

Détermination des facteurs de transfert des résidus de pesticides des céréales traitées aux produits transformés par une approche expérimentale *a priori*

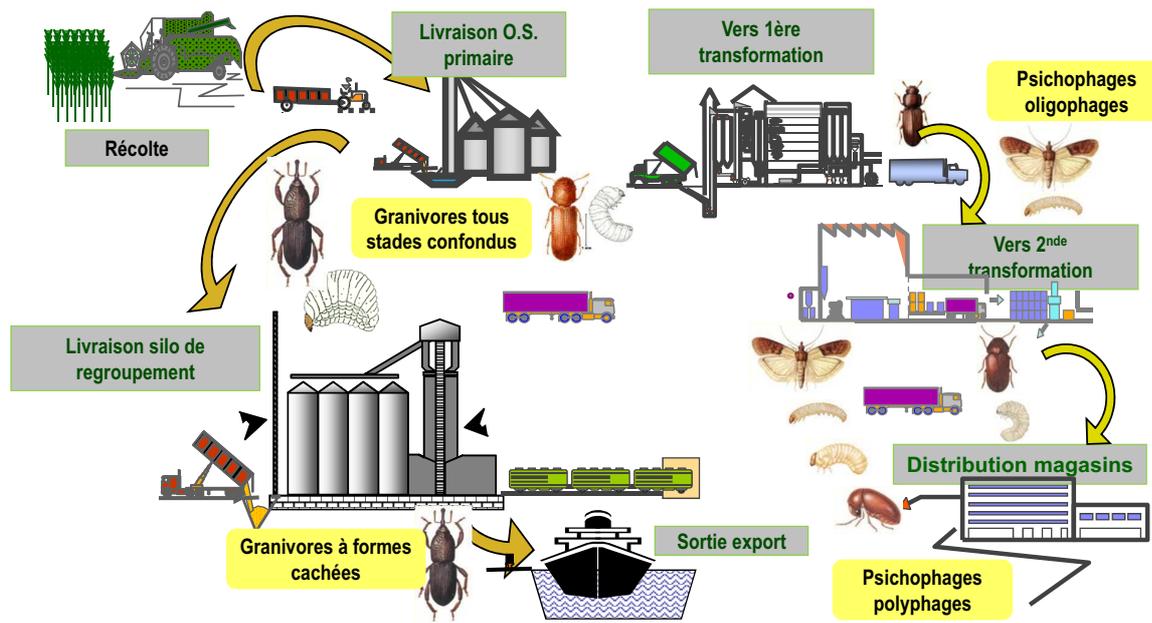
Francis FLEURAT-LESSARD - UR MycSA-Bordeaux



Plan de la présentation

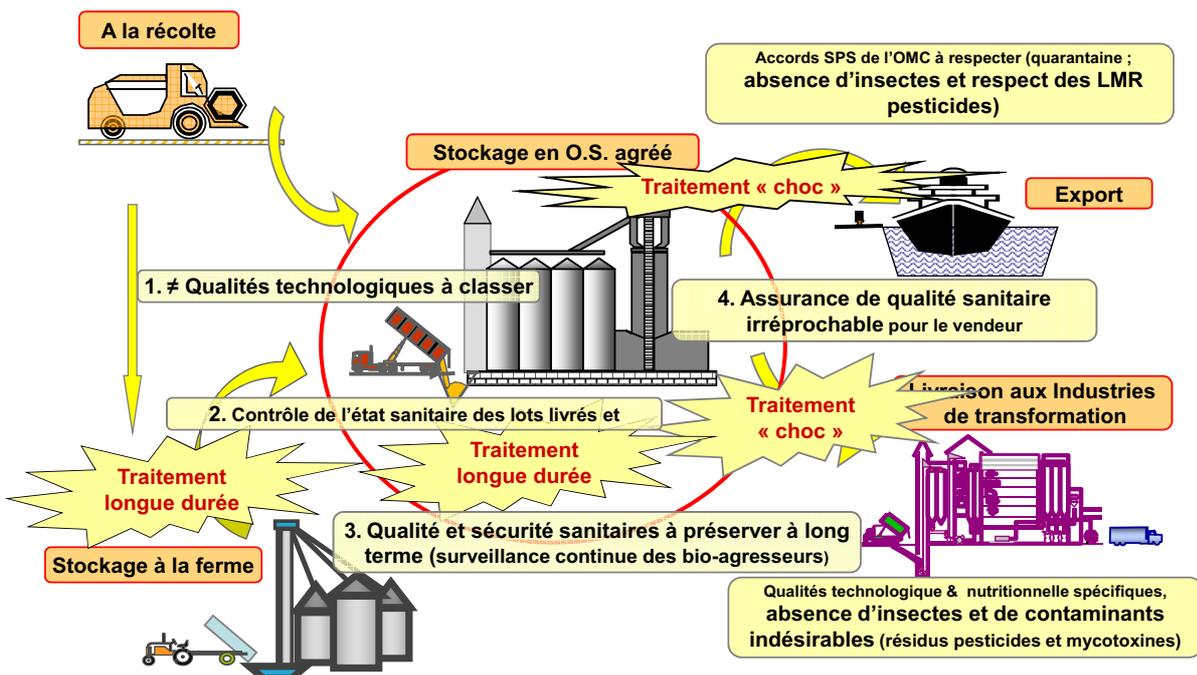
- ➔ 1. – Introduction et **contexte de la protection des grains contre les insectes** après récolte - Devenir des résidus de pesticides à la transformation en aliments
- ➔ 2. – Recherches initiales sur les **facteurs de modulation des profils de dégradation des résidus** après le traitement des grains : modéliser pour prédire et comparer
- ➔ 3. – **Valorisation des résultats de la recherche** : détermination des facteurs de transfert (*Ft*) pour l'application de la LMR du grain aux produits transformés
- ➔ 4. – **Détermination des *Ft*** des résidus de pesticides autorisés aux produits transformés **pour les 4 espèces céréalières majeures**
- ➔ 5. – Les développements attendus de ces nouvelles données en **contribution à la réglementation européenne** (prévention des résidus pesticides dans les aliments)

