



Les pesticides en milieu atmosphérique : Étude en région Centre



2000-2001

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	4
CHAPITRE I : LES PRODUITS PHYTOSANITAIRES ET LEUR PRÉSENCE EN MILIEU ATMOSPHÉRIQUE : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	5
I.A UTILISATION DES PESTICIDES EN RÉGION CENTRE	5
I.A.1 Classification.....	5
I.A.1.a Les familles chimiques.....	5
I.A.1.b L'emploi des pesticides	5
I.A.2 Activités agricoles en région Centre	5
I.A.2.a Description géographique	6
I.A.2.b Description quantitative	8
I.A.3 Produits phytosanitaires utilisés en région Centre	9
I.A.4 Substances actives détectées dans les eaux de pluie en région Centre.....	10
I.B LES EFFETS DES PESTICIDES SUR LA SANTÉ	10
I.B.1 Quelques définitions épidémiologiques.....	10
I.B.2 Pesticides et cancers	11
I.B.3 Pesticides et troubles de la reproduction	11
I.B.4 Pesticides et pathologies neurologiques.....	12
I.C DISPERSION DES PESTICIDES DANS L'ENVIRONNEMENT ET CONTAMINATION DE L'ATMOSPHÈRE.....	12
I.C.1 Les flux dans l'environnement.....	12
I.C.2. Mode de contamination de l'atmosphère.....	14
I.C.3 Présence dans l'air	14
I.D MÉTHODOLOGIES DE PRÉLÈVEMENT ET D'ANALYSE DES PESTICIDES DANS L'AIR AMBIANT.....	15
I.D.1 Les prélèvements	15
I.D.1.a Les supports d'échantillonnage	15
I.D.1.b Les prélèvements à haut débit.....	15
I.D.1.c Les prélèvements à bas débit.....	16
I.D.1.d Les prélèvements à moyen débit.....	16
I.D.2 Extraction	17
I.D.3 Analyse.....	17
CHAPITRE 2 : LA MESURE DES PESTICIDES DANS L'AIR, EN RÉGION CENTRE.....	19
II.A SÉLECTION DES PESTICIDES À RECHERCHER	19
II.A.1 Critères de choix	19
II.A.2 Liste des substances à rechercher dans les prélèvements	19
II.B MÉTHODOLOGIE DE PRÉLÈVEMENT	21
II.B.1 Choix des modes de prélèvements	21
II.B.2 Tests individuels de colmatage.....	22
II.B.3 Préparation, installation, transport et stockage des échantillons.....	23
II.B.3.a Conditionnement des supports	23
II.B.3.b Transport et stockage	23
II.C PROTOCOLE ANALYTIQUE.....	24
II.C.1 Liste des pesticides analysés.....	24
II.C.2 Méthodes d'extraction	25
II.C.3 Quantification des composés	26
II.D CAMPAGNE DE PRÉLÈVEMENT	26
II.D.1 La mise en parallèle de l'ensemble des échantillonneurs.....	26
II.D.2 Campagne de prélèvement effectuée au printemps 2001.....	27
CHAPITRE 3 : RÉSULTATS, INTERPRÉTATIONS ET PERSPECTIVES	29
III.A. L'ÉTUDE COMPARATIVE	29
III.A.1 Caractérisation et interférences	29
III.A.2 Les prélèvements journaliers	30
III.A.3 Les échantillonneurs hebdomadaires	32
III.A.4 Comparaison de l'ensemble des modes de prélèvement	33
III.B LA CAMPAGNE DE PRÉLÈVEMENT AU PRINTEMPS 2001	34
III.B.1 Oysonville	34
III.B.2 Chambord	36
III.B.3 Saint-Jean-de-Braye	36

<i>III.B.4 Joué-Lès-Tours</i>	37
III.C PERSPECTIVES	38
<i>III.C.1 Eliminer les problèmes analytiques</i>	38
<i>III.C.2 Améliorer la méthodologie de prélèvement</i>	39
<i>III.C.3 Etendre les collaborations</i>	40
CONCLUSION	42
BIBLIOGRAPHIE	43
ANNEXES	46
ANNEXE 1 : LA RÉGION CENTRE	47
ANNEXE 2 : QUANTITÉ DE MATIÈRES ACTIVES UTILISÉES EN RÉGION CENTRE	48
ANNEXE 3 LES CONSTANTES D'ÉCHANGE (SOL, EAU, AIR)	54
ANNEXE 4 : LES MODÈLES D'IMPACT	55
ANNEXE 5 : DÉROULEMENT TECHNIQUE DE LA CAMPAGNE PRINTEMPS 2001	56
Résumé	57

Introduction

L'usage des insecticides, herbicides, fongicides, ... regroupés sous le nom de pesticides, a permis d'améliorer les rendements et la diversité des cultures afin de satisfaire la demande nutritionnelle liée à l'accroissement de la population. Cependant, cette utilisation a également provoqué des effets indirects et néfastes sur l'environnement. Ainsi des études ont montré la présence de résidus de pesticides dans les aliments [1], et la contamination des eaux souterraines et superficielles [2]. Parallèlement, le caractère plus ou moins toxique et/ou cancérigène de ces produits a été mis en évidence [3]. Ainsi, l'emploi du DDT a été prohibé dans la plupart des pays depuis plus d'une vingtaine d'années, en raison d'une pollution diffuse de la chaîne alimentaire. Paradoxalement, ce produit aurait sauvé 25 millions de vies humaines entre 1945 et 1972 selon l'OMS [4]. Cet exemple justifie l'intérêt des différentes études concernant à la fois les apports et les impacts des pesticides sur les différents milieux et espèces.

Les scientifiques ne se sont intéressés que récemment à la présence des produits phytosanitaires dans l'air. En effet, pendant leur épandage, des émissions de pesticides se produisent dans l'atmosphère et une partie importante n'atteint pas les cultures. Suivant les conditions météorologiques et les modes d'applications, de 25 % à 75 % des produits phytosanitaires ne se déposent pas sur les aires traitées, ce taux pouvant même atteindre 90 % sur des sols humides [5]. Les pesticides peuvent donc s'introduire dans l'atmosphère directement lors de l'application mais aussi après leur dépôt en se volatilisant ou encore en s'y diffusant par les phénomènes d'érosion [6]. Les concentrations déterminées alors dans l'atmosphère sont de l'ordre de 0,1 à quelques dizaines de nanogrammes par mètre cube d'air par pesticide. De plus, il a été montré que cette forme de pollution n'est pas localisée aux régions agricoles, car les conditions atmosphériques (vents, différence de température et de pression) vont entraîner sa diffusion possible, notamment en milieu urbain [6, 7, 8]. Cette diffusion peut se produire à une plus grande échelle et sur de grandes distances. La présence de pesticides organochlorés dans les précipitations en Antarctique a été révélée par une étude de Bidleman en 1993 [9].

Ayant conscience de ce problème le GREPPES¹, Lig'Air² et la région Centre, à fort potentiel agricole, ont pris l'initiative d'effectuer une étude de faisabilité visant la quantification de ces polluants sur la région. L'étude est financée par la DRAF³ et Lig'Air. Le maître d'ouvrage est la FREDEC⁴. L'initiative s'est traduite par un travail bibliographique concernant les pesticides, leur utilisation en région Centre et la recherche de méthodologies de prélèvement et d'analyse des pesticides dans l'air ambiant. Ces différentes techniques de prélèvement ont été expérimentées, afin de mettre en place une campagne de prélèvement sur la région Centre. Cette phase expérimentale a débouché sur différents résultats relatifs à la comparaison de différents modes de prélèvement et à une estimation de la contamination de l'atmosphère par les produits phytosanitaires en plusieurs points de la région.

¹ Groupe Régional pour l'Etude de la Pollution par les Produits Phytosanitaires des Eaux et des Sols en région Centre

² Réseau de surveillance de la qualité de l'air sur la région Centre

³ Direction Régionale de l'Agriculture et de la Forêt

⁴ Fédération Régionale de Défense contre les Ennemis des Cultures

Chapitre I : Les produits phytosanitaires et leur présence en milieu atmosphérique : étude bibliographique

I.A Utilisation des pesticides en région Centre

I.A.1 Classification

I.A.1.a Les familles chimiques

D'un point de vue chimique, les pesticides sont issus de différentes familles. Au sein d'une même famille, on retrouve, pour les différents composés, des groupes fonctionnels identiques, des similitudes de structure....On peut citer comme exemple de familles, les acides phénoxyalcanoïques (2.4 D, MCPA, MCPP...), les phénylurées (isoproturon...), les triazines (atrazine, simazine...), les organophosphorés (malathion, parathion-méthyl...), les carbamates (carbofuran, carbendazime...), les pyrethriinoïdes (deltamethrine...) ou encore les triazoles (hexaconazole...). Les organochlorés (DDT, lindane..) très utilisés auparavant sont en très forte régression, en raison de nombreuses interdictions. En France, seuls le diénochlorure et l'endosulfan sont encore autorisés. La majorité de ces produits ont été développés tout au long du XX^{ème} siècle, principalement à partir des années cinquante (isoproturon, atrazine...) [10].

I.A.1.b L'emploi des pesticides

Une classification beaucoup plus simple est de répertorier les pesticides en fonction des espèces qu'ils sont censés éliminer. On distingue ainsi :

- Les herbicides destinés à la destruction des "mauvaises herbes", c'est-à-dire des plantes indésirables dans une culture, pour des raisons de ressource en eau ou en éléments nutritifs ou encore pour des besoins d'espace et de lumière.
- Les insecticides, utilisés pour la lutte contre les insectes en général, et les produits assimilés :
 - Les acaricides contre les acariens
 - Les molluscides contre les limaces
 - Les némantocides contre les nématodes
- Les fongicides employés pour lutter contre les maladies des plantes provoquées par les champignons, les bactéries et les virus
- Les corvicides utilisés pour lutter contre les oiseaux nuisibles
- Les rotenticides destinés à l'élimination des taupes et des rongeurs
- Les substances de croissance

Les trois groupes de produits phytosanitaires les plus importants sont les herbicides, les insecticides et les fongicides.

I.A.2 Activités agricoles en région Centre

La région Centre est une des régions les plus importantes en superficie (39 151 km²). Elle est composée de six départements : l'Eure-et-Loir, l'Indre-et-Loire, le Loir-et-Cher, le Cher, l'Indre et le Loiret. La région est relativement peu peuplée puisque aucun des départements n'atteint la moyenne nationale qui est de l'ordre de 100 habitants au km². Une carte présentant

les départements, les principales villes, la Loire et les différentes rivières de la région est disponible en Annexe I.

I.A.2.a Description géographique

Une importante partie de l'espace régional est destinée aux activités agricoles, comme le montre le tableau I.A.2.a. **Le rapport Surface Agricole Utile (SAU) et superficie est bien supérieur à la moyenne nationale.**

	Cher	Eure-et-Loir	Indre	Indre-et-Loire	Loir-et-Cher	Loiret	Région Centre	France
Superficie en km ²	7 235	5 880	6 971	6 127	6 343	6 775	39 151	549 000
Surface Agricole Utile en km ²	4 704	4 590,8	4 610	3 556,2	3 224	3 885	24 570	299 962
% SAU/Superficie	65	65,8	66	58	50,8	57,3	62,75	55

Tableau I.A.2.a : Répartition de la SAU suivant les départements

Au niveau de la nature des activités agricoles, on distingue trois activités principales : les grandes cultures céréalières, l'élevage (bovins en majorité) et les cultures spéciales (vignes, arboriculture, cultures légumières). La répartition géographique de ces activités est présentée par la carte I.A.2.

alentours de Montargis et à l'ouest par la Gâtine tourangelle. Ainsi, une partie importante de la région au nord de la Loire est constituée de grandes cultures. Les deux rives de la Loire portent de riches cultures légumières, fruitières, viticoles et pépinières. La vigne est aussi présente dans le domaine Sancerrois. Au sud de Châteauroux et au sud-est de la région, un pays d'élevage, à forte dominance bovine s'étend (Boischaud du Sud, vallée de Germiny). Le nord du département de l'Indre, le centre du Cher et le sud de l'Indre-et-Loire, se consacrent aux cultures céréalières en notant, toutefois, la présence de vignes dans ces régions. S'ajoutent à cette description, la Sologne, pays de Forêts et de marécages, partiellement mise en valeur et la vaste forêt d'Orléans.

I.A.2.b Description quantitative

Cette répartition est complétée par le tableau I.A.2.b, montrant la prédominance au niveau de la superficie des cultures céréalières, dont le pourcentage par rapport à la SAU est de 49 % sur la région alors qu'il n'est que de 29 % au niveau national (source FREDEC).

			Superficie en ha	% par rapport à la SAU
Surface Agricole Utile (S A U)			2 457 001	100
Terres arables			2 100 437	85,5
Cultures permanentes			356 564	14,5
Terres arables			2 100 437	85,5
Cultures principales			Superficie en ha	% par rapport aux Terres arables
Céréales			1 202 750	57
Céréales prédominants			ha	%
Blé tendre			763 850	63,5
Orge et escourgeon			206 400	17,2
Maïs			149 750	12,5
Oléagineux			340 770	16,2
Oléagineux prédominants			ha	%
Colza			173 100	50,8
Tournesol			164 200	48,2
Betteraves industrielles			28 315	1,35
Légumes frais et sec			19 223	1
Protéagineux			89 490	4
Fourrages			38 750	1,8
Prairies artificielles et temporaires			145 300	6,9
Jardins familiaux			15 230	0,7
Jachères			203 612	9,6

Cultures permanentes			356 564	14,5
Cultures principales	Superficie en ha	% par rapport aux cultures permanentes		
Cultures fruitières	6 624	1,8	6 624	0,2
Vignes	23 535	6,6	23 535	1
Pépinières	1 238	0,3	1 238	0,05
Surfaces toujours en herbe	324 100	91	324 100	13,2

Tableau I.A.2.b : Répartition des cultures par rapport à la SAU

I.A.3 Produits phytosanitaires utilisés en région Centre

Ces différentes activités agricoles s'accompagnent de l'emploi de produits phytosanitaires, permettant la valorisation des rendements. Une enquête menée par la FREDEC en 1996-1997 a permis de caractériser et de quantifier les substances actives épandues sur la région Centre. On dénombre 163 pesticides utilisés, représentant 4 346 463 kg de matières actives. Si on y ajoute les éléments minéraux (soufre et cuivre) sous forme micronisée ou triturée, qui sont généralement à action fongicide, **la quantité de produits utilisés est de 5 382 830 kg**, soit 5,5 % de la consommation nationale pour l'année 1996. Cependant, la répartition suivant les types de pesticides utilisés diffère du niveau national. La répartition régionale est la suivante :

- 60 herbicides représentant 2 616 700 kg
- 48 fongicides représentant 2 234 068 kg
- 45 insecticides représentant 330 618 kg
- 10 substances de croissance représentant 201 452 kg

L'utilisation des herbicides prédominent sur la région, alors que les fongicides sont plus utilisés au niveau national. Ce constat est encore plus clair, si l'on compare en pourcentage les quantités utilisées sur l'année 1996 en France et en région Centre (tableau I.A.3).

