ne se passe pas une semaine sans que quelque journal ne vienne vilipender les pesticides. Ainsi, la journaliste Julia Lemarchand écrivait, à l'occasion de l'ouverture du salon de l'agriculture, dans un article intitulé

« Une agriculture si peu raisonnable » [2] : « *Un petit rappel s'impose : avec près de 100 000 tonnes de pesticides consommées en moyenne chaque année, la France se situe au deuxième rang mondial après les États-Unis. Loin devant l'Allemagne, l'Italie ou l'Espagne. Résultat : une contamination généralisée des eaux de surface et littorales, notamment en Bretagne, des résidus de pesticides dans les aliments, sans compter les effets sur la santé d'un million d'agriculteurs.* » On peut se demander si la protection chimique des cultures n'a pas eu d'autre objectif ni d'autre résultat.

La crise prolongée que subit la protection chimique des cultures en Europe est une raison très sérieuse pour faire le point sur ses évolutions historiques. On peut envisager les naissances de la protection chimique de plusieurs points de vue. En 1999, nous nous sommes intéressés dans ce journal essentiellement à l'histoire des industries phytosanitaires et des institutions [3]. On peut aussi repérer l'arrivée de grands produits, grands par leurs usages, leurs longévités ou leurs succès, grands par la nouveauté des concepts qu'ils ont véhiculés ou les prises de conscience qu'ils ont suscitées. C'est le choix que nous faisons dans ce nouvel article.

Nous appelons protection chimique l'usage de tout produit chimique, y compris ceux qu'utilise l'agriculture biologique.

## Moyens de protection avant le milieu du XIX<sup>e</sup> siècle

Les dommages subis par les êtres vivants, les cultures et les récoltes, du fait des vers, insectes et rongeurs, des « mauvaises herbes » et des champignons, sont connus depuis des temps immémoriaux. Ainsi, on trouve dans la Bible le rappel des maux récurrents de l'ancienne Égypte. Théophraste, philosophe et naturaliste grec (374-287 av. J.-C.), disciple d'Aristote, décrit plusieurs maladies dans son *Histoire des plantes* et ses *Causes des plantes*, qui ont pu être identifiées à des rouilles [4].

Cependant, rares sont les indications de traitements chimiques susceptibles de prévenir ou d'éliminer ces maux. Homère (1 000 ans av. J.-C.) mentionne le soufre utilisé en fumigations contre la gale. Au premier siècle, Plinius l'ancien (23-79) indique l'usage de l'arsenic contre les insectes dans son *Histoire naturelle*. Des voyageurs ont signalé l'emploi de petites doses de sels arsenicaux en Chine au même usage au XVI<sup>e</sup> siècle. Guillaume Homberg (1652-1715), chimiste hollandais auquel on doit d'avoir fait connaître le procédé de préparation du phosphore de Kunkel à partir de l'urine, en charge du laboratoire de l'Académie des sciences à compter de 1691, a proposé en 1705 le chlorure mercurique ou sublimé pour protéger les bois contre les champignons.

Isaac-Benedict Prévost (1755-1819), naturaliste suisse fixé à Montauban, publiait en 1807 un mémoire intitulé *Sur la cause immédiate de la carie ou du charbon des blés* ; il y préconisait le sulfate de cuivre pour réduire le développement des spores.

En 1827, Oscar Leclerc-Thouin, professeur au CNAM et secrétaire perpétuel de la Société centrale d'agriculture, a publié le cours que son oncle, André Thouin (1747-1824), lui-même académicien, jardinier et professeur, donnait à partir de 1800 au Jardin du Roi, devenu Muséum d'Histoire naturelle en 1793. Ce cours, intitulé *Cours de culture et de naturalisation des végétaux*, remplit trois volumes avec un atlas de 65 planches [5]. André Thouin était devenu le centre d'une correspondance qui s'étendait à toutes les parties du monde, il recevait et diffusait des productions végétales entre ses correspondants.

Contre les adventices, il n'a d'autre solution à proposer que le sarclage et le binage. « *Biner, écrit-il, c'est diviser, émietter ou ameublir la surface de la terre pour détruire les mauvaises herbes qui croissent à sa superficie [...].* » Le binage de la vigne s'impose car, non seulement les mauvaises herbes « *s'emparent de l'humus de la terre, mais encore [elles] absorbent une grande quantité de fluides aériens (air et lumière), qui ne sont pas moins utiles à la végétation de la vigne. [...]* Le sarclage a pour but d'empêcher les mauvaises herbes ou les plantes adventices de nuire aux cultures, en les arrachant. [...] On effectue les sarclages à la main, avec l'échardonnoir, et avec la pince à chardons ». Il précise : « *Le sarclage à la main se fait le plus ordinairement par des vieillards, des femmes et des enfants, parce qu'il n'est pas pénible, qu'il n'exige que des yeux qui sachent distinguer les mauvaises herbes des bonnes, et qu'il est ainsi moins dispendieux. Les personnes qui l'exécutent, afin de travailler plus commodément, se traînent à genoux sur les planches ou carrés à sarcler, avec un panier propre à recevoir les sarclures. [...] Il est essentiel, surtout, que les sarclages précèdent la maturité des semences des végétaux qu'on veut détruire, parce que, si on les laisse grener, on multiplie presque sans fin sur le sol des végétations spontanées, dont on ne peut se délivrer plus tard que par un travail assidu pendant un grand nombre d'années. Les sarclures des champs et des jardins se ramassent pour servir de nourriture aux bestiaux qu'on entretient dans les étables : il arrive assez souvent qu'elles servent de salaire aux sarclures.* »

Contre la cloque du pêcher « *et qui est le résultat fâcheux des pluies froides qui surviennent parfois inattendument au printemps* », Thouin propose l'effeuillage. « *Une telle opération, nous dit-il, a plutôt pour but l'agrément que l'utilité ; les feuilles cloquées tomberaient d'elles-mêmes, mais elles fatigueraient longtemps la vue*



Traitement insecticide des rives d'un étang. ©INRA/WEBER Jean.

d'un cultivateur soigneux. » La cloque est due à un champignon (*Taphrina deformans*).

On dispose quand même de quelques médicaments et poisons. Pour les grandes plaies des arbres, on les couvre d'un emplâtre composé comme suit : « *1°. Glaise forte et jaune. 2°. Fumier de vache, ou crottin de cheval et foin haché menu. 3°. Un peu de sel marin, pour maintenir l'humidité du mélange.* »

Pour servir « *au rétablissement d'arbres malades de la jaunisse* », on emploie des bouillons de fumier de mouton. Comme poisons, il y a les huiles et le jus de tabac ou de noyer. « *Les huiles les plus communes sont employées, en jardinage, pour faire périr les taupes-grillons ou courtilières, qui sont le fléau des couches, et qui nuisent beaucoup, en général, aux cultures des terres légères. Ces animaux, en creusant à un ou deux pouces sous terre de longues galeries horizontales, qui communiquent avec le trou vertical et profond qui leur sert de gîte, coupent ou déplacent les racines et font périr les plantes délicates.* » Il faut repérer ce trou vertical en introduisant le doigt dans l'une des galeries, puis le remplir d'eau recouverte de quelques gouttes d'huile. « *La courtilière, forcée de fuir, traverse nécessairement cette eau et l'huile qui la recouvre ; ses trachées sont obstruées, rarement elle fait plus de quelques pas sans mourir.* »

Le tabac fut introduit en Europe par Jean Nicot, vers 1560 [6]. Originaire de Nîmes, ambassadeur à Lisbonne de 1559 à 1561, il apporta à la Cour de France sous la régence de Catherine de Médicis l'usage de plants de tabac cultivés par ses soins au Portugal. Jean Nicot († 1600) était poète, ami de Ronsard et du Bellay ; il édita le premier dictionnaire de la langue française paru en 1606. Un siècle plus tard, vers 1690, Jean de La Quintinie (1626-1688), arrosait de jus de tabac des poiriers attaqués par le « tigre » (*Tyngis piri*). Avocat et précepteur de métier, agronome de cœur, il devint en 1673 l'intendant des jardins fruitiers du Roi Soleil. Après lui, l'usage du jus de tabac ne s'est pas perdu : en 1800, Thouin le préconise « *soit en décoction, soit en fumigation, pour faire périr les insectes qui s'attachent aux végétaux cultivés en espalier, dans les serres et sous des châssis. On lave les rameaux couverts de pucerons avec de l'eau dans laquelle on a fait bouillir, en grande quantité, des feuilles de tabac, ou bien on dirige vers ces rameaux la fumée provenant de la combustion lente de feuilles de la même plante. On emploie à cet usage une espèce de soufflet fort simple et très commode [...].* » Lorsque le tabac fait défaut, il recommande les décoctions de feuilles de noyer (*Juglans regia*) « *pour détruire les pucerons verts, qui font souvent*

*mourir les feuilles des arbres fruitiers soumis à la taille, dans les jardins et les vergers ; pour cela on se sert de la seringue à écumoire [...].* » « *On peut encore, dit-il, remplacer les feuilles de tabac par les feuilles d'aristoloche, dont l'extrême amertume est un poison pour les insectes, et notamment pour ceux qui salissent les pêchers en espaliers* », ou « *par des feuilles de chanvre, dont l'odeur forte a encore, dit-on, l'avantage de préserver les tas de blé des charançons.* » La nicotine a été isolée en 1828 (Posselt et Reimann), sa structure élucidée en 1893 par Pinner, et sa synthèse réalisée par Pictet et Rotschy en 1904.