1.1 - Contexte de la protection contre les insectes après récolte



Points marquants : Les espèces granivores les plus dangereuses sont celles dont le développement a lieu à l'intérieur du grain : charançons et capucin . Les défauts de qualité sanitaire sont souvent utilisés pour obtenir des réactions pour non respect des cahiers des charges des vendeurs

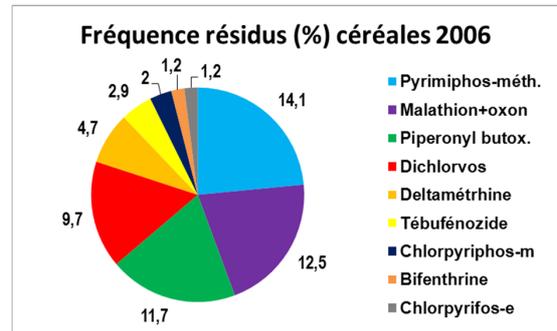
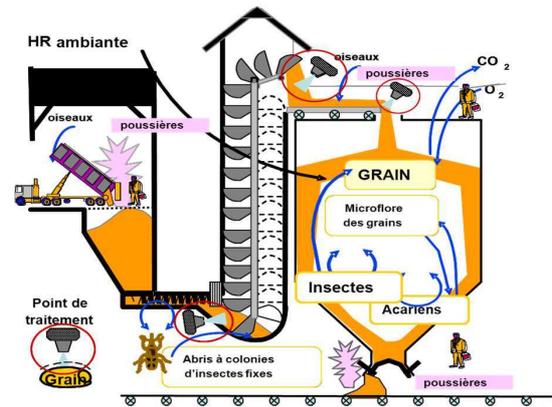
1.1 - La protection des stocks et des flux de céréales contre les insectes : le traitement des grains par des insecticides liquides, solution la plus utilisée en France



Les pesticides autorisés étant persistants, ils vont se retrouver dans les produits céréaliers transformés

1.2 – Traitement des grains avec des insecticides et persistance des résidus dans la chaîne alimentaire

- ❑ La **pulvérisation d'insecticide** sur les grains en cours de manutention est la **mesure de lutte** contre les insectes des céréales stockées **la plus pratiquée en France**
- ❑ Les substances actives autorisées pour cet usage sont des produits organiques de synthèse issus de deux familles chimiques : les **organo-phosphorés** et les **pyréthrinoides** (incluant les **pyréthrines naturelles**) (diapo suivante)
- ❑ L'analyse de l'ensemble des résidus de pesticides dans les céréales brutes montre que les résidus de **substances actives autorisées en traitement des grains post-récolte** sont les **plus fréquemment rencontrés** (ex. : résultats du plan de surveillance des résidus de pesticides sur céréales en 2006)



1.2_{bis} – Les substances actives insecticides autorisés en pulvérisation sur les grains

Substance active (s.a.)	LMR grain mg/kg	Dose maxi g s.a./tonne	DJA mg/kg pds. corp.
Insecticide liquide			
Pyrimiphos-méthyl (ex. <i>Pirigrain</i>)	5	4.0	0.004
Chlorpyriphos-méthyl (ex. <i>Nuvagrain</i>)	3	2.5	0.01
Deltaméthrine* (ex. <i>K-obiol</i>)	2 (+ 20 pbo)	1.0	0.01
Cyperméthrine (<i>Talisma</i>)	2 (+ 20 pbo)	1.67	0.05
Pyréthrine naturelle* (ex. <i>Badineb bio</i>)	3 (+ 20 pbo)	3 (+20 pbo)	0.04
Butoxyde de pipéronyl (pbo = synergiste)	20	20	0.03
Fumigant			
Phosphure d'aluminium ou magnésium (ex. : <i>Phostoxin</i> et <i>Magtoxin</i>)	0.1	1 à 3	0.019

* : Synergisée à 1 pour 3 à 10 de butoxyde de pipéronyl (pbo)

Les **substances actives formulées** sont autorisés à une **dose maximale d'application** (= **dose homologuée**) compatible avec la **limite maximum de résidus** de cette substance active (**LMR grain**) tolérée, tout en garantissant le **respect de la DJA**, critère en relation avec la **santé du consommateur** (tenant compte de la somme des LMR sur l'ensemble des aliments pouvant contenir des résidus de cette substance active)

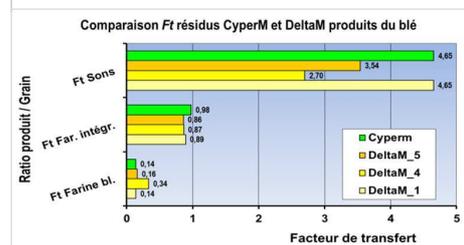
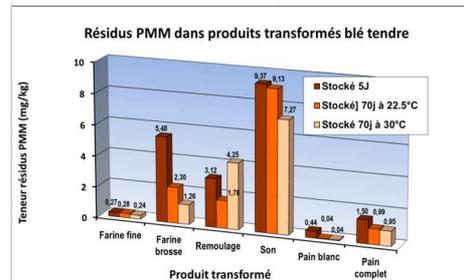
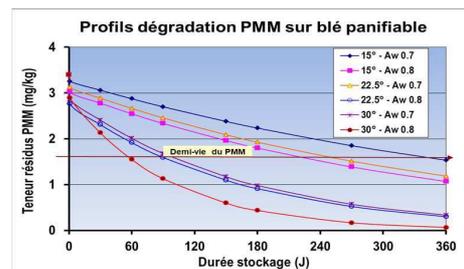
Suite de la présentation