Types de pesticides utilisés	national	régional
Fongicide (%)	50	41,5
Herbicide (%)	36	48,6
Insecticide (%)	6	6,15
Divers (%)	8	3,75

Tableau I.A.3 : Comparaison des consommations nationale et régionale

Cette différence peut être expliquée en rappelant la prédominance des cultures céréalières sur la région, grandes consommatrices d'herbicides alors que les fongicides sont plus utilisés en régions viticole et arboricole.

Nous présentons dans l'annexe 2, le recensement des 166 produits utilisés, ainsi que les différentes propriétés physiques, chimiques et toxicologiques des substances.

I.A.4 Substances actives détectées dans les eaux de pluie en région Centre

Pour les produits phytosanitaires, un suivi régulier de la qualité des eaux superficielles et souterraines des sols existe en région Centre. Il est effectué sous l'égide du GREPPES. Une première approche visant la caractérisation des pesticides dans l'air en région Centre a consisté à étudier la contamination des eaux de pluie par les substances actives sur trois sites de la région Centre. L'action menée, pour l'étude des eaux de pluie, sous l'égide du GREPPES a été la suivante [11].

Trois lycées agricoles des départements situés au nord de la région ont été équipés en capteurs d'eaux de pluie. Des campagnes de mesures se sont déroulées de novembre 1997 à mars 2000.

Les analyses de 69 prélèvements montrent que seulement douze se sont révélés « non-contaminés », le seuil de détection étant de 0,02 à 0,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ selon les substances. Une concentration totale en substance active de 0,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ est mesurée dans un tiers des échantillons. La plus forte concentration totale dans un prélèvement dépasse les 9 $\mu\text{g.L}^{-1}$, conséquence de la présence de 9 molécules distinctes.

Vingt-neuf molécules ont été détectées au moins une fois dans les prélèvements. L'atrazine, le pendiméthaline, l'acétonifène, le tébutame, le chlortoluron et l'isoproturon sont retrouvés dans plus de 20 % des échantillons.

La présence des produits phytosanitaires dans les précipitations et les périodes d'épandages semblent corrélées.

En effectuant des analyses chroniques, il apparaît qu'une seule pluie ne lessiverait pas toutes les molécules susceptibles de se trouver dans l'air.

De plus, une relation entre constante d'Henry et détection dans les eaux de pluie ne semble pas évidente et de nombreux facteurs doivent être pris en compte (quantité utilisée, conditions météorologiques, dégradation atmosphérique...).

I.B Les effets des pesticides sur la santé

Une étude de l'Observatoire Régional de Santé de Bretagne concerne l'état actuel des connaissances sur les effets chroniques des pesticides [12]. En effet, les données concernant les effets chroniques des produits phytosanitaires sont rares (les travaux du Docteur Viel sur les liens entre pesticides et cancers sont à signaler). Les études émettent, pour le moment, des hypothèses et d'éventuels liens.

Quelques définitions épidémiologiques seront données afin de s'intéresser aux relations entre pesticides et cancers, pesticides et troubles de la reproduction, pesticides et pathologies neurologiques.

I.B.1 Quelques définitions épidémiologiques.

Afin d'identifier les problèmes de santé, les épidémiologistes procèdent à une comparaison des risques entre les sujets exposés et non-exposés aux facteurs susceptibles d'entraîner ces problèmes de santé. Le risque correspond à la probabilité de survenue d'un événement (décès ou maladie) à un moment donné.

Les études peuvent consister en un suivi de la population sur une longue période en recherchant les événements survenus. Ce sont les études de cohorte, elles sont généralement prospectives dans le passé pour des raisons pratiques.

Les enquêtes de cas-témoins s'intéressent à un groupe atteint de la maladie étudiée (les cas) et à un groupe indemne de cette maladie (les témoins). Les différences entre les deux groupes sont recherchées dans le passé. Il existe deux types d'incertitudes dans ces études : le biais de sélection et le biais de mesure.

I.B.2 Pesticides et cancers

Une différence de mortalité par cancer entre les agriculteurs et les autres catégories professionnels a été constatée pour un certain nombre de localisations tumorales.

Pour les populations professionnellement exposées, différentes hypothèses sont élaborées entre :

- pesticides et lymphome malin non hodgkiniens¹
- pesticides et leucémie²

Les études auprès des enfants dont les parents sont professionnellement exposés révèlent une éventuelle association entre l'exposition professionnelle des parents et la survenue de tumeurs cérébrales chez l'enfant. Cette association ne se retrouve pas lorsque l'exposition a lieu pendant l'enfance.

Pour les leucémies, l'association est évoquée lors de la période de grossesse et d'enfance avec des risques plus importants lorsque l'exposition concerne la mère.

En ce qui concerne la population en général, l'utilisation de pesticides à domicile et les cancers de l'enfant sembleraient associés (notamment pour les tumeurs cérébrales). Cependant, les études sont limitées et doivent être approfondies pour lever toute méconnaissance sur les liens entre pesticides et cancers. Des contradictions subsistent entre les différents résultats. Ce type d'étude s'oppose à de nombreux problèmes méthodologiques (types de produits utilisés différents suivant les études...). La problématique la plus importante est celle des cancers de l'enfant, les études ne permettent pas pour le moment d'éliminer un risque potentiel.

I.B.3 Pesticides et troubles de la reproduction

Les effets des pesticides sur la reproduction semblent mal connus. Une possibilité d'interférence avec les hormones, les facteurs de croissance ou les neurotransmetteurs est évoquée. Dans les études concernant les populations professionnellement exposées, les effets étudiés sont : la mort fœtale, l'infertilité masculine et féminine, la prématurité et l'hypotrophie³ et la malformation congénitale. Deux mécanismes sont possibles. Une exposition avant la conception entraînerait des avortements spontanés et des malformations

¹ Tumeurs malignes développées aux dépens du tissu lymphoïde. On distingue la maladie de Hodgkin et les autres lymphomes dits non hodgkiniens

² Maladie maligne aiguë ou chronique caractérisée par la prolifération de la moelle osseuse (leucose) et éventuellement dans les autres organes lymphoïdes de globules blancs ou de leurs précurseurs, qui peuvent se répandre dans le sang

³ retard de la croissance chez le nouveau-né ou le nourrisson

congénitales dues à la mutation des cellules germinales¹. Si l'exposition a lieu après la conception, l'exposition de la mère, la plus importante, entraînerait des avortements spontanés et des effets tératogènes². Une exposition paternelle provoquerait aussi une contamination indirecte du fœtus lors des rapports sexuels.

D'autre part, il est démontré que l'infertilité masculine est provoquée par l'exposition au dibromochloropropane (némantocide).

La synergie des pesticides semblerait accroître les effets néfastes sur la reproduction.

Pour la population, en général, des études évoquent une corrélation entre retard de croissance intra-utérin et contamination de l'eau de boisson par les pesticides (notamment l'atrazine).

Les études doivent être multipliées et approfondies, des efforts sont à porter sur les mécanismes d'action (toxicologie) et sur les manifestations cliniques (épidémiologie).

I.B.4 Pesticides et pathologies neurologiques

Les organophosphates pourraient avoir des effets neuro-psychiques.

Les produits phytosanitaires entraîneraient lors d'expositions de longue durée des troubles psychologiques, en particulier des syndromes dépressifs. La survenue de suicides dans une cohorte d'agriculteurs serait liée à l'utilisation des produits phytosanitaires. Cependant, de nombreux « risques interférents » existent.

Un lien entre maladie de Parkinson et herbicides est souvent évoqué. Les études de cohorte semblent les mettre en évidence mais les enquêtes des cas-témoins sont discordantes.

Des hypothèses sont élaborées à partir des études épidémiologiques suivant le type d'exposition (professionnelle, générale). Ces études ne permettent pas, pour le moment, de conclure avec certitude sur les effets chroniques des produits phytosanitaires.

I.C Dispersion des pesticides dans l'environnement et contamination de l'atmosphère

I.C.1 Les flux dans l'environnement

L'utilisation actuelle des pesticides entraîne leur dispersion à partir des traitements. La figure I.C.1 schématise les flux possibles des produits phytosanitaires dans l'environnement. Les différents milieux pouvant être touchés après un traitement sont représentés. La fabrication, le transport et le stockage des pesticides ne sont pas considérés, même si ils ne doivent pas être sans effet sur l'environnement. Nous avons essayé de faire figurer les différentes variables « locales » qui influencent la dispersion lors des traitements et les constantes d'échange qui semblent les gouverner. Nous avons considéré l'épandage d'une bouillie, c'est-à-dire d'un mélange généralement dans l'eau, d'un produit phytosanitaire

¹ cellules de l'embryon, éventuellement de l'adulte animal ou végétal, dont la différenciation aboutit à la reproduction des cellules reproductrices

² Qui produit des malformations chez l'embryon

destiné à être appliqué par pulvérisation, arrosage ou trempage. Une bouillie peut contenir plusieurs produits et des adjuvants. On entend par adjuvant, une préparation dépourvue d'activité biologique satisfaisante dans la pratique mais capable de modifier les propriétés physiques, chimiques ou biologiques de produits phytopharmaceutiques, lorsqu'elle est ajoutée en un mélange extemporané au moment de la préparation de la bouillie. Ces préparations peuvent donc modifier les effets des substances actives (efficacité, phytotoxicité, dispersion, temps de dégradation, période d'activité...).

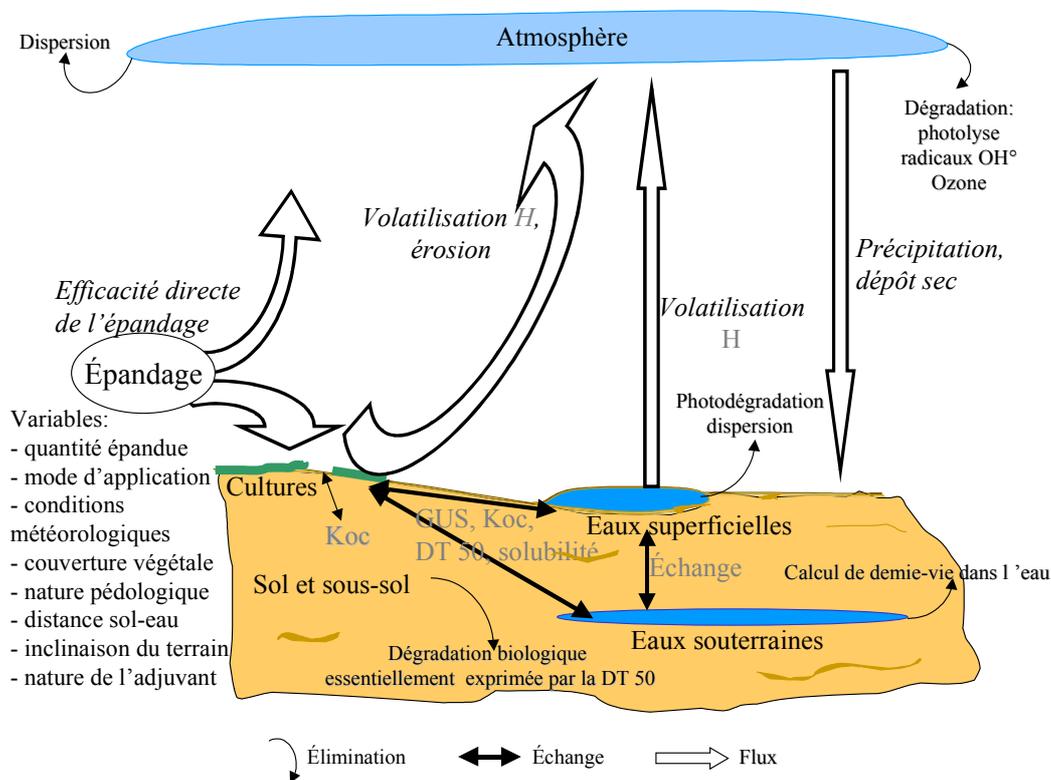


Figure I.C.1 : Dispersion des pesticides dans l'environnement

Dès l'épandage, une dérive est possible vers l'atmosphère. Cette dérive est influencée par les conditions météorologiques (vent...) et les modes d'application.

Ensuite, la diffusion dans l'environnement des produits phytosanitaires ayant atteint la « zone ciblée » va dépendre des caractéristiques de cette zone (couverture végétale, nature pédologique, inclinaison du terrain, distance sol-eau), des conditions météorologiques (humidité...) et du type d'application. **Cette diffusion des produits est possible vers les trois « compartiments »**

- l'atmosphère
- les eaux souterraines et superficielles
- le sol et le sous-sol

Les produits seront transformés et dégradés dans les compartiments suivant différents processus (photolyse, dégradation biologique...). Les constantes physiques (Koc, H ...) qui gouvernent les échanges entre les différents milieux sont expliquées dans l'annexe 3. Ces constantes rentrent dans l'élaboration des premiers modèles d'impact des pesticides sur l'environnement. Ces modèles sont décrits en annexe 4.

I.C.2. Mode de contamination de l'atmosphère

La présence de pesticides dans l'air, provient de la volatilisation des produits, de l'érosion du sol et d'une dérive lors de l'épandage [6,13]. Il n'existe aucune réglementation sur la présence des pesticides dans l'air, dans les eaux de pluie ou dans les brouillards.

Lors de l'épandage, les émissions spontanées vers l'atmosphère, appelées dérives sont estimées de 1 à 30 % en utilisant des rampes de pulvérisateur. Les traitements par avion, très rares en France, n'atteignent qu'à 50 % la cible. Les jets portés utilisés en arboriculture possèdent aussi une faible efficacité [14]. La dérive du produit phytosanitaire dépend de nombreux facteurs comme les conditions météorologiques (vent, température, humidité...) et la taille des gouttelettes répandues. Un compromis entre la pulvérisation de gouttelettes de petites tailles, permettant un traitement uniforme de la passerelle, et des gouttes de diamètre moyen ne restant pas en suspension dans l'air, doit être trouvé. Il semble important d'éviter l'émission de gouttes de taille inférieure à 100 µm. Le tableau I.C.3 présente le temps de chute en fonction du diamètre des gouttes [15].