Le 26 Ventôse An IV (16 mars 1796), la lutte contre les insectes ravageurs fait l'objet d'une première loi qui préconise l'échenillage obligatoire des vergers, mais elle ne fut pas bien respectée semble-t-il. En 1813, les criquets envahissent le Midi et leur collecte est aussi rendue obligatoire. Sous la Monarchie de Juillet, un préfet de la Sarthe, Romeur, impose le ramassage des hannetons : 150 kg d'insectes sont détruits. En 1889, le syndicat agricole de Meaux enregistre 143 156 kg d'adultes. La méthode subsiste encore après la Seconde Guerre mondiale : dans leur *Manuel de phytopharmacie* de 1949, Émile Perrot et ses co-auteurs écrivent : « *On lutte contre les hannetons par la pratique du hannetonnage qui consiste à secouer, le soir ou le matin, au lever du jour, les arbres envahis et recueillir les insectes qui se laissent tomber sur des toiles placées au pied, ou les ramasser à la main en employant des enfants. [...] De même, on opère le ramassage des « vers blancs » aux labours d'automne derrière la charrue* ».

Au début du XIX<sup>e</sup> siècle, Christophe Mathieu de Dombasles (1777-1843) [7], précurseur de l'enseignement supérieur agricole français et fondateur de l'École et des Annales de Roville, manifeste un grand scepticisme envers les moyens phytosanitaires en usage à son époque : « *La puce de terre (altise) est un ennemi redoutable pour le colza au moment où il lève, ainsi que pour les navets, rutabagas, choux, etc. : de tous les moyens qui ont été indiqués jusqu'ici pour arrêter les ravages de cet insecte, et que j'ai expérimentés presque tous, je n'en connais aucun auquel on puisse avoir confiance.* »

Des expériences de 1820, rapportées par le chimiste d'Arcet à la Société royale et centrale d'agriculture en 1841 [8], montrent que les charançons résistent « *à l'action desséchante du chlorure de calcium* », au gaz carbonique et aux vapeurs de mercure, mais qu'ils sont tués par l'acide sulfureux. Le 14 décembre 1842, Tamburin confirme l'efficacité de l'hydrogène arsénié, de l'hydrogène sulfuré et du gaz sulfureux sur le thrips de l'olivier, « *mais dont l'emploi est trop dangereux pour pouvoir être confié à des mains inhabiles ou peu sûres.* »

Le 5 juillet 1837, la Société cherche « *une plante qui, étant semée entre les ceps de vigne, aurait, par son odeur persistante, la propriété de faire périr les pyrales ou de les éloigner.* » Mais le 8 novembre, un propriétaire breton écrit que « *la préparation du blé par le sulfate de soude a préservé de la carie les récoltes du plus grand nombre de cultivateurs qui ont employé ce procédé.* »

## Recours à la chimie au XIX<sup>e</sup> siècle

Le recours systématique à la chimie vers le milieu du XIX<sup>e</sup> siècle est dû à son développement comme science avec des lois, des méthodes, un langage, et aux nombreux chimistes engagés dans la vie publique. Tous ne sont pas

des partisans inconditionnels des solutions chimiques. En 1848, le chimiste Chevreul (1786-1889), membre durant 57 ans de la Société centrale d'agriculture qu'il a présidée à partir de 1849 pendant 40 ans, entretenait la Société industrielle d'Angers « *Des rapports de quelques sciences avec l'agriculture* » [9] : « *[...] la marche à suivre, dit-il, pour s'affranchir de ces fléaux est de définir les espèces nuisibles, d'en étudier les mœurs et principalement les époques de l'accouplement, de la ponte et de l'éclosion des œufs ; car cette étude, convenablement approfondie, conduira presque toujours à la découverte d'un moyen, non de détruire l'insecte développé, mais d'en arrêter la propagation, ou plutôt de la diminuer beaucoup.* » Néanmoins, le recours à la chimie s'impose en France lorsque des fléaux d'une étendue et d'une rapidité jusque là inconnues frappent de grandes cultures : l'impuissance à arrêter la propagation du mildiou de la pomme de terre, comme la rapide victoire du soufre contre l'oïdium de la vigne, le phylloxéra, le mildiou de la vigne, etc. Ces fléaux suivent le développement des transports et des échanges ; on transporte et on importe ainsi des ravageurs sans le cortège des espèces limitantes qui en contrôlaient la multiplication dans leur espace d'origine.

Depuis 1828, l'alucite des grains sévit dans le centre de la France ; en 1838, la Société royale et centrale d'agriculture propose des prix « *Pour la découverte d'un moyen simple, peu dispendieux et à la portée des petits cultivateurs, de préserver le froment, soit en gerbes, soit en grains, de la teigne ou alucite des blés* » et « *Pour la découverte d'un moyen réunissant les mêmes conditions, à l'effet d'arrêter les ravages de l'insecte dans le grain déjà attaqué.* »

La maladie de la pomme de terre est apparue en France en 1847 ; elle coïncidait avec une mauvaise récolte de céréales. La crise d'approvisionnement qui en résulta n'aurait pas été sans effet sur l'avènement de la révolution de 1848. On connaît surtout ses conséquences en Irlande : 12 % de la population est victime de la famine et il faut ajouter l'émigration d'un million et demi d'Irlandais, principalement aux États-Unis. L'agent responsable de la maladie, le mildiou (*Phytophthora infestans*), ne fut identifié que dix ans plus tard par M. J. Berkeley en Angleterre et Anton de Bary en Allemagne. Les chimistes sont impuissants. Liebig, chimiste allemand soucieux de se faire une réputation en matière agricole [10], croit devoir donner cette explication : il « *attribue la source de la maladie des pommes de terre à ce que l'albumine qui s'y trouve dans l'état sain se changerait, dans l'état malade, en caséine, principe qui, par la mobilité de ses éléments, est éminemment fermentescible.* » Ce jargon n'a, évidemment, rien changé au cours de la maladie.

Vers 1850, se développent les usages insecticides de la roténone et du pyrèthre. Les lianes légumineuses dans lesquelles on trouve la roténone, fournissent des poisons pour la pêche dans leurs pays d'origine. Les racines et une partie des tiges sont utilisées sous forme de poudre. Le pyrèthre est constitué par les capitules desséchés d'une composée : *Chrysanthemum cinerariaefolium*. Au XIX<sup>e</sup> siècle, le pyrèthre provenait des Balkans et au début du XX<sup>e</sup>, le Japon avait supplanté l'Europe pour cette production ; aujourd'hui, il vient du Kenya et de la Tanzanie. Sous le nom de « *poudre à punaises* », ce produit était déjà utilisé depuis plusieurs siècles.

Le savon se montrait parfois efficace contre les pucerons. Le soufre mélangé à la chaux, éventuellement

additionné de tabac, était employé contre les insectes et les champignons.

### Le soufre

Les succès du soufre [11] dans la lutte contre l'oïdium vont marquer véritablement la naissance d'un grand produit de la lutte chimique. Observé par le jardinier Tucker dans une serre anglaise en 1845, l'oïdium, appelé « maladie de la cendrée, ou de la crasse » gagnait la région parisienne vers 1850, et en 1854, il touchait l'ensemble de la France. En 1846, un jardinier de Leyton eut l'idée d'appliquer de la fleur de soufre sur les treilles mouillées. L'année suivante, le Révérend Docteur Berkeley, savant botaniste, annonçait avoir identifié l'agent de la maladie : un cryptogame qu'il appelait *Oïdium Tuckeri*.