1. – Introduction et contexte de la protection contre les insectes après récolte
- Devenir des résidus de pesticides à la transformation des grains en aliments
2. – Recherches initiales sur les **facteurs de modulation des profils de dégradation des résidus** après le traitement des grains : modéliser pour prédire et comparer
3. – Valorisation des résultats de la recherche : détermination des facteurs de transfert (*Ft*) pour l'application de la LMR du grain aux produits transformés
4. – Détermination des *Ft* des résidus de pesticides autorisés en traitement du grain aux produits transformés des 4 espèces céréalières majeures
5. – Les développements attendus de ces nouvelles données sur la nouvelle réglementation européenne (résidus de pesticides dans les aliments)

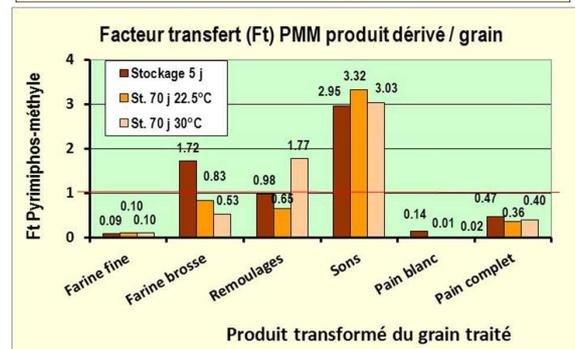
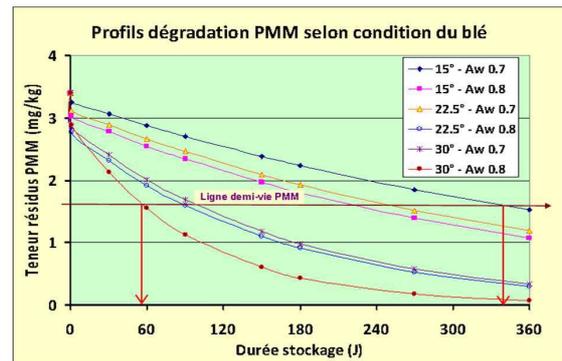
2.1 - Questionnement abordé par nos recherches :

1. - **Modéliser les profils de dégradation** des résidus et de la rémanence de l'effet insecticide selon les conditions de conservation du grain **pour prédire** le niveau des résidus en fonction du temps
2. – Etablir des « profils-types » de **distribution des résidus d'insecticides** dans les produits transformés, **pour chaque céréale et procédé de transformation** associé, par des études de laboratoire ou en atelier pilote pour les **mettre en comparaison**
3. – Dédire du schéma de distribution établi pour chaque céréale les « **facteurs de transfert** » des résidus du grain aux différents produits transformés, ainsi que les principaux **facteurs de variation**



2.2 – Résultats marquants obtenus à partir des modèles de dégradation et de la perte d'efficacité insecticide des résidus d'insecticides de protection des grains

- La pénétration des résidus à l'intérieur des tissus du grain est lente et dépend des propriétés de la substance active et de l'espèce de céréale (pénétration plus rapide dans le grain blé tendre que dans le grain des autres céréales (blé dur, maïs et orge de brasserie))
- En conditions de température et teneur en eau du grain contrôlées et fixes, la **vitesse de dégradation des résidus** peut être modélisée à partir de ces deux paramètres physico-chimiques et **permettre la prévision des teneurs en résidus d'OP pendant le stockage après traitement** (Fleurat-Lessard *et al.*, 1998)
- Les travaux menés de 1999 à 2005 sur le devenir des résidus de pesticides au moment de la transformation du grain traité montrent que **les résidus se distribuent de façon différente dans les produits de 1^{ère} transformation selon la durée de conservation du grain traité avant mouture** (Fleurat-Lessard *et al.*, 2002).



Fleurat-Lessard *et al.*, 2000. Rapport d'étude sur le devenir des organo-phosphorés au cours du stockage de différentes céréales (IRTAC coord.)

Suite de la présentation



1. – Introduction et contexte de la protection contre les insectes après récolte
- Devenir des résidus de pesticides à la transformation des grains en aliments
2. – Recherches initiales sur les facteurs de modulation des profils de dégradation des résidus après le traitement des grains : modéliser pour prédire et comparer
3. – Valorisation des résultats de la recherche : détermination des facteurs de transfert (*Ft*) pour l'application de la LMR du grain aux produits transformés
4. – Détermination des *Ft* des résidus de pesticides autorisés en traitement du grain aux produits transformés des 4 espèces céréalières majeures
5. – Les développements attendus de ces nouvelles données sur la nouvelle réglementation européenne (résidus de pesticides dans les aliments)

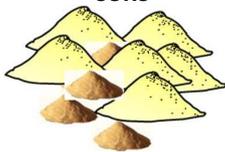
3. – Valorisation des résultats de la recherche : détermination des facteurs de transfert (*Ft*) pour l'application de la LMR du grain aux produits transformés

3.1 – Application de la LMR aux « produits transformés » des céréales en grain : mode de calcul du facteur de transfert (*Ft*)

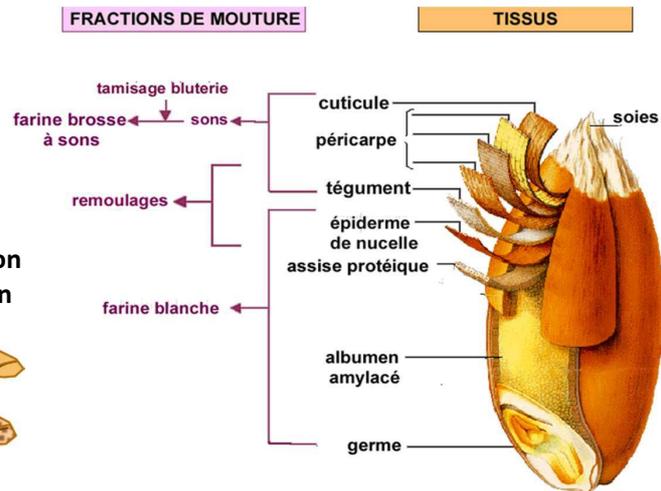
Formule de calcul du *Ft* :
 [résidus dans produit transformé] / [résidus dans grain]