Diamètre des gouttelettes en µm	Temps de chute
20	4 minutes
100	11 secondes
240	5 secondes
400	2 secondes

Tableau I.C.3. : temps de chute en fonction de la dimension des gouttelettes (distance 25 cm)

Les gouttelettes une fois dans l'atmosphère peuvent être adsorbées sur les aérosols ou être entraînées par le vent jusqu'à une zone de dépôt ou se volatiliser (passer de l'état liquide à l'état gazeux).

Des émissions importantes se produisent aussi, après l'épandage, à partir du sol ou des végétaux. C'est le phénomène de volatilisation dont les pertes après traitements peuvent atteindre 80 à 90 % selon Taylor et Spencer [14]. Les volatilisations les plus importantes se déroulent durant environ 4 heures après l'épandage et les premières heures suivant des précipitations [16]. Ce phénomène peut être plus ou moins apprécié par la constante d'Henry. Une fois encore de nombreux paramètres peuvent influencer ces émissions comme le recouvrement végétal, la nature pédologique du terrain, l'humidité... L'incorporation des produits phytosanitaires au sol réduit beaucoup la volatilisation. L'enfouissement de la trifluraline est même fortement conseillée. Cependant, un produit dont la durée de vie au champ (DT 50) est élevée et la constante de Henry faible peut passer dans l'atmosphère plusieurs jours après l'épandage [5]. Un autre phénomène est la co-volatilisation. Les molécules sont transférées vers l'atmosphère avec la vapeur d'eau lors de l'évaporation. Une partie des produits est aussi entraînée vers l'atmosphère par l'érosion.

I.C.3 Présence dans l'air

Les produits phytosanitaires, une fois dans l'atmosphère peuvent être transportés par les masses d'air à plus ou moins grande distance suivant la stabilité des produits et les hauteurs des couches limite et d'inversion. Des études ont montré la présence de nombreux organochlorés comme le DDT, le chlordan, l'heptachlore..., qui sont considérés comme très stables, en Arctique [16]. Bidleman en 1993 a montré la contamination des précipitations en Antarctique par cette même famille de composés [9]. **L'émission et la diffusion des pesticides**

dans l'atmosphère aboutissent à des concentrations de l'ordre de plusieurs nanogrammes par mètre cube. Ce constat apparaît autant en milieu rural qu'en milieu urbain [6, 7, 10, 13, 18]. Il faut noter que, mis à part quelques composés (le lindane, la trifluraline...), peu de données sont disponibles sur la dégradation des pesticides dans l'atmosphère par photolyse, par dégradation radicalaire ou par réaction avec l'ozone [19]. Des études se développent actuellement à l'Ecole Nationale de la Santé Publique de Rennes pour accroître les connaissances sur ce sujet.

Nous venons de décrire les voies de contamination de l'atmosphère par les produits phytosanitaires. Les autres voies de contamination sont l'eau, les aliments et le contact (manipulation des produits pour les professionnels). La prise en compte de toutes les possibilités de contamination sont à caractériser. Or, l'estimation des impacts de l'utilisation des pesticides sur la pollution atmosphérique est pratiquement inconnue par rapport au milieu aquatique. La quantification de ces produits dans l'atmosphère doit être réalisée. Par la suite, une seconde phase de cette importante démarche visera à rassembler l'impact de toutes les voies de contamination et d'estimer l'exposition globale potentielle des différentes populations. L'effet environnemental sera alors évalué en considérant à la fois l'exposition et la toxicité.

I.D Méthodologies de prélèvement et d'analyse des pesticides dans l'air ambiant.

I.D.1 Les prélèvements

I.D.1.a Les supports d'échantillonnage

Le système utilisé pour collecter les pesticides dans l'atmosphère se compose d'un filtre et de plusieurs adsorbants. Les filtres sont destinés à recueillir la phase particulaire. Ils doivent être résistants mécaniquement et chimiquement (présence de solvant organique lors de l'extraction). Leur matière doit posséder une inertie importante. **Les filtres utilisés sont généralement en fibre de quartz ou de verre.** Les caractéristiques du quartz sont la pureté et la résistance, mais cette matière est onéreuse.

Les adsorbants piègent la phase gazeuse. Ils peuvent être de plusieurs types : résines et mousses en polyuréthane (PUF). Le gel de silice a aussi été utilisé. Parmi les résines, des études ont été réalisées avec Tenax, Florisil, Chromosorb, XAD-2 et XAD-4. **Il semblerait que les PUF et les XAD-2 soient les adsorbants les plus adaptés aux prélèvements de pesticides dans l'air** [20]. Néanmoins, les résines Tenax permettent l'utilisation d'une unité de thermodesorption couplée à une GC-MS¹ (pour les produits analysables par cette filière).

I.D.1.b Les prélèvements à haut débit

Les deux paramètres déterminant la quantité de matière prélevée sont le débit de l'échantillonneur et la durée de prélèvement. Dans la majorité des études, les prélèvements sont effectués à des débits supérieurs à 10 m³.h⁻¹. Les préleveurs sont souvent fabriqués ou adaptés au sein des laboratoires et les dimensions des supports utilisés sont variables [6, 7, 8]. Cependant, **il existe une méthode américaine (EPA TO-4) relative au prélèvement à haut volume et à l'analyse des pesticides dans l'air.** Cette méthode permet de fixer le type d'échantillonneur, le débit utilisé (environ 15 m³.h⁻¹) et les dimensions des supports, pour

¹ Chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse

lesquels, elle préconise l'emploi de PUF (6 cm x 7,6 cm) et des filtres en quartz de 102 mm de diamètre [21]. La durée de prélèvement est inférieure ou égale à 24 heures. L'utilisation d'un autre échantillonneur DA 80 permet des débits de l'ordre de $40 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, pour des durées de prélèvement de 8 heures [20].

I.D.1.c Les prélèvements à bas débit

Les prélèvements à bas débit de l'ordre de quelques litres par minute ont été surtout développés dans le cadre d'étude concernant l'air intérieur. **La méthode EPA TO 10 est relative au prélèvement à bas volume et à l'analyse des pesticides dans l'air.** Les pompes utilisées doivent fournir un débit fixe compris entre 1 et 5 litres par minute avec une tolérance de plus ou moins 5 %. Les supports préconisés sont des filtres en quartz de 32 mm de diamètre et des PUF (22 mm et 7,6 cm). Les supports utilisés peuvent aussi être des cartouches de type « sandwich » PUF/Résine [22]. Deux autres normes américaines NIOSH 5600 et 5602 concernent le prélèvement de pesticides. Elles préconisent l'emploi de filtre en quartz de 11 mm de diamètre et d'adsorbant à des débits de 0,2 à 1 litre par minute. La cartouche adsorbante est une cartouche sandwich XAD-2/PUF [23, 24] (figure I.D.1.c).

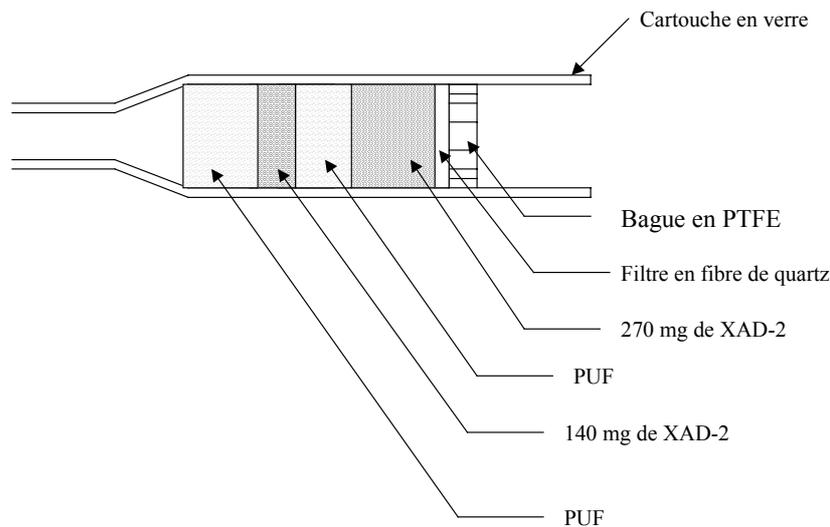


Figure I.D.1.c : Cartouche QFF/XAD-2/PUF/XAD-2/PUF

I.D.1.d Les prélèvements à moyen débit

Une dernière possibilité existe, elle a été utilisée lors de quelques études et est développée actuellement par l'INERIS [20]. **Il s'agit de travailler à un débit moyen ($1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) avec des préleveurs munis d'une cartouche adsorbante (PUF).** Elle semble présenter des conditions d'utilisation confortables (logistique, conditionnement des échantillons...). Ce type de préleveur est polyvalent. Il demande l'emploi de filtres en quartz de 47 mm de diamètre et de mousse en polyuréthane de 25 x 75 mm. Aucune norme relative à un travail concernant les pesticides à ce débit n'a été trouvée lors de l'étude bibliographique.

I.D.2 Extraction

Une fois les prélèvements effectués, les composés piégés doivent être extraits. Plusieurs procédures d'extraction existent.

K Haraguchi et al disposent **les échantillons (XAD-2 + QFF) dans un bain à ultrasons** pendant 30 minutes avec 100 mL de dichlorométhane, ils répètent l'opération deux fois. Les rendements d'extraction varient de 65 % à 180 % [6, 25].

Il est à noter aussi que Cheuvreuil et al utilisent une agitation mécanique. L'extraction est réalisée avec un solvant (85 % hexane et 15 % dichlorométhane). L'opération d'une durée de trente minutes est répétée trois fois. Les rendements d'extraction sont de l'ordre de 95 %, sauf pour le déséthylatrazine et déséthylsimazine [7].

Les méthodes EPA préconisent une extraction au Soxhlet pendant 24 heures avec un mélange hexane/diéthyléther. L'utilisation du Soxhlet demande des quantités de solvant importantes et l'opération dure assez longtemps. Le mélange de solvant polaire et apolaire permet une extraction plus efficace. Il semble qu'un mélange hexane/dichlorométhane serait spécifique aux organophosphorés, triazines et carbamates [8]. L'INERIS propose d'utiliser aussi une extraction au Soxhlet avec uniquement du dichlorométhane [20]. C'est l'emploi du Soxhlet qui est la plus fréquente dans les travaux des laboratoires d'analyse.

Foreman et al semblent avoir mis au point une méthode visant à remplacer le Soxhlet. Ils travaillent avec un extracteur ASE de Dionex. Cette technique demanderait beaucoup moins de temps et de solvant [26]. La méthode a été testée sur 47 composés dont l'alachlore, l'atrazine, la trifluraline, le lindane Les rendements d'extraction et les coefficients de variation semblent au moins équivalents à ceux obtenus par le Soxhlet. Cette technique est donc intéressante devrait être testée à moyen terme.

Nous avons déjà évoqué l'extraction des composés par une unité de désorption reliée à une GC-MS. Ce type d'extraction permet un gain de temps et de produits. Elle est adaptée spécialement aux pesticides à faible pression de vapeur et/ou thermiquement stable. Elle a été utilisée notamment pour le lindane, l'alachlore et l'atrazine [27].

Après la procédure d'extraction, les composés sont présents dans une grande quantité de solvant. L'extrait est séché, filtré, le solvant est généralement éliminé par séchage et par évaporation. Le volume final est de l'ordre du millilitre. Une étape de purification peut être nécessaire.

I.D.3 Analyse

Les techniques d'analyse permettant la caractérisation des pesticides sont :

- Chromatographie Liquide à Haute Performance avec un détecteur à barrette de diode (HPLC DAD)
- Chromatographie Liquide à Haute Performance avec détecteur à Ultra-Violet (HPLC UV)
- Chromatographie Gazeuse avec Spectromètre de Masse (GC MS)
- Chromatographie Gazeuse avec Détecteur à Capture d'Electrons (GC ECD)

- Chromatographie Gazeuse avec des Détecteurs sensibles aux composés Azotés et Phosphorés (GC NPD)
- Chromatographie Gazeuse avec des Détecteurs à Photométrie de Flamme (GC FPD)

Des techniques peuvent être spécifiques à des familles de pesticides comme, par exemple, GC NPD pour les organophosphorés. Ces techniques sont plus sensibles. Cependant, **pour des raisons économiques, nous devons limiter le nombre de filières analytiques**. Il est aussi possible de procéder à une analyse multirésiduelle. Il s'agit de séparer les différentes familles de composés et de les orienter sur les filières analytiques les plus adéquates [8]. Les différentes techniques ont été développées pour l'analyse des pesticides dans l'eau. Certaines normes, relatives à la famille chimique des pesticides analysés et à la technique d'analyse existent [20].

Chapitre 2 : La mesure des pesticides dans l'air, en région Centre.

II.A Sélection des pesticides à rechercher

II.A.1 Critères de choix

Nous ne pouvons pas rechercher les 163 substances actives utilisées. Une sélection a donc été opérée sur la base de quatre critères sans ordre d'importance :

Premier Critère : Pour prendre en compte le caractère toxicologique des produits, nous avons décidé de pré-sélectionner les pesticides dont la Dose Journalière Admissible, représentant la toxicité chronique, est inférieure à 0,01 mg/kg/jour. Cette valeur limite est celle utilisée par Hayo M.G. van der Werf et Christophe Zimmer [5].

Deuxième critère : Au niveau du tonnage des produits, nous avons choisi de façon arbitraire de pré-sélectionner les trente premiers.

Troisième critère : Pour prendre en compte la possible présence des produits dans l'atmosphère, nous nous sommes basés sur la détection de ceux-ci dans les eaux de pluie. Les produits trouvés dans les eaux de pluie sont, par conséquent, pré-sélectionnés. Pour le moment, la constante de Henry n'est pas utilisée comme critère. Car l'étude sur les eaux de pluie ne montre pas de corrélation évidente entre la constante de Henry et la présence du produit dans les précipitations, par conséquent dans l'atmosphère [11]. Cependant, la constante de Henry peut être utilisée, pour une première approche, en prenant comme valeur limite $1.10^{-5} \text{ Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$.