En juin 1850, le chimiste Jean-Baptiste Dumas, ministre de l'agriculture, chargeait Duchartre, professeur à l'Institut agronomique de Versailles (qui a fonctionné du 3 octobre 1848 au 14 septembre 1852), d'une étude sur les vignes du Palais de Versailles. Son rapport est connu dans le *Moniteur Universel* du 9 septembre 1850 : il préconise de projeter de la fleur de soufre en suspension aqueuse sur les vignes malades à l'aide d'une seringue de jardinier, ou de laver les grappes à la main et de les saupoudrer de fleur de soufre avec un soufflet. C'est Henri Marès (1820-1901), ingénieur civil, vigneron au domaine de Launac à Fabrègues (Hérault), qui met au point la méthode de soufrage à sec et qui la vulgarise.

### L'arsenic

L'arsenic fit aussi une longue carrière. On utilisait « l'arsenic blanc » (« anhydride arsénieux » ou oxyde d'arsenic III,  $As_2O_3$ ) pour préparer des pâtes de mort-aux-rats avec le phosphore, le phosphore de zinc et la noix vomique qui contient de la strychnine.

En 1840, devant la Cour d'assises de Tulle, eut lieu un procès retentissant : celui de Marie Capelle, épouse Lafarge, accusée d'avoir empoisonné son mari à l'arsenic [12]. Ce procès a mobilisé l'opinion ; il avait été précédé de celui des époux Mercier pour un empoisonnement de même nature devant la Cour d'assises de Dijon. La justice de Tulle fit appel à l'expertise analytique des « chimistes de Paris » autour de Mathieu Orfila, le doyen considérable de la Faculté de médecine ; la contestation de Raspail, relativement à la précision, à la reproductibilité et à la sensibilité de la méthode de dosage utilisée par Orfila, vint alimenter le débat public.

En 1843, la Belgique connut à son tour une affaire d'empoisonnement [13] : Alfred Visart, comte de Bocarmé, fortement endetté, fut accusé d'avoir empoisonné son beau-frère, lourdement handicapé mais qui tardait à mourir, en lui faisant ingurgiter de force une grande quantité d'extrait alcoolique de feuilles de tabac. C'est Jean-Servais Stas (1813-1891), professeur de chimie à l'École royale militaire de Bruxelles, formé en partie à Paris à l'École de Dumas, qui fut commis expert par le juge d'instruction. Sa démonstration fut si parfaite qu'il fut à peine question de contre-expertise, et que Stas fut sollicité dans son pays pour éclairer d'autres affaires.

En France, l'affaire Lafarge avait sensibilisé les pouvoirs publics aux dangers de laisser circuler des substances toxiques. La loi du 19 juillet 1845 sur la vente des substances vénéneuses, suivie des ordonnances royales

des 29 octobre et 6 novembre 1846, vint réglementer, entre autres, la vente de l'arsenic et de la nicotine.

En 1867, le vert de Paris était utilisé avec succès contre la mouche du Colorado dans l'État du Mississipi. Auparavant, l'acéto-arsénite de cuivre ( $(CH_3COO)_2Cu$ ,  $3(AsO_2)_2Cu$ , vert de Paris ou vert de Schweinfürth, appartenait à la palette du peintre.

Pour des raisons sécuritaires, la loi du 12 juillet 1916 et le décret du 14 septembre instituèrent un classement des substances vénéneuses en trois tableaux : les composés de l'arsenic et la nicotine furent portés au tableau A. L'anhydride arsénieux, soluble dans l'eau, était interdit en agriculture et tous les composés arsenicaux étaient interdits sur les cultures maraîchères et potagères. Seul était autorisé en France l'emploi en pulvérisations et badigeons sur vignes, arbres fruitiers, betteraves... des arséniates de plomb, alumine, fer, cuivre, calcium, magnésium, barium, insolubles dans l'eau. Sur les arbres fruitiers, l'usage était borné à cinq semaines au plus avant la floraison et 45 jours au moins avant la récolte, le dépôt d'arsenic sur les fruits ne devant pas dépasser 1 mg/kg. Ce sont les premiers délais avant récolte (DAR) et les premières limites de résidus (LMR).

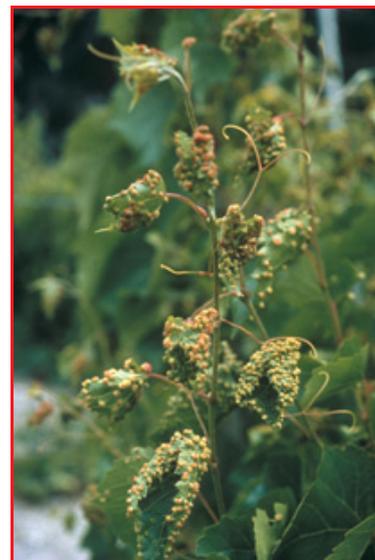
Le plus employé des composés de l'arsenic fut l'hydrogéoarséniate de plomb, ou « arséniate diplombique », contre le carpocapse. Un arrêté préfectoral du 24 décembre 1888 dans le département d'Alger l'imposait contre l'Eudémis de la vigne. Il y avait donc des produits officiels. En 1949, on lui préférait l'arséniate tricalcique,  $(AsO_4)_2Ca_3$ , utilisé surtout en pulvérisation et en poudrage contre le doryphore [14].

L'arsénite de sodium, soluble dans l'eau, utilisé en traitement d'hiver de la vigne comme fongicide et contre la pyrale et la cochenille, n'a disparu de l'Index phytosanitaire qu'en 2003.

### La lutte contre le phylloxéra

Le phylloxéra fut la grande affaire de la seconde moitié du XIX<sup>e</sup> siècle [15].

En 1845, le comte Odart, polytechnicien, grand propriétaire terrien tourangeau, publiait un ouvrage intitulé *Ampélographie ou Traité des cépages les plus estimés de tous les vignobles de quelque renom*. Il avait collectionné des plants de toute la France, mais aussi de Hongrie, d'Espagne, du Portugal et d'Italie. Son entreprise fut vantée à la Société royale et centrale d'agriculture et dans les congrès de vignerons. Il fit des émules et un viticulteur du Gard fit venir des plants américains. Ces vignes américaines étaient accou-



Galles phylloxériques sur feuille de vigne. ©INRA/HEVIN Marc.

tumées à la présence sur leurs racines d'un insecte : le phylloxéra. Elles l'introduisirent en France où il se propagea aux vignes françaises. Dès 1863, on vit à Pujault dans le Gard les feuilles jaunir et les raisins avorter, puis les ceps mourir.

En 1868, Jules-Émile Planchon (1823-1888), professeur de botanique à la Faculté des sciences et directeur de l'École supérieure de pharmacie de Montpellier, en déterminait l'agent [16]. La propagation ne fut pas rapide, mais toute l'Europe fut inexorablement atteinte. Les régions languedocienne et provençale furent les plus éprouvées, d'autant que le fléau succédait à la maladie des vers à soie et à la faillite de la culture de la garance concurrencée par la synthèse chimique de l'alizarine.

D'autres régions changèrent d'activité : quand on eut arraché les vignes en Charente qui produisaient le cognac, on ne put reconstituer que les meilleures ; les autres furent remplacées par des prairies artificielles. De la production de vin, la Charente passait à celle du beurre.

Dès 1871, le Ministère de l'Agriculture et du Commerce mit en place une Commission du phylloxéra, présidée par Jean-Baptiste Dumas (1800-1884), chimiste, ancien ministre, secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences. Elle ouvrit un concours sur les moyens de combattre le phylloxéra, avec une prime de 20 000 francs-or, demeurée sans effet et portée en 1874 à 300 000 francs. La Commission reçut des milliers de propositions, souvent saugrenues, et la prime ne fut jamais attribuée.

Dès 1868, le docteur Seigle, au Thor (Vaucluse), réussit à sauvegarder ses vignes en les inondant à plusieurs reprises avec l'eau dérivée de la Durance [8] : l'insecte était asphyxié. Il fut imité par Louis Faucon (de Graveson) qui se fit l'ardent propagateur du procédé. Entre 1870 et 1900, 40 000 hectares de vignes furent submergés. Pour diverses raisons, dont l'indisponibilité de l'eau, la submersion ne put se généraliser. La chaux, l'eau bouillante, le pétrole, le goudron de houille, le sulfure de calcium furent successivement porteurs d'espoir.

Dès 1869, le baron Paul Thenard avait expérimenté le sulfure de carbone à Floirac. La mise au point de l'application est laborieuse et ce n'est qu'en 1873 qu'elle est opérationnelle : le liquide, huileux, incolore et dense, est diffusé dans le sol au moyen de pals jaugeurs, puis est distribué après 1880 par des charrues sulfureuses. En 1874, Dumas observe que le sulfocarbonate de potassium, sous l'effet de l'air et de l'eau, se transforme en carbonate de potassium fertilisant et sulfure de carbone insecticide. Des expériences sont engagées dans les vignes de la station viticole de Cognac et dans le domaine de Ludon du comte de la Vergne. Le procédé est alors rendu officiel.