Exemple de la transformation du blé panifiable

1^{ère} transformation
 farines, remoulages et sons



2nde transformation
 pain blanc et pain complet



4. – Détermination des *Ft* des résidus de pesticides autorisés en traitement du grain aux produits transformés des 4 espèces céréalières majeures

4.1 – Mode opératoire des études sur le devenir des résidus au cours du stockage, puis de la transformation

4.2 - Détermination des facteurs de transfert (*Ft*) pour les produits transformés du blé tendre – a) Cas des organo-phosphorés

4.3 – Détermination des facteurs de transfert (*Ft*) pour les produits transformés du blé tendre – b) Cas des pyréthriinoïdes

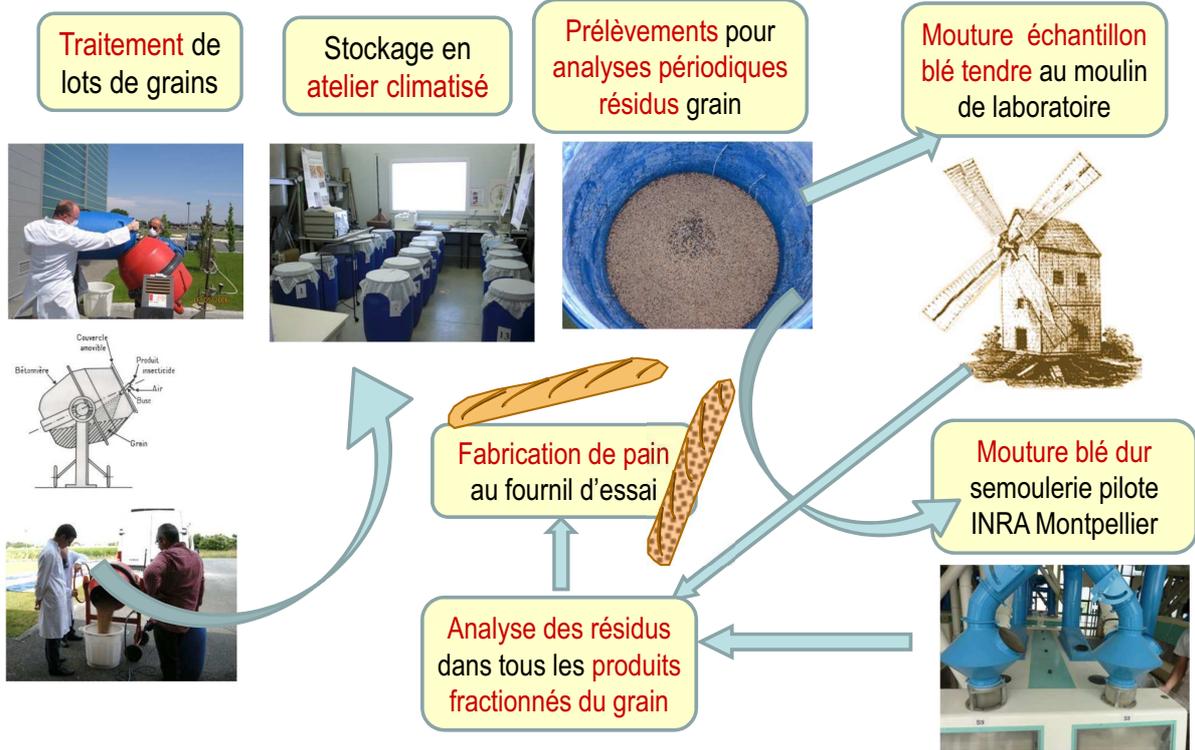
4.4 – Etude du cas particulier du butoxyde de piperonyl sur blé tendre (à partir d'une revue de la littérature scientifique)

4.5 – Détermination des facteurs de transfert pour les produits du maïs

4.6 – Détermination des facteurs de transfert pour les produits du blé dur

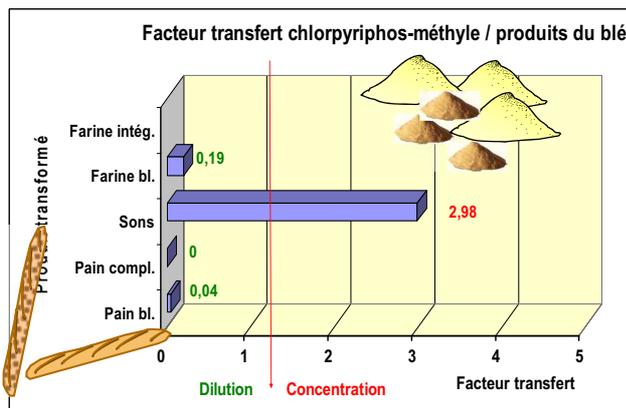
4.7 – Détermination du facteur de transfert de l'orge de brasserie au malt

4.1 Mode opératoire des études sur le devenir des résidus au cours du stockage, puis de la transformation – Exemple des blés

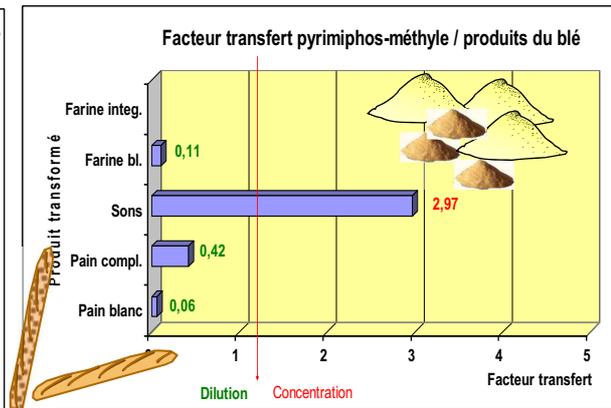


4.2 – Détermination des facteurs de transfert (Ft) pour les produits transformés du blé tendre – a) Cas des organo-phosphorés