Quatrième critère : Nous avons ciblé les produits utilisés pour « les grandes cultures » (maïs, blé, orge, colza, betteraves...) et les vignes. Ces cultures sont présentes aux alentours des sites retenus pour la campagne de prélèvement printemps 2001.

La règle de décision est la suivante : un produit répondant au minimum à deux de ces critères est sélectionné. Si le produit répond à trois des quatre critères ou à l'ensemble, il est classé « prioritaire ».

II.A.2 Liste des substances à rechercher dans les prélèvements

Nous présentons dans le tableau II.A.2, la liste des pesticides retenus. Le nombre d'étoiles représente le nombre de critères auquel répond le pesticide.

Substances actives	Intérêt	Formule	Type de culture	Action	Quantités utilisées (en kg) (rang)	Détection dans les précipitations	DJA (mg/kg/jour)
Atrazine	****	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ClN}_5$	Maïs, cultures légumières	H	189901 (4)	Oui	0,0005
Alachlore	****	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{ClNO}_2$	Maïs, cultures légumières	H	170699 (7)	Oui	0,005
Diuron	****	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OCl}_2$	Arboriculture, cultures	H	51623	Oui	0,0015

			légumières, vigne, Horticultures		(23)		
Isoproturon	****	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O	Blé, orge	H	37120 (30)	Oui	0,006
Lindane	****	C ₆ H ₆ Cl ₆	Grandes cultures	I	88449 (13)	Oui	0,001
Terbuthylazine	****	C ₉ H ₁₆ ClN ₅	Vigne	H	46364 (26)	Oui	0,0035
Trifluraline	****	C ₁₃ H ₁₆ F ₃ N ₃ O ₄	Colza, tournesol, pois, cultures légumières	H	172773 (6)	Oui	0,001≤DJA< 0,01
Aclonifén	***	C ₁₂ H ₉ ClN ₂ O ₃	Tournesol, pois, cultures légumières	H	156367 (8)	Oui	0,02
Chlortoluron	***	C ₁₀ H ₁₃ ClN ₂ O	Blé, orge	H	72234 (16)	Oui	0,02
Cyprodinil	***	C ₁₄ H ₁₅ N ₃	Blé, orge, vigne	F	83231 (14)	Oui	0,03
Diflufénicanil	***	C ₉ H ₁₁ F ₅ N ₂ O ₂	Blé, orge	H	185601 (5)	Oui	0,25
Fenpropimorphe	***	C ₂₀ H ₃₃ NO	Blé, orges	F	31101 (35)	Oui	0,003
Métazachlore	***	C ₁₄ H ₁₆ ClN ₃ O	Colza	H	47256 (25)	Oui	0,05
Métolachlore	***	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	Maïs, Tournesol	H	217567 (2)	Oui	0,03
Parathion ethyl	***	C ₁₀ H ₁₄ NO ₃ PS	Viticulture	I	530 (148)	Oui	0,001≤DJA< 0,01
Pendiméthaline	***	C ₁₃ H ₁₉ N ₃ O ₄	Pois, vignes	H	40468 (27)	Oui	0,05
Simazine	***	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	Arboriculture, vigne	H	24808 (44)	Oui	0,001
Tébutane	***	C ₁₅ H ₂₃ NO	Colza	H	207720 (3)	Oui	0,15
Aminotriazole	**	C ₂ H ₄ N ₄	Arboriculture, vigne, Horticulture	H	66335 (19)	Non	0,001≤DJA< 0,01
Arsenic de l'arsénite de sodium	**	As ₂ O ₃ Na ₂ O	Vigne	F	57364 (22)	Non	?
Bifenox	**	C ₁₄ H ₉ Cl ₂ NO ₅	Blé, orges	H	13042 (65)	Oui	0,03
Carbendazime	**	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂	Colza, tournesol, pois, blé, orge, vigne, betterave	F	302236 (1)	Nom	0,03
Chlorméquat chlorure	**	C ₅ H ₁₃ Cl ₂ N	Colza, blé, orge	C	129399 (10)	Non	0,05
Chlorothalomil	**	C ₈ Cl ₄ N ₂	Pois, blé, orge, cultures légumières, vigne	F	89809 (12)	Non	0,01
Clodinafop propargyl	**	C ₁₇ H ₁₃ ClFNO ₄	Blé, Orges	H	6020 (96)	Non	0,001≤DJA< 0,01
Clopyralid	**	C ₆ H ₃ Cl ₂ NO ₂	Maïs, blé, orge	H	2306 (126)	Oui	0,05
Dichlorprop	**	C ₉ H ₈ Cl ₂ O ₃	Blé, orge	H	34 111 (32)	Oui	0,12
Dicofol	**	C ₁₄ H ₉ Cl ₃ O	Viticultures	I	10755 (71)	Non	0,001≤DJA< 0,01
Diethion	**	C ₉ H ₂₂ O ₄ P ₂ S ₄	Viticulture	I	5212 (102)	Non	0,001≤DJA< 0,01
Dinocap	**	C ₁₈ H ₂₄ O ₆ N ₂	Viticultures	F	3695 (117)	Non	0,001≤DJA< 0,01
Diquat	**	C ₁₂ H ₁₂ N ₂	Cultures légumières, Viticultures	H	11091 (70)	Non	0,001≤DJA< 0,01
Epoxiconazole	**	C ₁₇ H ₁₃ ClFN ₃ O	Blé, orges	F	16052 (60)	Oui	0,01
Fenpropidine	**	C ₁₉ H ₃₁ N	Blé, orge, betterave	F	28884 (37)	Non	0,005

Fentine acetate	**	C ₂₀ H ₁₈ O ₂ Sn	Betterave industrielle	F	2548 (125)	Non	0,0001≤DJA <0,001
Flusilazole	**	C ₁₆ H ₁₅ F ₂ N ₃ Si	Arboriculture Blé, orges Viticultures	F	14378 (63)	Non	0,001≤DJA< 0,01
Glyphosate	**	C ₅ H ₁₅ N ₂ O ₄ P	Arboriculture, vigne, horticulture	H	81227 (15)	Non	0,02
Iprodiome	**	C ₁₃ H ₁₃ Cl ₂ N ₃ O ₃	Colza, arboriculture, cultures légumières, vigne	F	48768 (24)	Non	0,6
Linuron	**	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O ₂	Pois, cultures légumières	H	4081 (113)	Oui	0,001≤DJA< 0,01
Mancozebe	**	(C ₄ H ₆ N ₂ MnS ₄) _x (Zn) _y	Arboriculture, cultures légumières, vigne, horticulture	F	133097 (9)	Non	0,5 OMS 0,3 Fra
MCPP	**	C ₁₀ H ₁₁ ClO ₃	Blé, orge	H	15049 (62)	Oui	0,01
Méta mitrone	**	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O	Betterave	H	109013 (11)	Non	0,03
Metconazole	**	C ₁₇ H ₂₂ ClN ₃ O	Blé, orge	F	23075 (47)	Non	0,001≤DJA< 0,01
Norflurazon	**	-	Arboriculture Vigne	H	61214 (20)	Non	0,04
Oryzalin	**	C ₁₂ H ₁₈ N ₄ O ₆ S	Vigne	H	39137 (28)	Non	0,05
Quinalphos	**	C ₁₂ H ₁₅ N ₂ O ₃ P ₅	Viticultures	I	8567 (80)	Non	0,0001≤DJA <0,001
Sulcotrione	**	C ₁₄ H ₁₃ ClO ₅ S	Maïs	H	24709 (45)	Non	<0,0001
Sulfosate	**	C ₆ H ₁₆ NO ₃ PS	Vigne	H	67781 (18)	Non	0,1
Tebufenpyrad	**	C ₁₈ H ₂₄ N ₃ O	Arboriculture, Viticulture	I	1183 (137)	Non	0,001≤DJA< 0,01
Thiocyanate d'ammonium	**	-	Arboriculture Vigne	H	59507 (21)	Non	?
Thiometon	**	C ₆ H ₁₅ O ₂ PS ₃	Grandes cultures	I	8578 (79)	Non	0,001≤DJA< 0,01
Thirame	**	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄	Vigne, horticulture	F	37611 (29)	Non	0,01
Triazamate	**	C ₁₃ H ₂₂ N ₄ O ₃ S	Betterave industrielle	I	1387 (133)	Non	0,001≤DJA< 0,01

H : herbicide, I : insecticide, F : fongicide

Tableau II.A.1 : Liste des pesticides à rechercher dans les prélèvements

Nous arrivons à un total de 52 produits, dont 18 composés « prioritaires ». Nous n'avons pas pris en compte ni la faisabilité ni le coût de l'analyse des produits. Cette liste constitue une base pour élaborer la liste des pesticides analysés par les laboratoires.

II.B Méthodologie de prélèvement

II.B.1 Choix des modes de prélèvements

A la vue des différentes possibilités, notre démarche a été de tester les modes de prélèvement aux trois débits possibles, sans a priori.

Les prélèvements à bas débit, seront effectués à l'aide de pompe *Arelco* de 1 à 4 000 mL.min⁻¹.

Les prélèvements à moyen débit (1 m³.h⁻¹) se déroulent avec un *Partisol modèle 2000 de Rupprecht & Patashnick Co., Inc.*, distribué par EcoMesure, équipé d'un porte-cartouche PUF.

Les prélèvements à haut débit ($15 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) se font à l'aide d'un *préleveur Euro PUF de Tish Environment* distribué par *EcoMesure*. Un quatrième préleveur a été prêté par *Atmo Poitou-Charentes*, partenaire de cette étude. Il s'agit d'un préleveur haut volume, modèle *DA 80 de Mégatec*. L'acquisition de cet échantillonneur, dans le cadre de la présente étude, n'était pas possible pour des raisons économiques.

Au niveau des supports d'échantillonnage, nous avons décidé de comparer à bas volume l'association PUF plus filtre en quartz et les cartouches PUF/XAD-2/PUF/XAD-2/filtre en quartz.

Les autres types de préleveurs sont équipés de mousse en polyuréthane et de filtre en quartz, dont les dimensions varient suivant les échantillonneurs.

II.B.2 Tests individuels de colmatage

Afin de déterminer les durées de prélèvements possibles, nous avons effectué des tests de colmatage pour les échantillonneurs à bas et à moyen volumes. Les pompes utilisées sont réglées pour s'arrêter si le débit varie de $\pm 5 \%$ ou $\pm 10 \%$ par rapport à la valeur initialement programmée, ainsi la détection des colmatages est rendue possible.

Pour le prélèvement à moyen volume le débit est fixé à $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, nous avons effectué un essai sur 233 h. Nous n'avons pas constaté de colmatage mais le prélèvement ne semblait pas homogène sur le filtre. Ceci n'est pas dérangeant pour le déroulement de notre étude, car le filtre étant analysé dans sa totalité.

Pour les prélèvements à bas volume, nous nous sommes placés à un débit de 4 litres par minute pour le support PUF accompagné de filtre en quartz. Le prélèvement pour les cartouches PUF/XAD-2/PUF/XAD-2/QFF s'effectue à un débit de 2 litres par minute, car nous avons observé un rapide colmatage à 4 litres par minute. La durée de prélèvement de 168 heures a été atteinte.

Pour les prélèvements journaliers à haut volume, il ne s'est pas avéré nécessaire de réaliser des tests de colmatage. En effet, un travail antérieur a été effectué à des durées de prélèvement de 24 heures en utilisant ce modèle d'échantillonneur [28]. De plus, d'après les informations relatives au deuxième échantillonneur haut volume DA 80 prêté par *Atmo Poitou-Charentes*, nous pouvons procéder à des prélèvements de 24 heures à un débit d'environ $15 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

Le tableau II.B.2 synthétise les différents modes de prélèvement testés lors de l'étude comparative.

2 Bas Volume ARELCO	1 Moyen Volume PARTISOL	1 Haut Volume DA 80	1 Haut Volume EuroPUF
– Débit : $4 \text{ L} \cdot \text{minute}^{-1}$ $2 \text{ L} \cdot \text{minute}^{-1}$	– Débit : $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	– Débit : $15 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	– Débit : $15 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
– Durée 168 h	– Durée 168 h	– Durée 24 h	– Durée 24 h
– Support d'échantillonnage : PUF/QFF PUF/XAD-2/PUF/QFF	– Support d'échantillonnage : PUF/QFF.	– Support d'échantillonnage : PUF/QFF	– Support d'échantillonnage : PUF/QFF.

PUF : mousse absorbante en polyuréthane - QFF : filtre en quartz - XAD-2 : polymère absorbant

Tableau II.B.2 : Modes de prélèvement comparés

II.B.3 Préparation, installation, transport et stockage des échantillons.

II.B.3.a Conditionnement des supports

Les supports de prélèvement (mousse en polyuréthane et filtre en quartz) sont conditionnés par le laboratoire d'analyse. Les PUF sont nettoyés de la façon suivante :

- trempage dans l'acétone une nuit ;
- extraction au Soxhlet pendant 8 heures par un mélange d'ether diéthylique/hexane (10/90), avec 200 mL pour les PUF utilisés pour les prélèvements bas et moyen volumes et 800 mL pour ceux utilisés en haut volume.

Un nettoyage « plus poussé » a été mis au point notamment pour nettoyer après prélèvement les mousses en polyuréthane. Il se déroule en trois étapes :

- 2 heures sous ultrasons dans un mélange acétone/hexane (50/50) à 45 °C ;
- extraction au Soxhlet de 8 heures par 200 mL d'acetone ;
- nouvelle extraction au Soxhlet de 8 heures par 200 mL d'ether diéthylique/hexane.

La procédure de nettoyage a été inspirée des méthodes EPA, les durées de nettoyage ont été abaissées après des tests préliminaires.

Les filtres en quartz sont placés dans un four à 400 °C pendant 5 heures conformément aux méthodes américaines.

Une fois les supports nettoyés, nous disposons de 30 jours pour les utiliser. Ils peuvent être stockés à température ambiante. Pour les prélèvements, nous procédons à l'installation des supports à l'aide de gants en latex et de pinces propres.

Les cartouches XAD-2 sont commercialisées déjà conditionnées.

II.B.3.b Transport et stockage

Les échantillons, après prélèvement, sont placés à l'abri de la lumière en utilisant du papier aluminium. Ils sont stockés dans une glacière pour le transport, puis dans un réfrigérateur. Ils sont envoyés au laboratoire d'analyse dans des sacs isothermes accompagnés d'accumulateurs de froid, garantissant une température de 4 °C pendant 17 heures. La durée de transport est d'environ 16 heures. Au laboratoire, les échantillons sont placés de nouveau au réfrigérateur. L'extraction des prélèvements doit s'effectuer dans la semaine qui a suivi le prélèvement. L'extrait est ensuite placé à 4 °C et à l'abri de la lumière, son analyse se déroule sous 40 jours.