En 1877, Rohart, ancien diplomate en Suède et fabricant d'engrais, fait approuver par la Société centrale d'agriculture des cubes de gélatine spécialement préparés. Enterrés autour des ceps, ils diffusent le sulfure de carbone. Le traitement qui est cher, délicat d'emploi et d'efficacité capricieuse, sera progressivement abandonné.

L'arrêté du 11 décembre 1878 qui autorise la circulation des plants américains est considéré comme le point de départ de la reconstitution du vignoble méridional : on remplace les cépages français par des vignes américaines, soit directement, soit comme « porte-greffes » ou par des hybrides. En 1888, la Commission supérieure du phylloxéra adopte officiellement cette solution.

La généralisation de l'invasion de phylloxéra donna l'idée de rechercher s'il était possible d'opposer une défense concertée à sa propagation. Un congrès phylloxérique international eut lieu à Lausanne en août 1877, puis une convention internationale regroupant la France, l'Allemagne, l'Autriche-Hongrie, le Portugal et la Suisse fut conclue à Berne le 17 septembre 1878 – l'Italie,

l'Espagne et la Roumanie ont adhéré ultérieurement. On adopta dans ces pays la législation française interdisant le transport des plants, sarments, échelas et terreaux hors des régions atteintes. Cette entente avait fait comprendre aux agricultures nationales qu'elles avaient intérêt à s'unir devant certains périls.

### La bouillie bordelaise

Depuis 1878, une nouvelle calamité, le mildiou (*Peronospora viticola*), se développe [17] et en 1880, l'oïdium redevient menaçant. Victor Pulliat, à Chiroubles, constate que le sulfate de cuivre protège les ceps du mildiou en 1883.

C'est un vieux produit polyvalent : le 2 août 1837, la Société royale et centrale d'agriculture prenait connaissance d'une note du baron d'Hombres-Firmas qui, dans son domaine d'Alais, sulfatait avec succès ses grains avec 1 kg de vitriol bleu dissous dans un litre et demi d'eau pour 4 hl de grains, en traitement de semences, afin de les protéger des insectes. « *Le blé, dit-il, préparé la veille, est bon à semer le lendemain.* » Mais c'est une « substance vénéneuse », ce fait « *a réveillé dans l'assemblée des craintes* » qui déterminent « *sa préférence pour d'autres moyens de chaulage exempts de tout danger.* »

En 1884, le botaniste Alexis Millardet observe qu'en bordure de route, dans le Bordelais, les ceps arrosés de sulfate de cuivre pour dissuader les voleurs de raisins résistent au mildiou. Il multiplie les expériences en laboratoire et les essais de terrain avec son collègue chimiste Ulysse Gayon. En 1886, la « bouillie bordelaise » est prête : 8 kg de sulfate de cuivre, dissous dans 100 L d'eau et additionnés de 30 L de lait de chaux. En 1887, le ministre de l'Agriculture, Jules Deville, lui donne le statut de remède national officiel. La première bouillie bordelaise prête à l'emploi ne date, elle, que de 1962. Pour contrôler les apparitions de mildiou, on avait créé en 1898 la première Station d'avertissements agricoles à Cadillac-en-Gironde.

Le doryphore (*Chrysomela decemlineata*) ayant été signalé dès 1877 à Mulheim sur le Rhin, le gouvernement allemand fait brûler le sol avec 5 L/m<sup>2</sup> de benzène. Le 8 août 1877, M. Heuzé annonce à la Société centrale d'agriculture qu'il a fait des expériences sur des doryphores rapportés d'Allemagne. Loin de l'en féliciter, la plupart des membres de la Société insistent « *sur le danger que présentent des expériences de cette nature et sur la nécessité de détruire tous ces insectes dans le plus bref délai et avec les précautions nécessaires.* » En 1922, le doryphore réapparaissant dans le Bordelais, on traite en pulvérisations avec des bouillies arsenicales additionnées d'huiles et d'oléate d'ammonium, associées parfois à la bouillie bordelaise, et par poudrage avec la roténone.

### La naissance des herbicides

La seconde moitié du XIX<sup>e</sup> siècle connaît aussi des difficultés dues à la raréfaction de la main d'œuvre bon marché dans le désherbage.

En 1896, Louis Bonnet est régisseur d'un vignoble de Murigny dans la Marne qui appartient à Firmin Charbonneaux, maître de verrerie à Chanzy [18]. Bonnet est ancien élève de l'École nationale d'horticulture de Versailles et membre du Comice agricole de Reims. Le 12 décembre 1896, le président du Comice, Lhotelain, fait part d'une communication de Bonnet : « *Depuis quelques années,*

écrit-il, *j'avais remarqué l'effet des sels de cuivre sur ces plantes (ravenelles et moutardes). [...] j'avais remarqué aussi que des grains d'avoine développés ça et là n'étaient pas atteints par cette même solution [...]. Cette année, ayant un champ d'avoine complètement envahi par ces plantes, je désespérais d'en tirer un parti quelconque lorsqu'un matin, je me suis résolu à tenter de les détruire à l'aide de solutions cupriques.* » Comprenant l'intérêt de cette expérience, Lhotelain décide de publier le texte de Bonnet, et Arthur Brandin le fait connaître à la Société nationale d'agriculture. De nombreux agronomes répètent l'expérience, et les risques de phytotoxicité et les effets secondaires sur les « *infiniment petits de la terre arable* » sont évalués : le désherbage sélectif est né. Rabaté préférera l'acide sulfurique au sulfate de cuivre et le fera adopter sur les céréales après la Première Guerre mondiale. De 1840 à 1913, le rendement moyen de la production de froment pour la France n'a progressé que de 9,5 à 13,3 quintaux/ha (40 %).

## Les produits organiques de synthèse

Au début des années 1920, les méthodes d'analyse ont progressé : plus sensibles, elles détectent souvent l'arsenic dans les fruits et légumes traités. On s'en émeut et on cherche activement des produits de substitution. 1930 marque les débuts des pesticides organiques de synthèse [19]. On allait disposer bientôt d'une multitude de produits efficaces contre des ravageurs qu'on ne faisait jusque-là que subir.

L'activité fongicide des diméthylthiocarbamates, utilisés déjà comme vulcaniseurs du caoutchouc, fut découverte en 1934, simultanément aux États-Unis par Tisdale et Williams, et en Grande-Bretagne par Martin. Le zirame et le ferbame furent les premiers fongicides foliaires fabriqués à l'échelle industrielle. La première mention des éthylène-bisdithiocarbamates est faite par Hester en 1943, année où paraît le zinébe ; le mancozèbe, le plus stable, est homologué en France en 1962.

Le DDT, l'HCH, le 2,4-D, le malathion, le paraquat et les triazines, le carbaryl, les benzimidazoles (systémiques, préventifs et curatifs), la deltaméthrine, les phéromones, les benzoylphénylurées, le foséthyl-aluminium, les IBS, les sulfonylurées et les strobilurines vont successivement enrichir la panoplie des molécules phytosanitaires, avec leurs lots d'espoirs et de désillusions.

## Les insecticides organochlorés et organophosphorés

A l'automne 1939, Paul Muller découvre chez Geigy à Bâle les propriétés insecticides du DDT (dichlorodiphényltrichloroéthane). En 1948, il reçoit pour cette application le prix Nobel de médecine. La synthèse avait été réalisée par Zeidler à Strasbourg en 1874, 65 ans auparavant. Sous le nom de marque Néocide, en poudre dosée à 5 % de substance active, le produit est utilisé en Suisse dès 1942 dans les écoles et les camps de réfugiés contre les poux et les puces. Des essais en plein champ sont conduits par la Croix-Rouge dans les Balkans. Cette année-là, la Suisse a utilisé 150 t de DDT [20]. L'armée américaine en fait la synthèse aux États-Unis la même année.

L'entrée en guerre du Japon limite les importations de pyrèthre et de roténone, utilisés contre la malaria, ce qui crée le besoin urgent d'un produit de remplacement. C'est

la raison pour laquelle le gouvernement britannique s'intéresse à son tour au nouvel insecticide. Il est mis en fabrication à une échelle industrielle à Manchester (Geigy) en novembre 1943. Une production à grande échelle démarre aux États-Unis l'été 1944.