Chlorpyriphos-méthyle (CPM)



Pyrimiphos-méthyle (PMM)



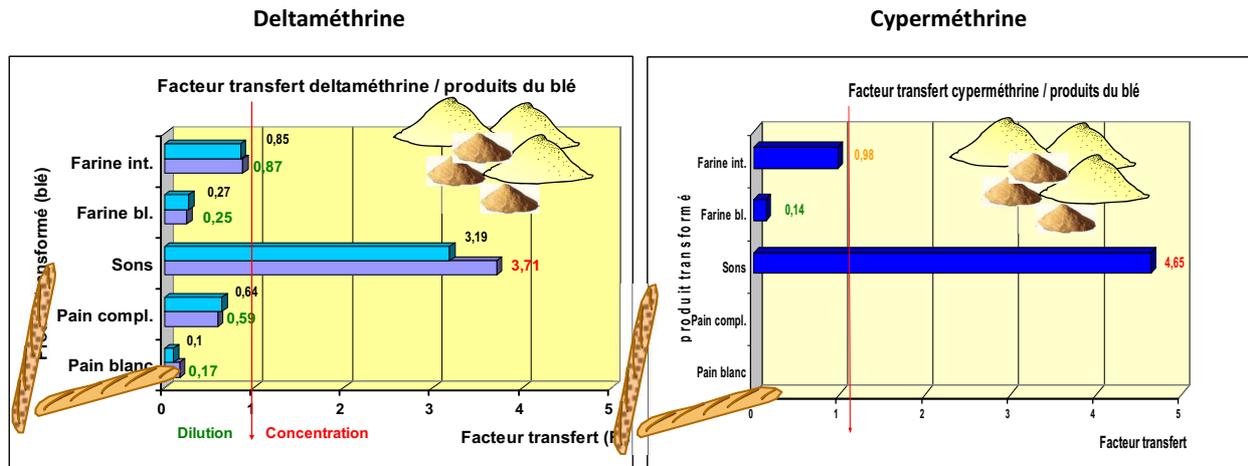
Pain compl. : Pain de farine complète ; **Pain bl.** : Pain de farine blanche uniquement ; **Farine intég.** : farine complète (Far. bl. + Far. brosse + Remoulages + 20 % Sons) ; **Farine bl.** : farine blanche (fine)

Rend^d fractions de mouture : (moulin Brabender Quadrumat senior) : Farine blanche : 74-76 % ; Sons : 18 à 22% ; Remoulages : 4 à 6%

Références :

Fleurat-Lessard et al., 2000. Rapport final d'étude du devenir des organo-phosphorés dans les grains et produits dérivés (IRTAC coord.), 92 p.

4.3 – Détermination des **facteurs de transfert (Ft)** pour les produits transformés du **blé tendre** – b) Cas des pyréthriinoïdes



Cyperméthrine : dernier pyréthriinoïde homologué en 2009 pour le traitement du blé et de l'orge

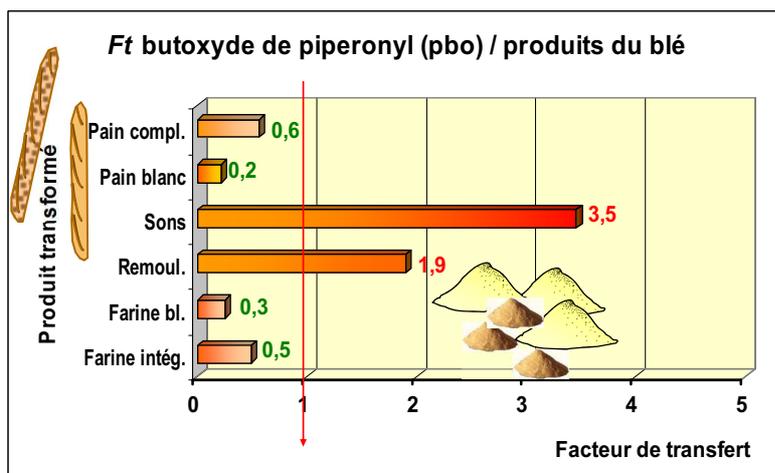
La **deltaméthrine** est retrouvée à des teneurs plus élevées que les OP dans les sons et dans le pain complet. Elle est moins volatile que les OP et elle a tendance à rester fixée dans les couches périphériques de l'enveloppe du grain (le péricarpe ou le son). Les produits transformés qui contiennent tout ou partie du péricarpe du grain sont les plus concentrés.

Le comportement des résidus de **Cyperméthrine** suit la même tendance que les résidus de deltaméthrine, mais les données manquent pour le pain complet

Références :

Cognard, 2010. Cognard, 2010. Deltamethrin residues through the food chain industries. *Proc. 10th IWCSPP*, Estoril juin-juillet 2010, pp. 825-826.

4.4 – Etude du cas particulier du **butoxyde de piperonyl** sur blé tendre = synergiste des pyréthriinoïdes et pyrèthres



Les facteurs de transfert du **butoxyde de piperonyl** pour les différents produits transformés du blé sont au même niveau que ceux des autres substances actives. Mais comme la LMR du pbo est très élevée comparée à celles des pyrèthres ou des pyréthriinoïdes auxquels il est associé, **les résidus de pbo sont fréquemment rencontrés à des doses élevées dans les produits transformés du blé** (y compris dans les produits des céréales de l'agriculture biologique du fait que le pbo est « toléré » en tant que **synergiste des pyrèthres naturelles**).