Les méthodes EPA fixent un stockage dans l'obscurité à une température inférieure ou égale à 4 °C. Les délais sont, de 7 jours entre le prélèvement et l'extraction de l'échantillon, de 40 jours entre l'extraction et l'analyse.

II.C Protocole analytique

II.C.1 Liste des pesticides analysés

Le laboratoire choisi pour le conditionnement et l'analyse des échantillons est IANESCO Chimie à Poitiers. Le laboratoire a été choisi en raison de son expérience sur les pesticides (eaux, aliments, précipitations) de son désir de développer un protocole dans l'air, basé sur les méthodes EPA, et du coût des analyses.

La liste des produits analysés par IANESCO comprend 48 produits dont les dix-huit pesticides classés « prioritaires » à l'exception du parathion-éthyl. Cette liste contient des substances actives qui ne sont pas utilisées, théoriquement, en région Centre. Cependant, la recherche de ces produits dans les prélèvements peut éventuellement nous permettre de caractériser la diffusion de ces substances à grande échelle dans l'environnement ou une utilisation autre que agricole.

Les limites de quantification des produits dans l'air sont représentées dans le tableau II.C.1 :

Molécules		Méthode	Limite en ng piégé	Prélèvement Hebdomadaire Bas volume (ng.m ⁻³)		Prélèvement hebdomadaire Moyen volume (ng.m ⁻³)	Prélèvement journalier Haut volume (ng.m ⁻³)
Triazines	Atrazine	GC/MS	10	0,25	0,5	0,06	0,03
	Simazine	GC/MS	10	0,25	0,5	0,06	0,03
	Déséthylatrazine	GC/MS	10	0,25	0,5	0,06	0,03
	Déséthylsimazine	GC/MS	10	0,25	0,5	0,06	0,03
	Terbutylazine	GC/MS	10	0,25	0,5	0,06	0,03
	Cymazine	GC/MS	10	0,25	0,5	0,06	0,03
Amides	Métribuzine	GC/MS	10	0,25	0,5	0,06	0,03
	Métazachlore	GC/MS	10	0,25	0,5	0,06	0,03
	Alachlore	GC/MS	10	0,25	0,5	0,06	0,03
	Métolachlore	GC/MS	10	0,25	0,5	0,06	0,03
Carbamates	Tébutame	GC/MS	10	0,25	0,5	0,06	0,03
	Mercaptodiméthur	HPLC/DAD	25	0,62	1,24	0,15	0,07
	Carbendazime	HPLC/DAD	25	0,62	1,24	0,15	0,07
	Carbofuran	HPLC/DAD	50	1,24	2,48	0,30	0,14
	Carbaryl	HPLC/DAD	25	0,62	1,24	0,15	0,07
Urées	Benomyl	HPLC/DAD	50	1,24	2,48	0,30	0,14
	Chlortoluron	HPLC/DAD	25	0,62	1,24	0,15	0,07
	Isoproturon	HPLC/DAD	25	0,62	1,24	0,15	0,07
	Diuron	HPLC/DAD	25	0,62	1,24	0,15	0,07
	Linuron	HPLC/DAD	25	0,62	1,24	0,15	0,07
	Métoxuron	HPLC/DAD	25	0,62	1,24	0,15	0,07
	Néburon	HPLC/DAD	25	0,62	1,24	0,15	0,07
	Méthabenzthiazuron	HPLC/DAD	25	0,62	1,24	0,15	0,07
	Monolinuron	HPLC/DAD	50	1,24	2,48	0,30	0,14
	Monuron	HPLC/DAD	50	1,24	2,48	0,30	0,14
	Métobromuron	HPLC/DAD	50	1,24	2,48	0,30	0,14
Triazoles	Imazaméthabenz-méthyl	HPLC/DAD	50	1,24	2,48	0,30	0,14
	Epoxiconazole	GC/MS	25	0,62	1,28	0,15	0,07
	Flusilazole	GC/MS	25	0,62	1,28	0,15	0,07

	Tébuconazole	GC/MS	50	1,24	1,28	0,30	0,14
	Hexaconazole	GC/MS	50	1,24	1,24	0,30	0,14
	Cyproconazole	GC/MS	25	0,62	1,28	0,15	0,07
Pyrethrinoides	Deltaméthrine	GC/MS	50	1,24	2,48	0,30	0,14
	Cyperméthrine	GC/MS	50	1,24	2,48	0,30	0,14
	Lambda-cyhalothrine	GC/MS	25	0,62	1,24	0,15	0,07
	Bifenthrine	GC/MS	10	0,25	0,5	0,06	0,03
Autres molécules	Pendiméthaline	GC/MS	15	0,37	0,74	0,09	0,04
	Diclufénicanil	GC/MS	10	0,25	0,5	0,06	0,03
	Aclonifén	HPLC/DAD	30	0,75	1,50	0,18	0,085
	Cyprodinil	GC/MS	10	0,25	0,5	0,06	0,03
	Fenpropimorphe	GC/MS	50	1,24	2,48	0,30	0,14
	Trifluraline	GC/MS	5	0,125	0,25	0,03	0,014
	Flurochloridone	GC/MS	10	0,25	0,5	0,06	0,03
	Hexazinone	GC/MS	25	0,62	1,24	0,15	0,07
	Oxadiazon	GC/MS	10	0,25	0,5	0,06	0,03
	Oxadixyl	GC/MS	10	0,25	0,5	0,06	0,03
	Azoxystrobine	GC/MS	25	0,62	1,24	0,15	0,07
	Lindane	GC/MS	5	0,125	0,25	0,03	0,014

Tableau II.C.1 : Liste des produits analysés pour le printemps 2001

II.C.2 Méthodes d'extraction

Les prélèvements sont effectués sur deux types de support : des mousses en polyuréthane (PUF) associées à des filtres en quartz et des cartouches contenant mousse en polyuréthane, polymère XAD-2 et filtre en quartz.

Nous devons évaluer l'efficacité de l'extraction sur ces deux supports, en calculant des rendements d'extraction pour l'ensemble des pesticides. Les essais sont réalisés en déposant 100 µL d'une solution contenant 200 ng de chaque espèce sur l'adsorbant (PUF ou cartouche XAD-2). Cette opération nous indique si l'extraction du composé est possible. Mais elle ne permet pas de déterminer exactement le rendement d'extraction des composés piégés à l'état gazeux. Pour cette raison, le rendement d'extraction est jugé acceptable de 60 à 120 % et les concentrations déterminées ne sont pas corrigées. Nous suivons les recommandations des méthodes EPA.

Différentes techniques d'extraction ont été testées.

Pour les mousses en polyuréthane, extraction dans un Soxhlet

- soit par 200 mL d'un mélange acétone/hexane (50/50) pendant 16 heures ;
- soit par 200 mL d'un mélange éther diéthylique/hexane (5/95) pendant 8 heures.

Il est à noter que des essais d'extraction à l'ultrasons pour les PUF ont été réalisés. Ces essais se sont révélés non-concluants.

Pour les cartouches XAD-2

- extraction de la cartouche dans son ensemble au Soxhlet par 200 mL d'un mélange éther diéthylique/hexane (5/95) pendant 16 heures ;
- extraction de l'ensemble de la cartouche décortiquée sous ultrasons par 2 x 10mL d'acétone/hexane (50/50), 1 heure à 60 °C puis par 1 x 10 mL d'acétone, 1 heure à 60 °C et cumul des extraits.

Les extraits sont ensuite concentrés sous vide puis sous courant d'azote à un volume connu. Les étalons internes sont alors ajoutés.

L'analyse s'effectue par HPLC/DAD en mode phase inverse et gradient de solvants pour les urées et les carbamates. Les triazines, amides, triazoles, pyréthriinoïdes et autres molécules sont caractérisés par couplage GC/MS sur colonne capillaire apolaire avec gradient de température.

Le filtre et l'adsorbant sont extraits ensemble

Le bilan succinct des essais pour évaluer les rendements d'extraction est le suivant :

- **Pour les PUF, la solution retenue est l'extraction au Soxhlet** pendant 8 heures par un mélange éther diéthylique/hexane (5/95). Le métochloruron n'est pas dosable et les résultats sont à corriger par les taux de récupération pour le métochloruron et la lambda-cyhalotrine.
- **Pour les cartouches XAD-2, la solution retenue est l'extraction sous ultrasons** des éléments décortiqués de la cartouche par successivement 2x10 mL d'acétone/hexane (50/50) pendant 1 heure à 60 °C et 1 x 10 mL d'acétone, 1 heure à 60 °C. Ainsi, l'ensemble des molécules peut être dosé. Les résultats sont à corriger par les taux de récupération pour le métochloruron, la deséthylsimazine, le tébuconazole et la lambda-cyhalotrine. Il est à noter aussi qu'il existe une interférence sur le métochloruron relative à la cartouche PUF/XAD-2/PUF/XAD-2/QFF.

II.C.3 Quantification des composés

L'analyse par HPLC/DAD est effectuée par chromatographie liquide haute pression sur colonne LC ABZ + plus (15 cm x 4,6 mm x 3 µm) avec gradient de solvant (acétonitrile / eau) et détection UV à barrettes de diodes. L'étalonnage est externe. Les étalons, en début et en fin de gradient permettent de corriger une éventuelle dérive des temps de rétention et d'identifier, de par la hauteur, un éventuel problème d'injection. **Les molécules sont quantifiées à 2, voire 3, longueurs d'ondes.** Un contrôle sur spectre est effectué lorsque la concentration le permet.

L'analyse est aussi effectuée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse en technologie « ion trap » (Saturn 2000), sur colonne capillaire apolaire DB5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) avec gradient de température.

L'étalonnage est externe. Les étalons corrigent le volume final de l'extrait, une dérive des temps de rétention et un éventuel problème d'injection.

Les molécules détectées sont quantifiées sur 1 à 2, voire 3, fragments et lorsque la concentration le permet, le spectre est contrôlé.

L'incertitude sur la quantification est de l'ordre de 20 %.

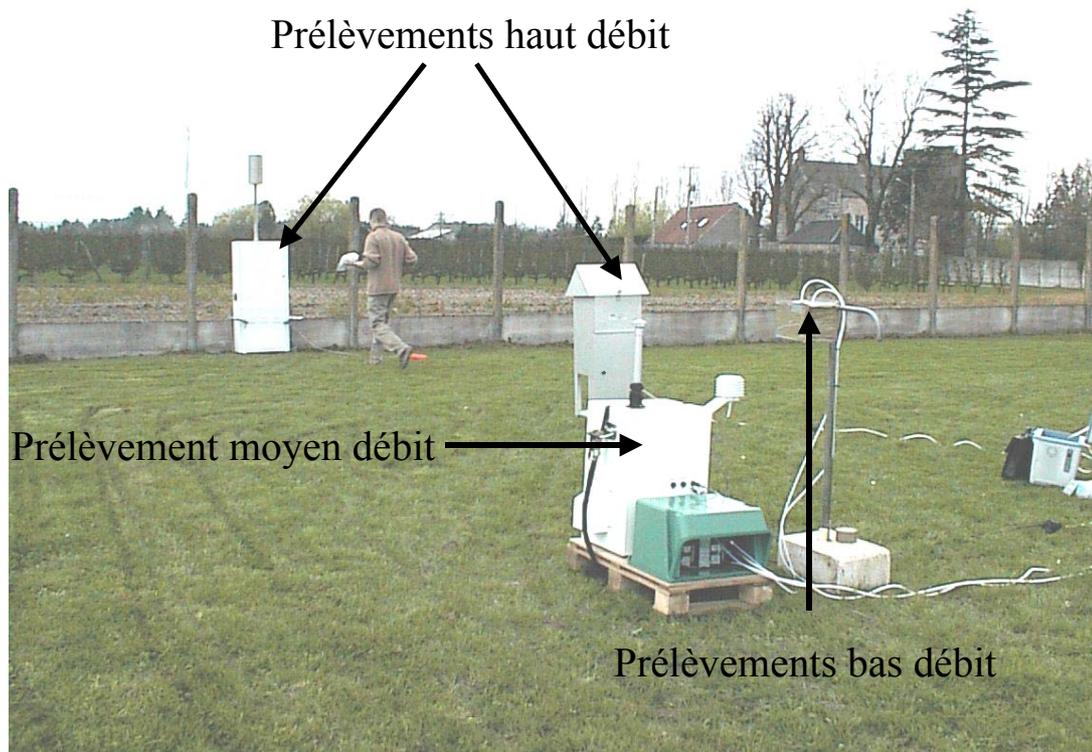
II.D Campagne de prélèvement

II.D.1 La mise en parallèle de l'ensemble des échantillonneurs

Lors de l'étude comparative, nous avons étudié les différents modes de prélèvement afin de définir la méthodologie la plus favorable au niveau des coûts, de la logistique, du conditionnement des échantillons et des quantités de produits prélevées. Cette étude nous permettra aussi de comparer les différentes concentrations obtenues par les préleveurs,

notamment en comparant les concentrations hebdomadaires aux moyennes sur une semaine obtenues par les prélèvements journaliers.

Du 27 mars au 14 avril 2001, nous avons réalisé cette étude comparative à Saint-Jean-de-Braye. Ce site périurbain possède une activité arboricole importante, la culture du colza est aussi présente. Une activité viticole est proche. Cette étude s'est déroulée en deux séries de prélèvement d'une durée de sept jours, du 27 mars au 02 avril 2001 et de cinq jours du 09 au 14 avril 2001. Les conditions météorologiques, lors de ces deux semaines étaient mauvaises et caractérisées par de nombreuses et importantes précipitations. Les résultats de l'étude comparative seront présentés au chapitre 3. La photographie II.D.1 présente l'installation des différents échantillonneurs.



Photographie II.D.1 : Mise en place de l'étude comparative des modes de prélèvements

II.D.2 Campagne de prélèvement effectuée au printemps 2001

Quatre sites de prélèvement ont été équipés sur la région Centre avec les différents modes de prélèvement.

Les prélèvements se sont déroulés du 25 avril au 27 juin 2001 à :

- Joué-lès-Tours (37), en milieu urbain
- Saint-Jean-de-Braye (45), en milieu périurbain influencé par une activité agricole
- Chambord (41), site forestier
- Oysonville (28), situé en Beauce milieu rural.