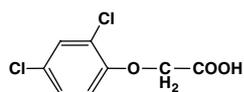
La persistance, le manque de sélectivité du produit et quelques cas de phytotoxicité, son absorption par voie dermique et son accumulation dans les graisses animales sont signalés dès 1944. Des formulations et des dosages différents sont recommandés en fonction des usages, hygiéniques ou agricoles. Le DDT est considéré comme une découverte majeure à l'instar du radar et de la pénicilline. On estime lui devoir le contrôle de la malaria (au moins temporaire) dans de nombreux pays, et celui de la peste transmise par la puce du rat en Inde. On lui doit d'avoir enrayer l'épidémie de typhus de Naples, en janvier 1944, qui immobilisait dans la botte italienne les troupes alliées débarquées en Sicile. Les chemises des soldats britanniques sont imprégnées de DDT et l'effet résiste au lavage. On a donc déjà inventé les textiles intelligents d'aujourd'hui. On dit que les opérations militaires décisives menées depuis les territoires africains pendant la Seconde Guerre mondiale n'auraient pas été tentées si l'on avait dû redouter les dangers d'épidémies. La production est maximale en 1964 avec 400 000 t.

Le DDT est polyvalent, efficace, persistant, très peu toxique pour l'Homme et les animaux à sang chaud ; il apportait une amélioration formidable relativement aux insecticides d'avant-guerre, à savoir la nicotine très toxique et limitée aux pucerons, la roténone et le pyrèthre d'une durée d'action limitée, et les arsenicaux n'agissant que par ingestion et redoutés pour leur forte toxicité envers l'Homme, le bétail et le gibier.

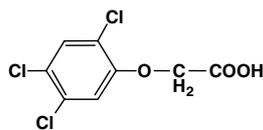
On a appliqué des quantités massives d'organochlorés : il s'agissait de produits organiques, donc en principe facilement et rapidement dégradés dans les sols en matières minérales, chlorures, carbonates, nitrates, phosphates. Avec le développement de l'instrumentation analytique dans les années 50, des techniques physico-chimiques de mesure de résidus dans les aliments et l'environnement sont devenues disponibles, plus rapides, plus sensibles et plus économiques que les anciennes méthodes chimiques. On a obtenu des informations sur la fréquence et la distribution géographique des résidus. Alors qu'on avait cru que le sol possédait une capacité presque infinie de minéralisation, les teneurs d'organochlorés montraient que le processus pouvait être très lent, et que les produits étaient transportés loin de leur site d'application et diffusaient largement dans l'environnement. On retrouvait des résidus dans la faune sauvage et dans la graisse des phoques de l'Arctique.

En 1962, la journaliste Rachel Carson publiait aux États-Unis un petit livre explosif, *Silent Spring* [21], « le printemps silencieux », dans lequel elle révélait la présence de DDT dans le lait maternel de New York. C'est un produit très liposoluble qui s'accumule dans les organes adipeux, rein, tissu nerveux, foie ; c'est aussi un produit stable et rémanent, qui se concentre au long des chaînes alimentaires. Le DDT est interdit depuis 1972 dans de nombreux pays bien que l'OMS ait continué de le recommander dans la lutte contre l'anophèle. De fait, en 1972, il avait cessé d'être protégé par un brevet d'invention. Facile à synthétiser en une seule étape par condensation du chlorobenzène sur le trichloroéthane, peu lucratif, il n'a mobilisé personne pour sa défense ; les firmes ayant intérêt

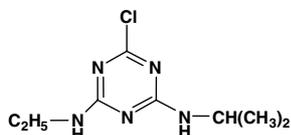
Formules de différents pesticides



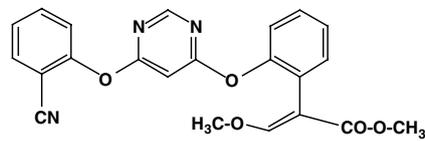
2,4-D



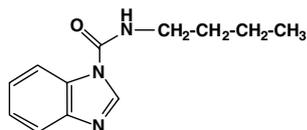
2,4,5-T



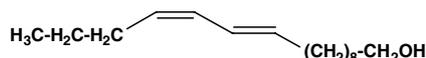
atrazine



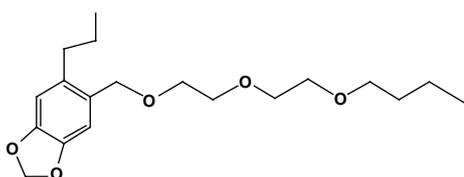
azoxystrobine



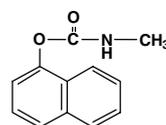
benomyl



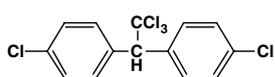
bombykol



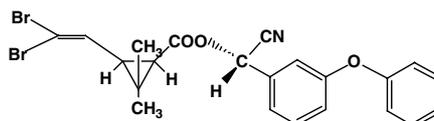
butoxyde de pipéronyle



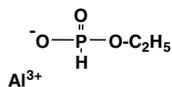
carbaryl



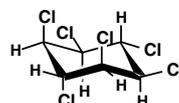
DDT



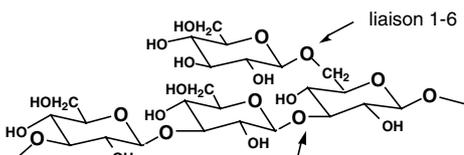
deltaméthrine



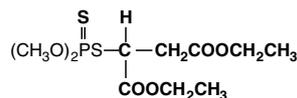
foséthyl-Al



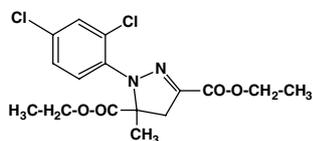
HCH gamma (lindane)



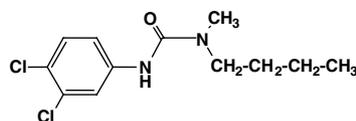
laminarine



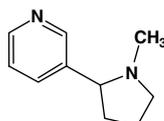
malathion



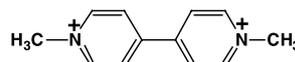
méfenpyr-diéthyl



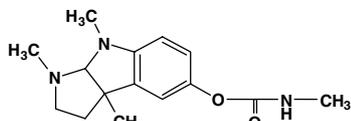
néburon



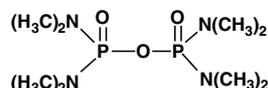
nicotine



paraquat



physostigmine



schradan

au contraire à sa suppression qui libérait le marché pour des produits de meilleur rapport et plus performants.

L'hexachlorocyclohexane (HCH) est aussi un vieux produit qui figure dans tous les manuels de chimie, après sa synthèse par Michaël Faraday, en 1825, par addition photochimique du dichlore sur le benzène. Il possède neuf stéréoisomères dont quatre sont isolés en 1912 par Van der Linden. Dupire et Raucourt publient une étude sur ses propriétés insecticides en 1943 [22]. L'isomère gamma est le plus actif, mais il n'y en a que 15 % environ dans le produit technique. On s'est efforcé de l'extraire du mélange à l'aide de solvants ; c'est cher, et c'est la raison qui a favorisé le développement préférentiel du DDT. L'isomère bêta, de 5 à 14 %, a une toxicité chronique élevée et cumulative qui justifiera l'interdiction d'emploi du produit technique. L'isomère gamma, baptisé lindane en hommage à Linden, a eu une longue carrière en France.

Après la Seconde Guerre mondiale, l'industrie chimique a progressé très rapidement. On a soumis systématiquement de nombreux produits existants à des essais d'activité, et on a découvert un grand nombre de produits actifs qui pouvaient être développés sans que le marché soit saturé.

On croyait que les progrès technologiques pouvaient remédier à la rémanence excessive du DDT : il suffirait de construire des molécules moins persistantes, détruites par l'eau ou tout au moins plus solubles dans l'eau, et pouvant être éliminées par les animaux dans l'urine. On crut tenir la solution avec les organophosphorés : ces produits, avec une structure analogue à celle des esters, sont hydrolysables. Bien que leur toxicité aiguë pour l'Homme soit le plus souvent supérieure à celle des organochlorés, ils ne s'accumulent ni dans les chaînes alimentaires, ni dans l'environnement. Les premiers organophosphorés apparus sur le marché sont directement issus des recherches de Schrader en Allemagne pendant la Seconde Guerre mondiale sur les gaz de combat neurotoxiques. Le parathion, considéré comme prise de guerre en 1946, a été retiré du marché le 30 avril 2003. Les propriétés insecticides du malathion sont reconnues en 1950 et l'OMS le recommande contre les poux. Schrader a préparé le schradan en 1941, reconnu pour le premier insecticide systémique (1949). En 1953, le diazinon apparaît chez Geigy comme une riposte à la découverte des premières résistances de mouches au DDT.