Le PBO est retrouvé dans le pain complet à une teneur qui peut s'approcher de la teneur du grain d'origine (**valeur supérieure extrême observée pour Ft pain complet : 0,90**)

Références :

Turnbull and Ardley, 1987. Determination of piperonyl butoxide residues on wheat, and derived fraction of bread (rapport Wellcome, Australie).
De Wilde, 1990. Deltamethrin and PBO residues persistence in cereal processed food. *Rapport interne Roussel-Uclaf*, Paris.

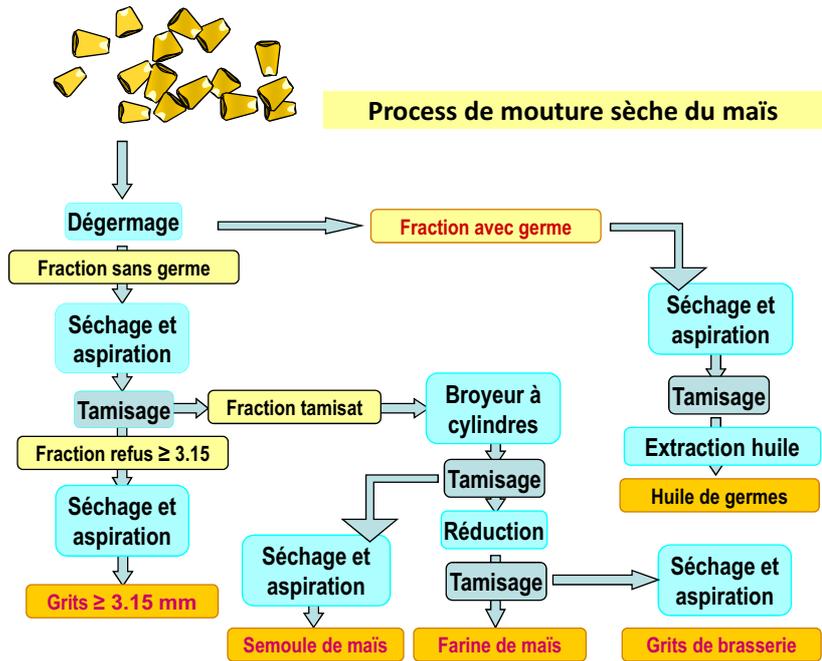
4.5 – Détermination des facteurs de transfert pour les produits du maïs - Etude expérimentale sur la distribution des résidus dans les produits transformés

Fractionnement du maïs :
 Produits de 1^{ère} transformation = mouture sèche du grain humidifié

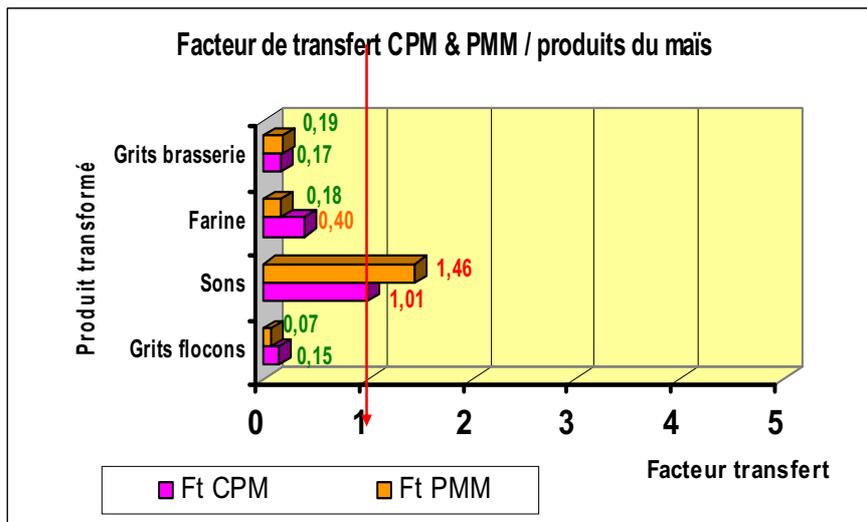
Produits de mouture étudiés :

- Grits ≥ 3.15 mm (12%)
- Grits < 3.15 mm (38%)
- Farine de maïs (5%)
- Son et remoulages (11%)
- Semoule de maïs (20%)
- Germe de maïs (14%)

Réalisation : AGPM (Arvalis Institut du Végétal), Station de recherche expérimentale sur le maïs, Pau-Montardon



4.5_{bis} – Détermination des facteurs de transfert pour les produits du maïs - Cas des organo-phosphorés (uniquement)



Deltaméthrine = pas d'étude sur les facteurs de transfert disponible avec les produits transformés du maïs

Certaines données utilisées dans le calcul du Ft moyen des résidus de PMM sont d'origine américaine (USA, 2003)

Références :
 Fleurat-Lessard et al., 2000. Rapport d'étude du devenir des organo-phosphorés au cours du stockage de différentes céréales (IRTAC coord.), 92 p.