Les prélèvements hebdomadaires ont été installés à Joué-lès-Tours (moyen volume), à Chambord (bas volume PUF) et à Saint-Jean-de-Braye (bas volume XAD-2). Le préleveur journalier haut volume (EuroPUF) a été disposé à Oysonville. Ces choix ont été effectués

essentiellement pour des raisons de logistique. Une intervention sur les pompes bas volume était nécessaire chaque semaine, par conséquent, nous les avons disposées à proximité d'Orléans. Le préleveur « bas volume PUF », permettant des limites de quantification plus basses par rapport à l'échantillonneur « bas volume XAD-2 », a été installé dans la forêt de Chambord. Les prélèvements journaliers à Oysonville ont été réalisés en fonction des conditions météorologiques, des activités agricoles et des possibilités logistiques. La campagne comporte 27 prélèvements hebdomadaires et 8 prélèvements journaliers.

L'annexe 5 présente le déroulement technique de la campagne : le volume prélevé sur chaque site et pour chaque semaine, ainsi que la date d'envoi des échantillons au laboratoire. Il faut noter que les prélèvements du 29/05/2001 au 12/06/01 (deux semaines) n'ont pu aboutir en raison de problème de débit. Il s'est révélé que l'échantillonneur était endommagé.

Chapitre 3 : Résultats, interprétations et perspectives

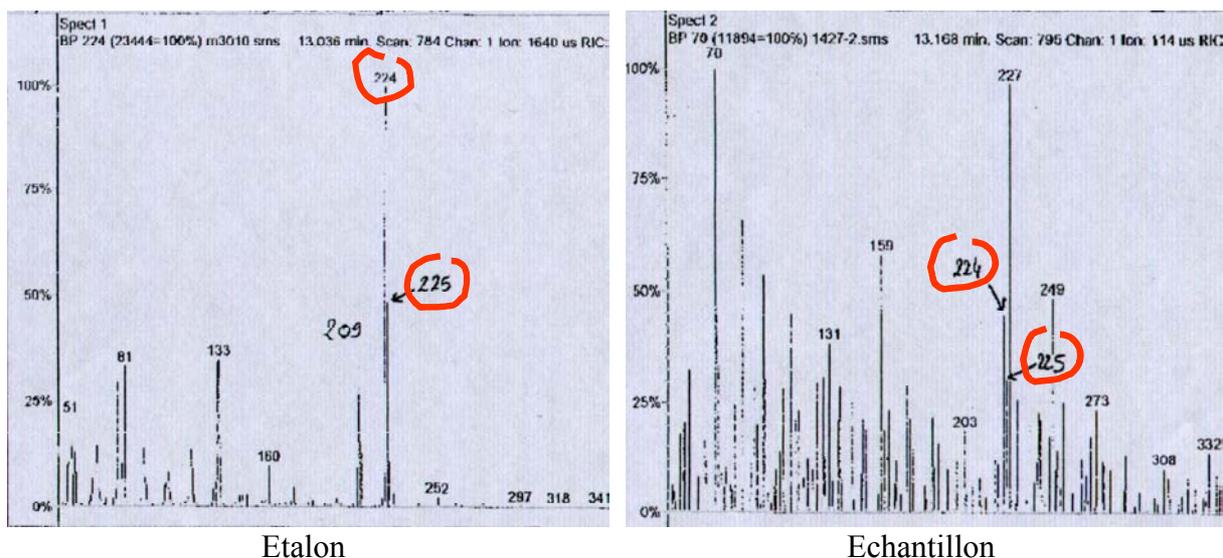
III.A. L'étude comparative

III.A.1 Caractérisation et interférences

Lors de l'étude comparative, ce sont six substances actives qui ont pu être quantifiées dans l'atmosphère (pendiméthaline, diflufénicanil, cyprodinil, fenpropimorphe, trifluraline et lindane). Les concentrations individuelles varient de 0,15 à 5 nanogrammes par mètre cube d'air. Les trente prélèvements analysés contiennent un ou plusieurs produits (la trifluraline est présente dans tous les échantillons). Parmi ces composés, les substances actives cyprodinil et trifluraline sont utilisées pour le traitement de l'arboriculture et du colza. Les autres molécules, mis à part le lindane, sont utilisées théoriquement en région Centre sur le blé et l'orge. Le lindane est interdit depuis juillet 1998. Les autres composés sont théoriquement épandus, d'après la FREDEC, en février-mars pour la diflufénicanil, en avril-mai pour la pendiméthaline et le fenpropimorphe et en mars-mai pour le cyprodinil.

Quelques blancs de terrains, lors de l'ensemble de la campagne, ont révélé une contamination légère en lindane et en trifluraline de l'ordre de 10 ng piégé. Cette contamination a été acceptée conformément aux méthodes EPA. Cependant, il faut noter que cette contamination peut avoir une incidence importante sur les prélèvements bas volume pour lesquels des quantités de matière assez faibles sont piégées.

Au niveau de la caractérisation, il existe des problèmes d'interférences analytiques pour certaines mesures. Ces problèmes entraînent le doute sur la présence du composé et une quantification exacte impossible. Les chromatogrammes suivants présentent le spectre du mélange étalon et un échantillon, obtenus en GC-MS.



Afin d'illustrer les problèmes d'interférence, on peut prendre comme exemple, le cyprodinil dont la quantification se fait sur les fragments 224 et 225. Le fragment 224 est majoritaire et le 225 est deux fois moins sensible. On observe sur le chromatogramme de

l'échantillon, les deux fragments caractéristiques du cyprodinil. Mais lors de la quantification, par l'intermédiaire de l'aire des pics, on obtient 179 ng piégé pour le fragment 224 et 268 ng piégé pour le fragment 225. De plus, on observe un épaulement sur les fragments. Un problème d'interférence est donc mis en évidence pour la caractérisation du cyprodinil dans cet échantillon.

Les interférences semblent assez aléatoires, mais nous verrons plus loin que certaines données lors de l'étude comparative sont utilisables.

III.A.2 Les prélèvements journaliers

Les prélèvements journaliers nous permettent de comparer deux échantillonneurs, l'EuroPUF et le DA 80. Le premier est moins onéreux et le second plus sophistiqué. Ils nécessitent une intervention journalière pour récupérer et lancer un prélèvement. Nous allons dans un premier temps comparer uniquement les concentrations obtenues par ces deux appareils.

La première semaine de prélèvement du 27 mars au 02 avril 2001 (sept jours), de nombreuses interférences ont été trouvées sur les triazines et les amides ainsi que sur la pendiméthaline, la cyprodinil, la diflufenicanil et le lindane. Sur l'ensemble des recherches de composé, 20 % présentaient un problème d'interférence. Nous avons pu caractériser uniquement la trifluraline (graphique III.A.2.a) :

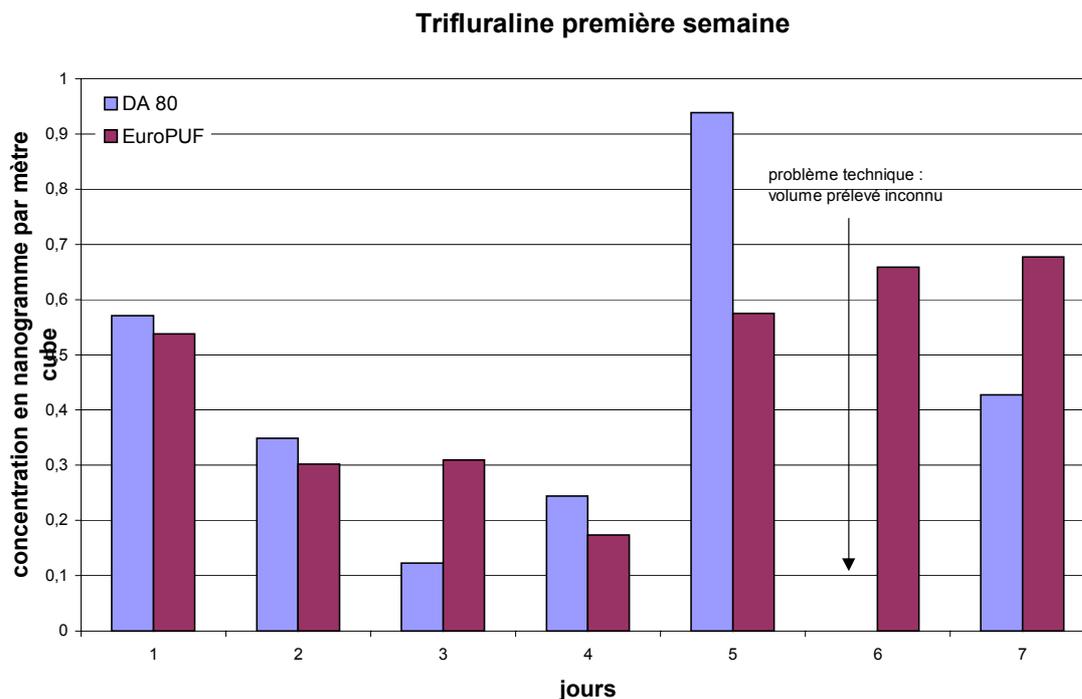


Figure III.A.2.a : Concentration en trifluraline obtenue par le DA 80 et l'EuroPUF du 27/03/01 au 02/04/01

Nous avons cherché, tout d'abord, à minimiser les problèmes d'interférence. Pour cela, nous avons modifié l'étape analytique de préconcentration, en gardant un volume d'extrait plus grand. Par contre les limites de quantification ont été multipliées par cinq (les limites de la dernière colonne du tableau II.C.2 sont à multiplier par cinq).

La concordance de quantification entre les deux préleveurs varie de 94 % pour la première journée à 40 % pour le troisième jour.

Pour la deuxième semaine du 09 au 14 avril 2001 (cinq jours), les interférences sont moins importantes validant ainsi la modification de la procédure analytique. Cependant, elles restent proches de 10 % par rapport à l'ensemble des recherches pour les prélèvements journaliers et demeurent importantes pour les triazines et les amides. Les concentrations sont présentées par les graphiques III.A.2.b.

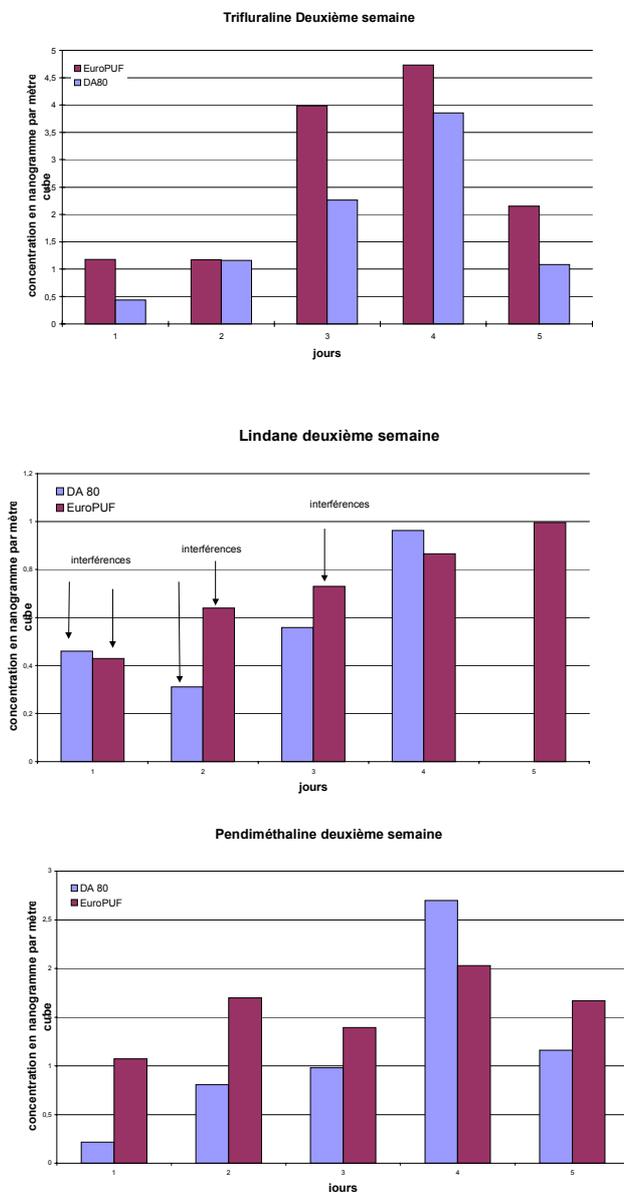


Figure III.A.2.b : Concentration en trifluraline, lindane et pendiméthaline obtenues par l'EuroPUF et le DA 80 du 09/04/01 au 14/04/01

Les résultats des concentrations (figure III.A.2.b) montrent des écarts importants au niveau de la quantification entre les préleveurs. Pour le lindane, des problèmes d'interférences sont encore existants. Mais, la confirmation de sa présence par les prélèvements hebdomadaires nous permet de prendre en compte avec précaution les concentrations obtenues (voir paragraphe suivant). Il est à noter que le dernier jour de la semaine, le lindane est caractérisé uniquement par l'EuroPUF. Le cyprodinil, le diflufenicanil et le fenpropimorphe ne sont caractérisés que 2 ou 3 jours durant la semaine à des concentrations allant de 0,15 à 3 nanogrammes par mètre cube. Pour les prélèvements haut volume, les

différences quantitatives et qualitatives entre les deux préleveurs peuvent s'expliquer par une incertitude difficile à estimer sur la procédure de calibration de l'EuroPUF et sur le volume prélevé lors de l'échantillonnage.

Pour l'étalonnage de ce préleveur, on adapte un calibrateur au porte filtre, on impose différents débits pour lesquels la perte de charge est mesurée à l'aide d'un nanomètre à eau, on lit sur une jauge la valeur du flux. Les valeurs du nanomètres injectées dans une équation donnée par le constructeur permettent d'avoir le débit. Le flux devient le flux corrigé en prenant en compte les variables de pression et de température lors de la calibration. En établissant la relation entre le flux corrigé et le débit, on obtient la droite d'étalonnage. Lors des prélèvements, on peut lire la valeur du flux. Son évolution est enregistrée sur un disque en papier, on estime la valeur moyenne. Cette valeur est injectée dans la droite d'étalonnage pour obtenir le débit. La multiplication de ce dernier par la durée du prélèvement, nous donne le volume prélevé.