### Les désherbants

Après la guerre, le désherbage sélectif est une autre avancée majeure, rendue nécessaire par le développement du machinisme.

En 1943, Templeman et Sexton, pour le groupe ICI en Grande-Bretagne, découvrent l'activité herbicide anticytédones des dérivés du 2,4-D [23]. On tenait enfin des herbicides utilisables pour désherber les céréales, qui sont systémiques, avec une action auxinique. Deux ans plus tard, Templeman et Sexton découvrent aussi les propriétés antimonocytédones des N-phénylcarbammates dont le prophame, interdit à la vente depuis 1996, a été le premier représentant commercialisé [24].

Les auxines de désherbage sont homologuées en France en 1949. Elles viennent seconder les colorants nitrés pour le désherbage en post-levée. Ce nouvel usage des nitrophénols avait été introduit par Truffaut et Pastac en 1935. On peut considérer que ce sont les dérivés du 2,4-D

qui font pénétrer la protection chimique dans les grandes cultures. Dès lors que les appareils de pulvérisation sont disponibles pour ce type de traitement dans les exploitations, rien n'empêche de les utiliser pour d'autres épandages. En 1948, le rendement moyen du blé qui plafonnait à 15 quintaux/ha, va être multiplié par quatre entre 1960 et 1975.

Le 2,4-D et le 2,4,5-T ont été utilisés intensivement comme défoliants par les Américains pendant la Guerre du Vietnam. A cause de son mode de préparation d'alors, le 2,4,5-T, sous le nom d'agent orange, contenait 25 à 30 ppm d'une dioxine tératogène.

Les études sur la relation structure/activité des nombreux représentants de cette famille vont conduire Hansch, en 1964-1966, à l'énoncé de ses célèbres corrélations, qui seront appliquées avec d'incontestables succès dans la recherche pharmaceutique et agropharmaceutique [25].

A partir de 1946, les apiculteurs vont se plaindre des traitements insecticides dont les effets deviennent perceptibles à cause de l'extension des surfaces du colza : il sera interdit de traiter en période de floraison, et en 1956, le problème semble résolu avec l'arrivée du toxaphène et des polychlorocamphanes, réputés inoffensifs.

Après une publication de Thomson *et al.* en 1946, qui appelait à comparer les propriétés biologiques de 82 urées substituées à celles du 2,4-D, Bucha et Todd, pour Dupont de Nemours en 1951, décrivent les propriétés herbicides du monuron. Prévus d'abord comme désherbants industriels, le fénuuron, le monuron, le diuron et le nébuuron trouvèrent rapidement des usages agricoles. Le brevet sur l'aminotriazole date lui de 1954.

En 1952, la recherche de Geigy découvre les propriétés herbicides des s-triazines. Leurs sélectivités sont rapportées en 1955. Les urées et les triazines sont de puissants inhibiteurs de la photosynthèse. La disponibilité de l'atrazine, désherbant sélectif du maïs, a provoqué la recherche de variétés résistantes au froid et l'extension jusqu'au nord de la Loire des cultures de maïs jusque-là limitées au midi. A cause de leurs faibles solubilités dans l'eau (33 et 5 mg/L, à 20 °C, respectivement pour l'atrazine et la simazine), on était convaincu qu'elles ne pénétraient pas dans les sols au-delà de 5 cm ; on en avait confirmation, semblait-il, par leur peu d'effet sur les espèces végétales profondément enracinées. On ne pouvait prévoir qu'après une utilisation trentenaire, elles envahiraient les eaux souterraines. L'atrazine est interdite à la vente depuis l'automne 2002.

En 1958, ICI introduit le diquat et le paraquat [24]. On cherchait plutôt des substances sélectives par voie foliaire ou persistantes par voie racinaire. Les dipyridyliums ne sont ni l'un ni l'autre. Les spécialités à base de paraquat sont extrêmement toxiques par ingestion, l'absorption étant presque toujours mortelle. Ce produit provoque à chaque inspiration la formation de peroxyde d'hydrogène au niveau du tissu pulmonaire et la mort survient souvent après plusieurs semaines de souffrances. Les fabricants ont apporté de grandes améliorations à sa présentation pour prévenir les accidents : couleur vert foncé, odeur désagréable, viscosité limitant les éclaboussures et les transvasements, bidon ergonomique. En 2001, le paraquat était homologué dans plus de 120 pays pour plus d'une centaine de cultures. Bien que très soluble dans l'eau, sa constitution cationique entraîne une mobilité quasi nulle dans le sol, donc un risque improbable de pollution des eaux.

## Les carbamates insecticides

Une troisième grande famille d'insecticides et nématoïdes va prendre position [19, 26]. En 1957, l'Union Carbide commercialisait le premier N-méthylcarbamate d'aryle avec le carbaryl. Au XVII<sup>e</sup> siècle, des commerçants européens d'esclaves avaient observé une curieuse coutume au Nigeria : lorsqu'un accusé était jugé coupable, on lui faisait absorber une macération de fèves de Calabar ; ou bien il avait la chance de régurgiter le breuvage et il était déclaré innocent, ou bien il mourrait dans d'horribles convulsions. Le principe actif fut isolé et identifié en 1864, sa structure chimique élucidée en 1925 et confirmée par synthèse en 1935. La physostigmine ou éserine a joué un rôle important dans les études qui ont permis de comprendre le mécanisme de la transmission nerveuse chez les mammifères. En 1954, un universitaire, Robert Metcalf, synthétisait 49 analogues de la physostigmine qui devenait le modèle des insecticides de la famille des N-méthylcarbamates d'aryle. Dès 1959, on utilisait déjà 500 t de carbaryl. En 1980, aux États-Unis, 10 % du naphthalène servaient à la synthèse du carbaryl. Il n'est que modérément toxique pour les mammifères (DL50 pour le rat par ingestion de 850 mg/kg).

Mais les carbamates, comme d'autres pesticides, sont synthétisés à partir d'isocyanates, eux-mêmes produits à partir du phosgène (gaz de combat pendant la Première Guerre mondiale). On a commémoré en décembre 2004 le vingtième anniversaire de la plus grande catastrophe industrielle de tous les temps survenue le 3 décembre 1984 à Bhopal (Inde) dans une usine surdimensionnée qui fabriquait du carbaryl. L'isocyanate de méthyle qui bout à 45 °C sous la pression atmosphérique s'est répandu dans l'atmosphère : le produit doué d'une grande affinité pour l'eau avec laquelle il libère de la méthylamine a laissé plusieurs milliers de morts, d'asthmatiques et d'aveugles.

## La résistance aux fongicides

En 1966 apparaissent les fongicides de la famille des benzimidazoles, comme le bénomyl, et de celle des pyrimidines, comme l'éthyrimol [19]. Ces produits étant systémiques, ils assurent donc une protection globale des plantes traitées et ont une action curative. Le bénomyl se combine à la tubuline des fuseaux chromatiques et inhibe la multiplication cellulaire du champignon. Malheureusement,



Dispositif d'essai sur jeunes plants de vigne pour étudier le mode d'action biologique de nouveaux fongicides antimildiou. ©INRA/BUGARET Yvon.

on s'aperçut très vite que les champignons trouvaient de nouvelles voies de biosynthèse ; la proportion d'individus résistants croît à chaque génération et les produits deviennent rapidement inefficaces. La résistance affecte les espèces qui se reproduisent rapidement, donc surtout les champignons et les insectes.

En 1970, la question des résidus prend de l'importance. Le premier décret fixant des LMR (« tolérances ») paraît le 12 février 1973 et son arrêté d'application le 5 juillet 1973.

Le brevet Monsanto sur les propriétés herbicides du glyphosate date de 1969 [27] ; il a été commercialisé en France en 1974. Il bloque la biosynthèse des aminoacides aromatiques et n'est pas absorbé par les racines. En 1985, présent dans 119 pays, il était le premier herbicide dont les ventes atteignaient le milliard de dollars.

## De nouvelles exigences

A partir de 1972, il ne suffit pas qu'un produit soit actif pour intéresser le marché ; il doit apporter à la protection des cultures quelque chose de vraiment neuf relativement aux substances en usage.