4.6 – Détermination des facteurs de transfert pour les produits transformés du **blé dur**

Produits de fractionnement du blé dur

Produits de 1^{ère} transformation = mouture

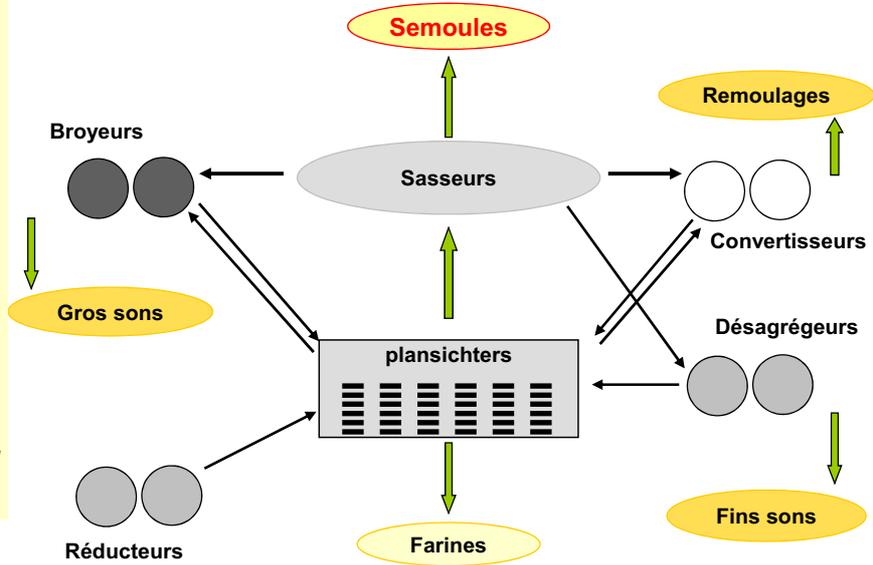
Produits de mouture étudiés

(rendement %) :

- **Semoules** (67.5 à 74.2%)
- **Farines** (7.5 à 9.2%)
- **Remoulages** (2.1 à 5.1)
- **sons** (gros + fins) (15.2 à 18.2)

Les variations de rendement des différentes fractions de mouture sont à associer à : 1/ la structure différente des deux variétés de blé dur étudiées (primadur et ardente) et 2/ des durées de conservation différentes des grains traités avant leur fractionnement (7/8 j ou 127 j)

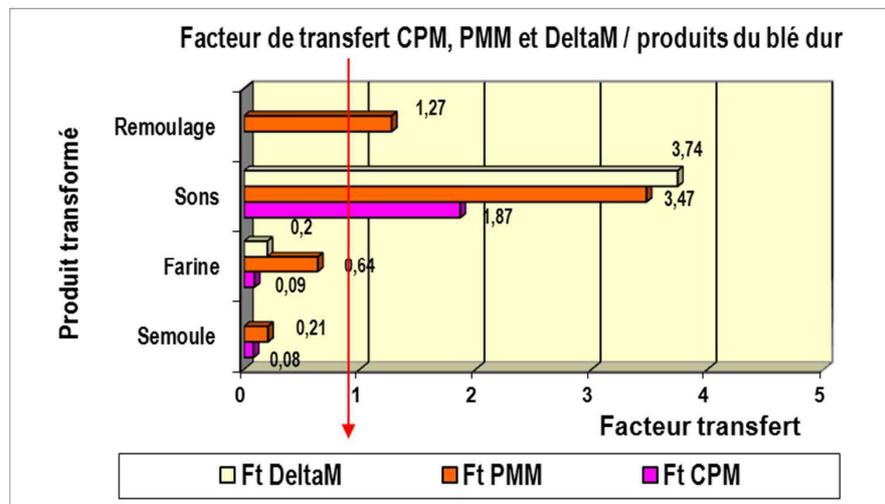
Principe de la mouture du blé dur (Feillet, 2000)



4.6_{bis} – Détermination expérimentale *a priori* des Ft pour les produits transformés du **blé dur** – Cas des **OP** et de la **deltaméthrine***

Résultats obtenus dans le cadre du projet INRA/IRTAC/CFSI « Procédés de transformation et valeur semoulière du blé dur » 2000-2002 – et études INRA / IRTAC/ partenaires privés, 1998-2001 « détermination rapide des résidus de pesticides OP dans les céréales en grain »

Les données avec la deltaméthrine proviennent de l'analyse bibliographique



Références :

- Fleurat-Lessard et al., 2007. Effects of processing on distribution of PMM residues in durum wheat milling fractions. *J Stored Prod. Res* 43: 384-395
- *Cognard, 2010. Cognard, 2010. Deltamethrin residues through the food chain industries. *Proc. 10th IWCSPP*, Estoril juin-juillet 2010, pp. 825-826.

4.7 – Evaluation expérimentale a priori du Ft pour le principal produit transformé de l'orge de brasserie : le malt

Cas de l'orge de brasserie :

Produits de 1^{ère} transformation = malt

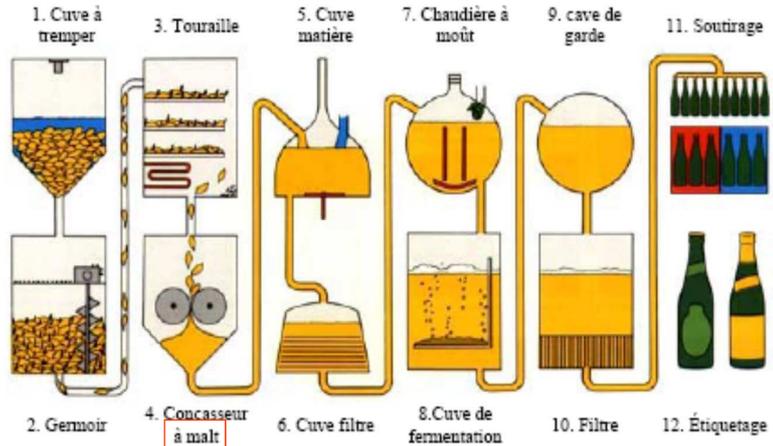
Produit transformé étudié :

- Malt

(provenant d'orge fraîchement traitée avec CPM, PMM et DeltaM)