Les prélèvements journaliers nécessitent une manipulation importante des supports au niveau de l'installation et du transport, pouvant aussi entraîner des pertes de produit ou des problèmes de contamination.

III.A.3 Les échantillonneurs hebdomadaires

Les prélèvements hebdomadaires se sont déroulés du 27 mars au 02 avril 2001 et du 09 avril au 14 avril 2001. Lors de la première semaine, seule la trifluraline a pu être caractérisée par les préleveurs "moyen" et "bas" volume. Nous avons disposé d'un spectre de composés plus important lors de la deuxième période de prélèvement. La comparaison des concentrations est présentée sur l'histogramme suivant :

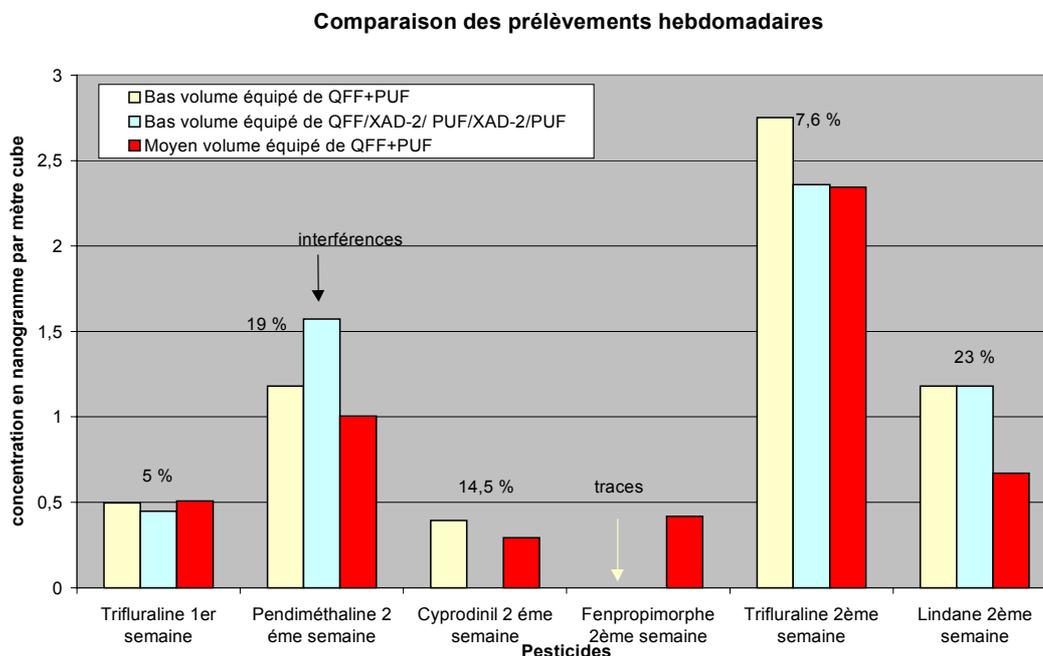


Figure III.A. 3 : comparaison des prélèvements hebdomadaires

Au niveau de la quantification, on constate des écarts moins importants. Les résultats sont plus cohérents et les écarts entre les échantillonneurs sont assez faibles. L'absence du composé ou sa présence à l'état de traces sont logiques et s'expliquent par des limites de

quantification dans l'air variables en fonction des débits réglés sur les préleveurs. Nous pouvons vérifier par le calcul si l'absence ou la présence du composé à l'état de trace est cohérente. Par exemple, la non détection de la diflufenicanil par les prélèvements hebdomadaires s'explique par le calcul théorique d'une concentration. En effet, cette concentration peut être calculée à partir des quantités de matière piégées en haut volume. Le calcul donne une valeur inférieure aux limites de quantification à bas et à moyen volumes. Le raisonnement est identique pour l'absence du cyprodinil et du fenpropimorphe des échantillons prélevés en bas volume et leur présence sur les échantillons prélevés en moyen volume. Cependant, il faut noter que les problèmes d'interférence notamment sur les triazines demeurent, même si ils semblent moins fréquents que pour les échantillons « haut volume » (environ 6 %).

Nous n'avons pas noté de différence significative entre les mousses en polyuréthane et les cartouches XAD-2. Pour le moment, nous ne pouvons pas conclure sur la comparaison des adsorbants en raison du nombre restreint de pesticides caractérisés lors de cette étude. L'accumulation de mesure en parallèle au cours des différentes périodes d'épandage nous permettra de répondre à ces questions.

III.A.4 Comparaison de l'ensemble des modes de prélèvement

Nous pouvons comparer l'ensemble des modes de prélèvement pour quatre mesures (trifluraline première et deuxième semaine, pendiméthaline et lindane). Ces composés ont été caractérisés par l'ensemble des modes de prélèvement. L'histogramme suivant présente cette comparaison (Figure III.A.4) :

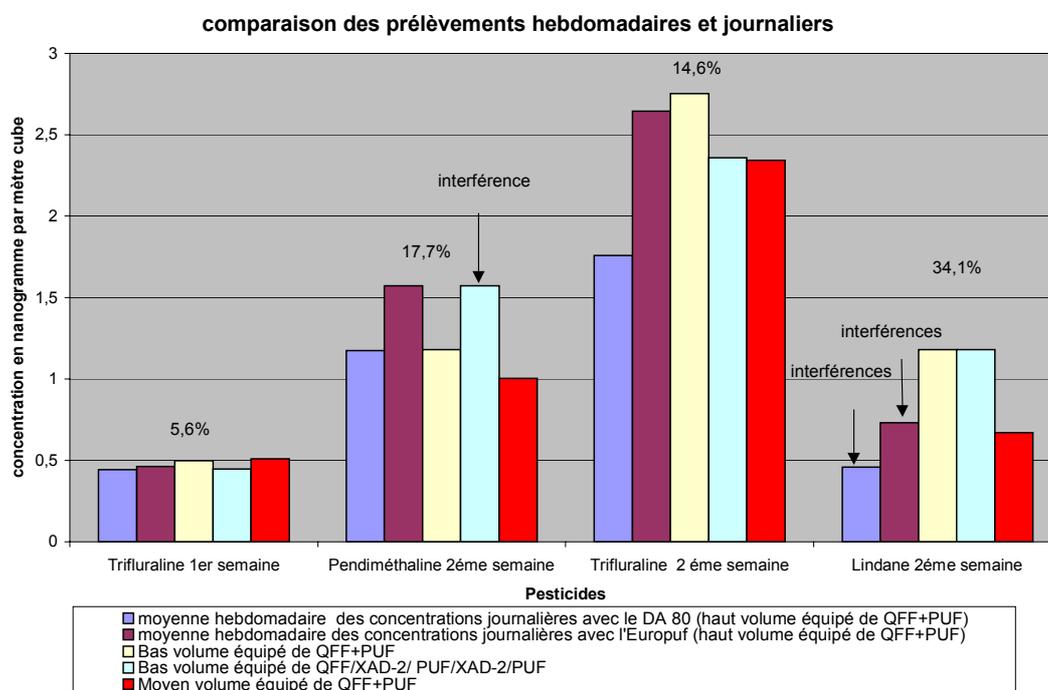


Figure III.A.4 : Comparaison de l'ensemble des modes de prélèvement

La comparaison des prélèvements hebdomadaires et de la moyenne sur la semaine des concentrations journalières entraînent des résultats semblables avec des écarts inférieurs à l'incertitude analytique, mis à part pour le lindane. Ainsi, une dégradation des composés lors

des prélèvements hebdomadaires ne semble pas mise en évidence, il est donc possible d'estimer les concentrations dans l'atmosphère par ce mode de prélèvement. Nous pouvons observer aussi, qu'en effectuant la moyenne hebdomadaire, les différences entre les échantillonneurs haut volume s'atténuent légèrement.

Cette étude repose uniquement sur la caractérisation de quelques composés. Néanmoins, il semble possible d'utiliser les différents modes de prélèvements en vue de caractériser les produits phytosanitaires dans l'atmosphère. Pour des raisons analytique, logistique et économique, les prélèvements hebdomadaires paraissent, d'après les premiers résultats, préférables aux prélèvements journaliers.

III.B La campagne de prélèvement au printemps 2001

Lors de cette campagne, nous avons encore observé des problèmes d'interférence. Ces problèmes sont toujours très présents sur les triazines. Pour le traitement des résultats, nous n'avons pas utilisé les données des mesures de produits phytosanitaires caractérisées par une interférence car nous disposions que des préleveurs isolés sur les différents sites.

III.B.1 Oysonville

Le site de Oysonville est équipé du préleveur journalier EuroPUF. Une dizaine de composés ont été caractérisés à des concentrations allant du nanogramme à la dizaine de nanogrammes par mètre cube. Ces concentrations sont à prendre comme des ordres de grandeur car nous avons utilisé l'EuroPUF dont l'incertitude sur le volume prélevé peut être importante et inestimable. Les concentrations sont rassemblées dans le tableau III.B.1.

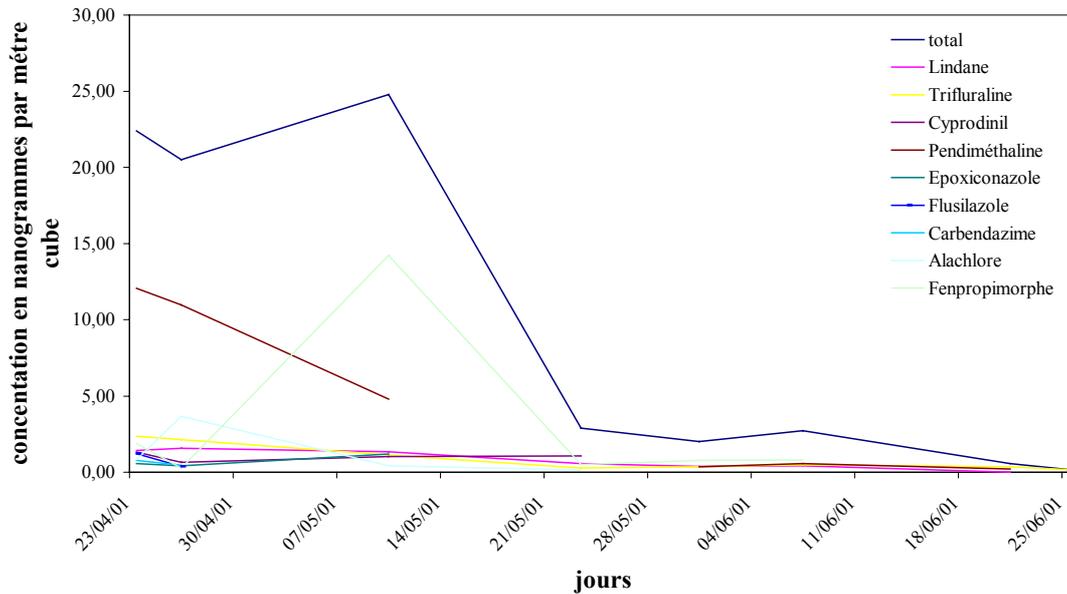
Pesticides	Jour de prélèvement							
	23/04	26/04	10/05	23/05	31/05	07/06	21/06	25/06
Alachlore	0,84	3,66	0,41	0,16	-	0,31	-	-
Carbendazime	0,76	0,44	-	nd	nd	nd	nd	nd
Epoxiconazole	0,56	0,42	1,19	-	-	-	-	-
Fluzilazole	1,21	0,38	-	-	-	-	-	-
Pendiméthaline	12,05	10,98	4,79	-	0,35	0,57	0,21	-
Cyprodinil	1,31	0,65	1,02	1,05	-	0,17	-	-
Fenpropimorphe	1,89	0,26	14,23	0,5	0,6	0,79	-	-
Trifluraline	2,36	2,11	1,13	0,26	0,34	0,47	0,36	0,18
Azoxystrobine	I	-	0,67	0,33	-	-	-	-
Lindane	1,42	1,57	1,35	0,58	0,37	0,42	-	-
« Total »	22,39	20,51	24,78	2,89	2,02	2,74	0,56	0,18

nd signifie non dosé, I signifie interférence

Tableau III.B.1 : Substances actives caractérisées à Oysonville

Le graphique suivant présente l'évolution des concentrations à Oysonville. Cependant, l'utilisation des prélèvements journaliers à Oysonville permet uniquement une surveillance discontinue. Des prélèvements successifs sont parfois séparés d'une dizaine de jours. Ces mesures constituent donc une indication de l'évolution des concentrations en produits phytosanitaires durant la période du 23 avril au 25 juin 2001. La figure III.B.1 présente l'évolution de ces concentrations.

concentration journalière en produits phytosanitaires à Oysonville



Graphique III.B.1 : Evolution des concentrations en produits phytosanitaires à Oysonville

On peut observer à Oysonville, les effets directs des épandages. Fin avril, on distingue de fortes concentrations en pendiméthaline et un pic enalachlore. A la mi-mai, un pic en fenpropimorphe est déterminé. Les périodes d'épandage concernant ces substances actives ont été vérifiées auprès de la FREDEC. Il s'agit des mois d'avril et de mai pour la pendiméthaline et l'alachlore. La période d'épandage est de mars à juin pour le fenpropimorphe. En ce qui concerne l'alachlore, il est très souvent associé pour les traitements à l'atrazine. Cette association ne peut-être pour le moment vérifier dans l'atmosphère.

Nous n'avons pas observé réellement de « pic d'épandage » pour le cyprodinil et les triazoles, même si leur présence correspond à la période d'épandage, se situant d'avril à mai. Les triazoles ne sont plus détectées dès la mi-mai et le cyprodinil à partir de début juin. Il est aussi possible que le comportement physique de ces composés ne donnent pas une concentration importante en phase atmosphérique après épandage (dégradation rapide dans l'atmosphère, volatilisation faible et lente). Les épandages de ces substances peuvent s'être produits avant la fin avril.

De façon générale, la teneur en pesticide dans l'atmosphère à partir de la mi-mai est moins importante. Elle semble indiquer la fin des périodes d'épandage. A partir de cette période nous observons peut-être un phénomène de volatilisation post-application. Les concentrations sont alors plus faibles. Le passage des produits phytosanitaires dans l'atmosphère dépendent de façon générale alors des propriétés physiques du composé et des conditions météorologiques. Malheureusement, nous ne possédons pas, pour le moment, de données supplémentaires. L'étude du comportement de ces composés, après application, sera prochainement une voie d'investigation pour Lig' Air.