## La séparation des stéréoisomères

A partir de 1974 se développent les insecticides pyréthrinoïdes, construits sur le modèle des composés du pyrèthre [28]. La molécule leader est la deltaméthrine, fabriquée en France par Roussel-UCLAF sur son site de Neuville-sur-Saône. Ces insecticides sont actifs à faible dose (moins de 10 g/ha contre 850 g/ha pour le carbaryl) et sont sélectifs des insectes ; les doses qui provoquent des troubles chez le rat, en tant que modèle des mammifères, sont 3 000 fois plus fortes que celles qui provoquent la mort des criquets. La deltaméthrine est une molécule chirale qui a sept stéréoisomères. Les chimistes ont été capables d'isoler la molécule la plus active comme insecticide et de recycler les autres. On s'avise alors qu'il n'est plus admissible de commercialiser des mélanges stéréoisomériques dont les constituants inactifs comme insecticides peuvent avoir des effets nocifs contre d'autres espèces. En 1993 néanmoins, on constatait des épimérisations indésirables dans certaines formulations qui contenaient du méthanol. En 1997, 19 % des entrées du *Pesticide Manual* étaient des molécules chirales. Des méthodes mettant en œuvre des catalyseurs chimiques et biochimiques chiraux deviennent aujourd'hui disponibles et permettent d'obtenir des molécules énantio-pures [29]. Il n'est pas moins important de mesurer individuellement les résidus de stéréoisomères, compte tenu de leurs différences de toxicité et de persistance.

## Stimuler les défenses naturelles

En 1977, Rhône-Poulenc commercialise le foséthyl-aluminium qui agit comme un éliciteur : sans action sur une culture saine ou de mildiou, il provoque la production par la plante attaquée de phytoalexines spécifiques antimildiou. C'est un nouveau concept agropharmaceutique, chargé d'espoir. Malheureusement, on n'a pas trouvé beaucoup d'autres stimulateurs de défense qui ne soient pas en même temps phytotoxiques pour la plante traitée. La laminarine a été présentée en 2002 comme un stimulateur de défenses naturelles du blé tendre.

## Les IBS

Au début des années 80 sont apparus les fongicides de la famille des triazoles, systémiques et curatifs [30]. Ces produits inhibent une étape de la biosynthèse de l'ergostérol ; ils sont donc sélectifs des champignons et ne présentent qu'un risque réduit pour les autres espèces. Hélas, on a vu très vite s'installer des résistances, les champignons inventant des voies de biosynthèse qui contournent les étapes réactionnelles dont les enzymes sont inhibées par les triazoles. Pour la première fois, les ressources de la chimie théorique ont été utilisées pour prévoir à l'écran quelles molécules seront les plus actives et pour ne développer que celles-là. On rêve de sélectionner par les mêmes outils les molécules les moins rémanentes ou les moins volatiles afin de ne développer que celles qui satisfont aux exigences que l'on s'est imposées.

## Les sulfonilurées

Bien que les propriétés herbicides des sulfonilurées aient été annoncées en 1966, ce n'est qu'en 1982 que les premières sont commercialisées par Dupont de Nemours (chlorsulfuron, sulfométuron-méthyl) [27, 31]. Ce sont des herbicides qui inhibent l'acétolactate synthase et qui sont actifs en traitement de céréales à très faibles doses (5 à 35 g/ha contre 1 500 g/ha pour le 2,4-D). En 1995, sur sept nouvelles molécules actives, cinq étaient des sulfonilurées.

## Nouvelles cibles insecticides

Tous les insecticides que nous avons rencontrés perturbent la conduction ou la transmission nerveuse des insectes, et la nôtre. On a visé des fonctions plus spécifiques des insectes. En 1972, des chercheurs de Philips-Duphar aux Pays-Bas sortent le diflubenzuron, une benzoylphénylurée qui inhibe la chitine synthétase [32]. On ne parle pas d'insecticide mais de RCI, régulateur de croissance des insectes. Au moment de la mue, la larve dépourvue de chitine reste offerte à toutes sortes d'agressions ; elle n'atteint pas l'âge adulte, celui de la reproduction, de sorte que les populations d'insectes diminuent. C'est un produit de contact qui n'atteint pas les insectes piqueurs-suceurs. Mais les utilisateurs avaient l'habitude de voir les insectes indésirables tomber sous l'effet des insecticides ; ici, il faut attendre une génération pour enregistrer les effets : le produit n'a pas de succès. Les premières formulations étaient aussi trop rémanentes, et pour finir, les crustacés et coquillages qui fabriquent de la chitine pourraient avoir souffert d'effets secondaires non intentionnels.

Le développement de médiateurs chimiques est aussi très lent. Les phéromones sont des molécules émises par certains individus d'une espèce provoquant des comportements spécifiques chez d'autres individus de la même espèce qui les réceptionnent. Les plus connues sont les phéromones sexuelles émises par les femelles de lépidoptères pour attirer les mâles à l'époque de la reproduction. Le bombykol, phéromone sexuelle du Bombyx du mûrier, est la première à avoir été isolée par Butenandt en 1960 (6 ng à partir de 500 000 femelles de ver à soie). On a mis beaucoup d'espoir aussi dans les phéromones d'agrégation et les phéromones d'alarme que l'on utilise dans des pièges. Le comptage des individus capturés permet de prévoir le niveau d'infestation d'un verger par exemple, et d'adapter les traitements lorsqu'un

seuil jugé économiquement inacceptable est atteint. Des analogues d'hormones juvéniles, comme le méthoprène, interdisent le passage à l'état adulte reproducteur. Des anti-appétants paralysent les pièces buccales de l'insecte qui meurt de faim devant sa nourriture.

## Le remplacement des IBS

A cause des résistances, la recherche est poussée à prévoir continuellement de nouvelles familles de fongicides. L'azoxystrobine, apparue en 1988, est commercialisée en France en 1997, mais on s'émeut déjà des résistances (septorioses, oïdium) à ces  $\beta$ -méthoxyacrylates, inhibiteurs de la respiration mitochondriale, conçus sur le modèle de la strobilurine A. On a décrit dans cette famille des produits mésostémiques qui ont une grande affinité pour la surface des feuilles et se fixent sur les cires cuticulaires.

## Conclusions

Il paraît clair que de nombreuses questions rencontrées pendant un siècle de protection chimique des cultures ont été formulées dès le XIX<sup>e</sup> siècle : toxicité pour l'opérateur et le consommateur, risque de phytotoxicité, risque de propagation des ravageurs lié aux transports, exactitude des méthodes d'analyse de résidus, respect des auxiliaires, surveillance phytosanitaire organisée, prévisions liées à la météorologie, discernement dans les décisions de traitement, nécessité d'une réglementation et d'accords internationaux, limitation des ravageurs plutôt que volonté d'éradication. Deux points ont cependant surpris la vigilance des pionniers : la résistance des ravageurs aux pesticides [33] et la pollution étendue des eaux.

Aujourd'hui, il existe une pression sociale et réglementaire croissante pour réduire les risques toxicologiques et environnementaux liés à l'usage de pesticides. On s'est efforcé d'identifier les enzymes et les récepteurs essentiels des espèces à contrôler ; on imagine par modélisation moléculaire des analogues du substrat ou d'un intermédiaire réactionnel et on mesure leurs effets sur des enzymes ou récepteurs isolés : on les appelle pesticides biorationnels [34]. C'est intellectuellement très satisfaisant, mais les résultats sont minces. Beaucoup d'excellents inhibiteurs *in vitro* se révèlent inactifs *in vivo*. Souvent le produit ne réussit pas à pénétrer dans les cellules, ou bien il est dégradé ou immobilisé avant d'atteindre sa cible. On peut choisir un site biochimique qui diffère de façon significative entre la plante cultivée et certaines adventices. En réalité, c'est un processus qui a joué en sens inverse : c'est en étudiant les mécanismes de tolérance à certains herbicides qu'ont été mises au jour des différences biochimiques et physiologiques entre plantes cultivées et mauvaises herbes.

Contrairement à ce que l'on faisait il y a un demi-siècle, on ne développe souvent qu'un petit nombre ou un seul produit bien positionné dans une nouvelle famille chimique active. C'est le cas de la métrafénone contre l'oïdium et le piétin-verse présentée au CIMA 2003 à Tours, ou celui du spiroméfisène et du spirodiclofène à Glasgow 2002.

On a recours à des produits naturels ou dérivés de produits naturels, au contrôle biologique, à la création par manipulations génétiques d'espèces végétales rendues résistantes aux ravageurs ou privées des substances utiles à l'agent pathogène (stérols, sucres, terpènes), ou encore

capables de synthétiser elles-mêmes leurs produits de défense (introduction des gènes de *Bacillus thuringiensis*). On cherche des éliciteurs. On enrichit les formulations de synergistes, comme le butoxyde de pipéronyle, qui ralentit la dégradation des pyréthriinoïdes par des oxydases de l'insecte, ce qui par suite prolonge leur durée d'action et permet d'avoir la même protection avec des doses réduites. On développe des phytoprotecteurs, comme le méfenpyrdiéthyl. Ces produits, au contraire, accélèrent la dégradation de certains herbicides par la plante cultivée ; on peut ainsi utiliser des désherbants non sélectifs en traitement foliaire, et seulement en cas de besoin, sur des plantes cultivées sensibles, alors que l'on était contraint jusque-là de traiter préventivement en présemis, en polluant souvent inutilement le sol.