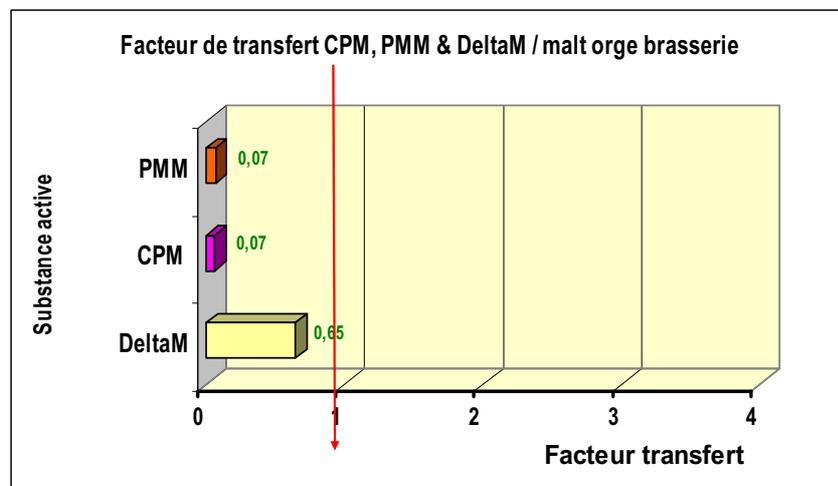
Expérience de maltage en petit pilote effectué par l'IFBM (Vandoeuvre les Nancy)

Processus de maltage et de fabrication de la bière



4.7_{bis} – Facteurs de transfert d'insecticides (DeltaM, CPM et PMM) du grain d'orge au principal produit de transformation (malt)

Seuls les résidus de deltaméthrine sont significativement quantifiables au niveau du malt, après la germination de l'orge. Il n'y a plus de résidus quantifiables (quelle que soit la s.a.), ni dans le moût, ni dans la bière.



Références :

Fleurat-Lessard et al., 2000. Rapport final d'étude du devenir des organo-phosphorés dans les grains et produits dérivés (IRTAC coord.), 92 p.
Cognard, 2010. Deltamethrin residues through the food chain industries. Proc. 10th IWCSPP, Estoril juin-juillet 2010, pp. 825-826.

5.1 – Bilan scientifique et technique des études des facteurs de transfert des résidus du grain aux produits transformés

1. **L'ancienneté de l'application de l'insecticide sur le grain et les conditions de stockage du grain après le traitement** (température et teneur en eau) sont les deux facteurs de variation du facteur de transfert des résidus du grain vers les produits de première et de 2nde transformation.
2. **Les sons concentrent** fortement les résidus avec un **Ft** qui peut varier dans de larges limites : par exemple, de 2 à 7 pour les résidus de CPM dans le blé tendre dans le cas d'un traitement ancien (4 mois de stockage du grain traité avant mouture)
3. **Les organo-phosphorés et le pyréthriinoïde ont un facteur de transfert significativement différent dans la transformation de l'orge en malt**, mais ce **Ft** reste inférieur à 1.
4. Le **synergiste des pyréthrines (pbo)** a un **comportement similaire** à celui des s.a. actuellement en usage en protection des grains stockés
5. **Les aliments à base de céréales et enrichis en sons** devraient faire l'objet d'une surveillance particulière car ils **concentrent les résidus de 3 fois en moyenne** ; cette valeur moyenne recouvrant des écarts importants selon les conditions de conservation des grains avant mouture

5.2 – **Echange d'expertise et mutualisation des savoirs** sur les résidus de pesticides dans les produits des céréales **favorisés par le RMT 'Quasaprove'**

1. La majorité des **données présentées** sont **issues de projets de recherches intégrées** financés, soit sur ressources propres INRA (de l'équipe d'entomophysiologie de l'INRA de Bordeaux), soit sur ressources externes sur projets « ministères » (AQS, par ex.) **en partenariat avec les acteurs de l'ensemble des filières céréales** (le plus souvent avec une coordination assurée par l'IRTAC).
2. Actuellement ces recherches se poursuivent dans le projet intégré soutenu par le CASDAR (MAAP-DGER) « EcoprotectGrain » (*voir présentations de la matinée*)
3. La nécessité d'alimenter la nouvelle **Annexe VI de la Directive Européenne « pesticides »** par les **Facteurs de transfert** des résidus de pesticides des produits agricoles bruts aux produits transformés jusqu'à l'aliment finalement consommé, renforce l'intérêt de cette base de données, validée par des publications sur des **substances actives insecticides de protection des céréales post-récolte** (et dont la **France** est le **premier utilisateur européen**).

5.3 – Poursuite des actions de mutualisation des connaissances au sein du RMT Quasaprove : quelle sera la **suite donnée à ces travaux** ?

Les annexes du nouveau Règlement CE 396/2005

Source Internet : http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/index.cfm

Cette **base de données** sera naturellement **mise à disposition de l'ANSES et de la DGAL** pour servir l'**élaboration de la réglementation européenne en cours de construction**

Annexe I : liste de produits auxquels les LMR s'appliquent (denrées ou cultures)

Annexe II : liste de LMR harmonisées (**définitives**)

← Règlement [178/2006] remplacé par Rég. 600/2010

Annexe III : liste de LMR non harmonisées

(**temporaires ou provisoires** ; ex. : méthoprène, nicotine, phosphine et phosphides) spinosad, pyréthrinés, ...

← Règlements 149/2008 & 839/2008

Annexe IV : liste de **substances sans LMR requise** (ex. extrait d'ail, kieselguhr, essence de girofle, citronnelle, acides gras, ...)

Annexe V : liste des LMR pour les résidus :

- non inscrits en annexe II, III ou IV et
- qui diffèrent de 0,01 mg/kg par défaut

← Règlements à venir (2011 ?)

Annexe VI : facteurs de transfert (dilution, concentration, transformation)

Annexe VII : liste des exceptions générales (sous dérogation) ← Règlement 260/2006

Remerciements : IRTAC, ministère de l'Agriculture et de la Pêche (DGER), INRA et ministère de la Recherche, partenaires des associations, sociétés et entreprises privées ayant soutenu les projets intégrés qui ont fourni la majeure partie des données présentées ...

Merci de votre attention

- Si vous avez des questions ...