De nombreux champignons ont été brevetés pour détruire les herbes ou les insectes indésirables, peu sont commercialisés : le *Paecilomyces fumosoroseus* est le premier insecticide biologique homologué en France, il parasite les aleurodes des concombres, tomates et cultures florales ; le *Coniothyrium minitans* est un champignon du sol, actif contre les sclerotinias. Ces recherches doivent être conduites par le secteur public car le profit qui résulterait du développement de ces produits n'est pas incitatif, spécialement s'ils sont susceptibles de se propager ensuite et de se maintenir tout seuls.

Le nombre de nouveaux produits présentés lors des congrès internationaux se compte sur les doigts d'une seule main, tandis que des maladies, comme le chancre coloré du platane ou la maladie de l'orme, restent incurables. Les nouvelles spécialités sont souvent de nouvelles formulations d'anciens produits. Cette recherche est devenue très performante puisque l'on peut, par des additifs bien choisis, diminuer les doses d'emploi et améliorer la sécurité. En 2002, la loi impose l'obtention d'une autorisation préalable pour les mélanges faits chez eux par les utilisateurs.

La pression législative n'a pas que des retombées heureuses : la loi exige de coûteuses études préalables à la mise en marché. Pour rentabiliser ces recherches, les firmes sont tentées de ne commercialiser que des produits à large spectre d'activité ou destinés à des cultures de rapport. Les agriculteurs, dont le profit a diminué, sont aussi tentés de préférer les anciens produits, moins chers mais souvent plus polluants et moins efficaces.

Néanmoins, de grands progrès ont été réalisés : dans la qualité des eaux, la protection des abeilles, dans le conseil et la sécurité des applicateurs, avec l'agrément des distributeurs et applicateurs professionnels imposé par la loi du 17 juin 1992, appliquée depuis 1995.

Cet article a fait l'objet d'une conférence plénière lors du 35<sup>e</sup> congrès du Groupe Français des Pesticides à Marne-la-Vallée en 2005.

Références

[1] *Phytoma*, 2006, 591, p. 12 ; Index phytosanitaire, *Acta*, Paris, 2003, 2005 et 2006.

[2] Lemarchand J., *La Vie*, 2005, 3134, p. 32.  
 [3] Fournier J., Les pesticides : poisons ou bénédiction, *Chimie et vie quotidienne*, *L'Act. Chim.*, nov. 1999, p. 34.  
 [4] Cité par R. Cremlin : *Pesticides Preparation and Mode of Action*, John Wiley & Sons, 1978 et 1991.  
 [5] Thouin A., *Cours de culture et de naturalisation des végétaux*, 3 vol., Mme Huzard, 1822.  
 [6] Baudry J., *Jean Nicot*, La Manufacture, 1988.  
 [7] Mathieu de Dombasles C., *Calendrier du bon cultivateur* (8<sup>e</sup> éd.), 1846, p. 220.  
 [8] *Bulletin des séances de la Société royale (impériale) et centrale d'agriculture*.  
 [9] Chevreul E., Des rapports de quelques sciences avec l'agriculture, *Bull. Soc. Indust. Angers et Départ. Maine et Loire*, 1848, p. 163.  
 [10] Jas N., *Les sciences agronomiques en France et en Allemagne 1840-1914*, Ed. Arch. Contemporaines, 2001.  
 [11] Julien A., *L'industrie du soufre utilisé en viticulture depuis 1850*, chez l'auteur (ISBN 2-950 48 49-1-3), 1998 ; Marès H., Mémoire sur la maladie de la vigne, *Bull. Soc. Centrale d'Agr. du Départ. de l'Hérault*, 1856, p. 165.  
 [12] *Procès de Madame Lafarge*, Pagnerie, 1840 ; *Un dernier mot pour Marie Lafarge suivi des lettres de MM. Raspail, Paillet, Lachaud et Marie Capelle*, A. Le Gallois (ed.), 1840.  
 [13] Van Tiggelen B., *Chimie et chimistes de Belgique*, Labor Éducation, Bruxelles, 2004.  
 [14] Perrot E., Fabre R., Lutz L., Raoul Y., Valette G., Cavier R., Desrue A., *Manuel de phytopharmacie*, 3 vol., Masson & Cie, 1949.  
 [15] Garrier G., *Le Phylloxéra, une guerre de trente ans 1870-1900*, Albin Michel, 1989 ; Pouget R., *Histoire de la lutte contre le phylloxéra de la vigne en France*, INRA, 1990.  
 [16] Lhoste A., Grison P., *La phytopharmacie française, chronique historique*, INRA, 1989 ; Boulaïne J., Legros J.-P., *D'Olivier de Serres à René Dumont, Portraits d'agronomes*, Tec & Doc, 1998.  
 [17] *Bouillie bordelaise*, Comptes rendus du colloque commémoratif du Centenaire de la bouillie bordelaise, BCPC Pub., vol. 1 et 2, 1985 ; *La Vigne et le Vin*, J. Olivieri (coord.), La Manufacture (Lyon)-Cités des Sciences, 1988.  
 [18] Bain C., Bernard J.-L., Fougeroux A., *Protection des cultures et travail des hommes*, Le Carrousel, 1995 ; Nourrir les hommes, hier et demain, Apports de la chimie, *L'Act. Chim.*, nov. 2002.  
 [19] Fournier J., *Chimie des pesticides*, Cultures et Techniques, Nantes, ACCT, 1988 (et réf. citées) ; Fournier J., Pesticides et protection phytosanitaire, *Acta*, 2002, p. 421 ; Fournier J., Auberlet-Delle-Vedove A., Morin C., *ibid.*, p. 473.  
 [20] Brooks G.T., *Chlorinated Insecticides*, vol. I et II, CRC Press, 1974.  
 [21] Carson R., *Silent Spring*, Houghton-Mifflin Co, Boston, 1962.  
 [22] Dupire A., Raucourt M., Un insecticide nouveau : l'hexachlorure de benzène, *C.R. Acad. Agric. Fr.*, 1943, 29, p. 470.  
 [23] Kearney P.C., Kaufmann D.D., *Herbicides*, vol. 1, M. Dekker, 1975 ; Que Hee S.S., Sutherland R.G., *The phenoxyalkanoic herbicides*, vol. 1, CRC Press, 1981.  
 [24] Kearney P.C., Kaufmann D.D., *Herbicides*, vol. 2, M. Dekker, 1976.  
 [25] Hansch C., Fujita T., *Classical and three-dimensional QSAR in agrochemistry*, ACS Symposium 606, 1995.  
 [26] Kuhr R.J., Dorough H., *Carbamate Insecticides*, CRC Press, 1976.  
 [27] Kearney P.C., Kaufmann D.D., *Herbicides*, vol. 3, M. Dekker, 1988.  
 [28] *Deltaméthrine, monographie*, Roussel UCLAF, 1982.  
 [29] Poppe L., Novak L., *Selective Biocatalysis*, Wiley VCH, 1992.  
 [30] *Sterol Biosynthesis Inhibitors*, D. Berg, M. Plempel (eds), Wiley VCH, 1988.  
 [31] *Herbicides Inhibiting Branched-Chain Amino Acid Biosynthesis*, n° 10, W. Ebing, J. Steller (eds), Springer-Verlag, 1994.  
 [32] Auberlet-Delle Vedove A., thèse de l'Université d'Angers, 94/95 n° 106, 1995.  
 [33] Hedin P.A., Menn J.J., Hollingworth R.M., *Biotechnology for crop protection*, ACS Symposium 379, 1988.  
 [34] Wilson M.F., *Optimising Pesticide Use*, J. Wiley & Sons, 2003.



**Josette Fournier**  
est professeur hors classe des universités\*.  
\* 21 parc Germalain, 49080 Bouchemaine.  
Courriel : Josette.FOURNIER3@wanadoo.fr

**Index des annonceurs**

Agilent Technologies	p. 3	EDIF	p. 22
CEA-Marcoule	2 <sup>e</sup> de couv.	EDP Sciences	p. 6
			TCI Europe
			UdPPC
			p. 42
			4 <sup>e</sup> de couv.

Régie publicitaire : EDIF, Le Clemenceau, 102 avenue Georges Clemenceau, 94700 Maisons-Alfort  
Tél. : 01 43 53 64 00 – Fax : 01 43 53 48 00 – édition@edif.fr – http://www.edif.fr