Nous distinguons aussi une concentration en lindane de l'ordre du nanogramme. Ce produit n'est théoriquement plus utilisé en raison de son interdiction. Il faut noter que ce produit est considéré comme persistant et, par conséquent, soumis aux phénomènes de transport à grande distance. La trifluraline est aussi caractérisée hors de sa période d'épandage

(octobre, novembre) au même ordre de grandeur. Ce composé est beaucoup moins persistant, mais il est très volatil.

III.B.2 Chambord

A Chambord, seules les données des trois premiers prélèvements peuvent être utilisées. En effet, les prélèvements 4, 5, 8 et 9 ne sont pas exploitables au niveau analytique, en raison d'un important bruit de fond. Les prélèvements 6 et 7 n'ont pu être réalisés en raison des problèmes techniques. Nous observons une défaillance au niveau du débit, plutôt due à une usure du moteur de la pompe plus qu'à un réel colmatage. Pour effectuer les prélèvements 8 et 9, nous avons abaissé le débit. Cette opération s'est avérée sans réussite lors de l'analyse des prélèvements. Il est possible que les problèmes analytiques et techniques soient liés.

Les trois premiers prélèvements donnent les résultats suivants (tableau III.B.2) :

	Du 25/04/01 au 02/05/01	Du 02/05/01 au 09/05/01	Du 09/05/01 au 14/05/01
Concentration en alachlore (ng.m ⁻³)	-	2,00	interférences
Concentration en pendiméthaline (ng.m ⁻³)	-	0,38	-
Concentration en trifluraline (ng.m ⁻³)	0,18	0,50	0,47
Concentration en lindane (ng.m ⁻³)	-	1,25	1,08
Concentration en fenpropimorphe (ng.m ⁻³)	-	traces	-
Concentration « totale » (ng.m ⁻³)	0,18	4,13	1,55

Tableau III.B.2 : Concentrations à Chambord en produits phytosanitaires

Le site forestier, d'après la DRAF, n'est pas exploité. Des pesticides peuvent être utilisés pour traiter les arbres. Il s'agit principalement des composés suivant, d'après l'index phytosanitaire :

- deltaméthrine, diflubenzuron, bifenthrine pour les insecticides
- cyproconazole, myclobuanil, propiconazole pour les fongicides
- propyzamide, dichlorprop, paraquat, hexazinone, ... pour les herbicides

Nous avons recherché dans les prélèvements une partie de ces composés (hexazinone, bifenthrine, deltemethrine, cyproconazole), mais aucun n'a été caractérisé dans les trois prélèvements exploitables.

La présence de produits phytosanitaires dans l'atmosphère montre un éventuel transport à l'échelle locale. Une diffusion des zones rurales vers des zones non agricoles semble se produire.

Les concentrations sont du même ordre de grandeur qu'en milieu rural, lorsque les cultures sont déjà traitées. Les produits caractérisés sont identiques, même si ils sont moins nombreux, les limites de quantification de ces produits sont plus élevées. **Le nombre faible de prélèvements exploitables ne nous permet pas d'effectuer un suivi de l'évolution de ces composés de mai à juin 2001 et de conclure sans ambiguïté sur une diffusion de ces composés.**

III.B.3 Saint-Jean-de-Braye

Le site est équipé d'un préleveur hebdomadaire bas volume avec une cartouche XAD-2. Les limites de quantification sont, par conséquent, élevées. Elles varient environ entre 0,6 et 3 nanogrammes par mètre cube. Le tableau III.B.3 présente les concentrations déterminées sur les neuf semaines de campagne de prélèvement.

	Du 25/04 au 02/05	Du 02/05 au 09/05	Du 09/05 au 14/05	Du 14/05 au 22/05	Du 22/05 au 29/05	Du 29/05 au 05/06	Du 05/06 au 12/06	Du 12/06 au 20/06	Du 20/06 au 27/06
Alachlore (ng.m ⁻³)	-	-	I	0,87	1,15	-	1,00	1,09	-
Trifluraline (ng.m ⁻³)	0,61	1,03	1,39	-	-	-	-	-	-
Oxadiazon (ng.m ⁻³)	-	-	I	I	-	-	-	0,65	-
Lindane (ng.m ⁻³)	-	1,55	0,80	0,74	1,5	-	-	-	-
« Total » (ng.m ⁻³)	0,61	2,58	2,26	1,61	1,65	0	1	1,74	0

I = interférence

Tableau III.B.3 : Concentrations en produit phytosanitaire à Saint-Jean-de-Braye du 25/04/01 au 27/06/01

Les concentrations déterminées à Saint-Jean-de-Braye sont, comme à Chambord de l'ordre du nanogramme par mètre cube. Les substances caractérisées le sont en milieu rural, mis à part pour l'oxadiazon, sur lequel nous reviendrons dans le paragraphe suivant. Les limites de quantification élevées ne nous permettent pas d'avoir un suivi continu sur les neuf semaines de prélèvement.

III.B.4 Joué-Lès-Tours

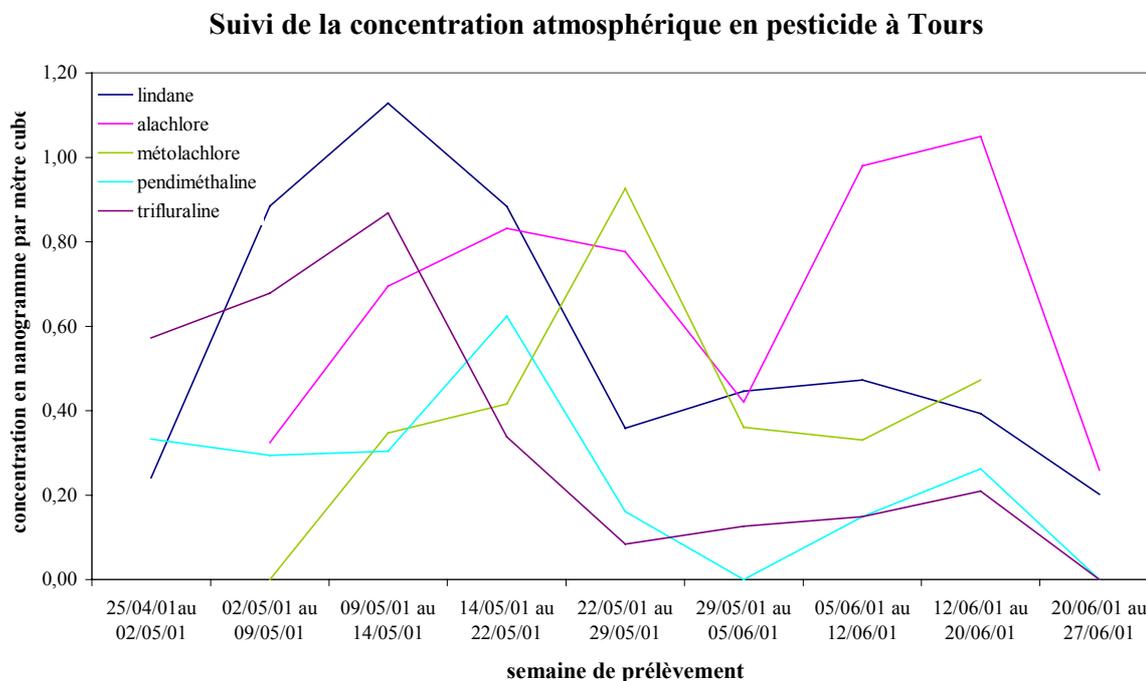
Le site est équipé d'un préleveur hebdomadaire moyen volume. Huit composés ont été caractérisés à des concentrations de l'ordre du nanogramme par mètre cube. Ces concentrations sont répertoriées ci-dessous.

	Du 25/04 au 02/05	Du 02/05 au 09/05	Du 09/05 au 14/05	Du 14/05 au 22/05	Du 22/05 au 29/05	Du 29/05 au 05/06	Du 05/06 au 12/06	Du 12/06 au 20/06	Du 20/06 au 27/06
Alachlore (ng.m ⁻³)	I	0,32	0,69	0,83	0,78	0,42	0,98	1,05	0,26
Métolachlore (ng.m ⁻³)	I	-	0,35	0,42	0,93	0,36	0,33	0,47	I
Pendiméthaline (ng.m ⁻³)	0,33	0,29	0,30	0,62	0,16	-	0,15	0,26	-
Cyprodinil (ng.m ⁻³)	-	0,15	-	-	-	-	-	-	-
Fenpropimorphe (ng.m ⁻³)	-	0,29	0,43	-	-	-	-	-	-
Trifluraline (ng.m ⁻³)	0,57	0,68	0,87	0,34	0,08	0,13	0,15	0,21	-
Oxadiazon(ng.m ⁻³)	-	0,12	1,13	-	-	-	0,12	0,18	I
Lindane(ng.m ⁻³)	0,24	0,88	1,13	0,88	0,36	0,45	0,47	0,39	0,20
« Total »(ng.m ⁻³)	1,14	2,73	4,9	3,09	2,31	1,25	2,2	2,56	0,46

I signifie interférence

Tableau III.B.4 : Concentrations en produits phytosanitaires à Joué-lès-Tours du 25/04/01 au 27/06/01

A Tours, un suivi continu de certains produits sur 9 semaines. Les composés : lindane, alachlore, métolachlore, pendiméthaline, trifluraline ont été régulièrement mesurés dans l'atmosphère. Les concentrations sont de l'ordre du nanogramme par mètre cube. Le graphique III.B.4 présente l'évolution de ces composés durant les neuf semaines de prélèvement.



Graphique III.B.4.a : Evolution des concentrations en pesticides à Joué-lès-Tours du 25/04/01 au 27/06/01

On peut noter un comportement similaire entre l'alachlore et la pendiméthaline, ainsi qu'entre la trifluraline et le lindane.

La caractérisation de l'oxadiazon à Joué-lès-Tours à quatre reprises n'est pas étonnante en milieu urbain. D'après la FREDEC, cet herbicide est très utilisé en zone non agricole par la SNCF, les mairies et les DDE. Les particuliers l'utilisent aussi de manière importante (ornement, gazons...). Les périodes de traitement urbain et d'utilisation par les particuliers correspondent à la saison du printemps. Aucune trace d'oxadiazon n'a été détectée sur le site de Oysonville en milieu rural, mais il a été caractérisé une fois à Saint-Jean-de-Braye en milieu périurbain. Par conséquent, l'oxadiazon peut constituer un indicateur de l'utilisation des produits phytosanitaires en milieu urbain.

III.C Perspectives

III.C.1 Eliminer les problèmes analytiques

Une partie des résultats n'est pas exploitable en raison des **problèmes d'interférences**. Ces interférences sont fréquentes pour les triazines et les amides, produits qui sont très utilisées dans notre région. Il est donc nécessaire de résoudre les problèmes d'interférences analytiques pour permettre la caractérisation de ces deux familles et diminuer aussi ces problèmes sur les autres composés. Pour cela, **nous envisageons de modifier les conditions de séparation lors de**

l'analyse chromatographique, ou d'incorporer une étape de purification des échantillons . Les deux possibilités seront testées au cours de l'année 2001-2002.

Afin de valider les concentrations déterminées, il est nécessaire de procéder à **une comparaison entre plusieurs laboratoires**. Nous avons contacté différents laboratoires, qui semblent prêts à développer une méthodologie d'analyse. Cette opération peut aussi nous permettre de tester d'autres modes d'extraction ou d'analyse.

La liste des produits phytosanitaires recherchés lors du printemps 2001 doit être validée. Les premiers résultats nous permettent déjà de la modifier en incorporant de nouveaux composés utilisés en région Centre. Il s'agit notamment du parathion-éthyl. Les produits éliminés sont des urées peu utilisées sur la région. Aucun des produits éliminés n'a été détecté lors de la campagne. Nous arrivons à un total de 52 produits analysés par le laboratoire IANESCO Chimie.

Les produits éliminés sont le métobromuron, le monuron, le monolinuron et le métoxuron

Les produits ajoutés sont le parathion éthyl, le chlorothalomil, le fenpropidine, le prochloraze, le bifénox, le pyridate, le propargite et le dimetomorphe.

Cette liste se doit d'être validée en multipliant les campagnes de prélèvement et les informations sur les activités agricoles. Un nouveau recensement des produits phytosanitaires utilisés en région Centre est en cours d'élaboration.

Au vu des résultats, un commentaire du procédé de sélection des substances actives s'impose. Sur les treize composés quantifiés, huit produits étaient considérés comme prioritaires. La recherche d'autres pesticides a permis de caractériser l'oxadiazon ou les triazoles (epoxiconazole et flusilazole). La sélection semble constituer une base indispensable à l'élaboration d'une liste de recherche, mais se restreindre uniquement à cette liste serait une négligence. En effet, la validation serait tronquée. On ne recherche pas d'autres produits et les expériences sont encore à multiplier pour mettre en évidence le suivi nécessaire de certains pesticides à priori non-retenus (oxadiazon par exemple) et définir des critères encore plus adéquats.

Les produits prioritaires non caractérisés ne sont pas à éliminer. En effet, pour l'isoproturon, le tébutame, le chlortoluron, les périodes de traitement ne correspondaient pas aux campagnes de prélèvements. Les problèmes analytiques ne permettaient pas la caractérisation des triazines (atrazine, terbuthylazine, simazine).

Enfin, il faut rappeler les points importants dans l'élaboration d'une sélection qui s'intéresse à la nécessité du suivi. Deux axes de sélection doivent être retenus: le produit phytosanitaire peut-il se retrouver dans l'atmosphère et le produit phytosanitaire est-il dangereux? Il est aussi très important d'approfondir les recherches sur les métabolites et de les inclure dans les sélections.

III.C.2 Améliorer la méthodologie de prélèvement

Prélèvement :

Afin d'éliminer les éventuels problèmes de contamination et de manipulation, nous désirons acquérir un nombre plus important de « cartouches de prélèvement ». Ainsi, les supports de prélèvement pourront être disposés dans les cartouches au laboratoire. Les

cartouches seront nettoyées et préparées par le laboratoire. **Nous n'aurons plus aucun contact avec les filtres ou les mousses en polyuréthane lors de la mise en place et de la récupération des échantillons dans les préleveurs.**

La comparaison des supports de prélèvement (XAD-2 et PUF) sera prolongée lors des différentes périodes de traitement. Cette opération permettra d'étendre cette étude à un nombre important de composés afin de conclure sur d'éventuelles différences de piégeage selon les supports

Transport :

Le transport des échantillons sera effectué dans des réserves de carboglace permettant la conservation des échantillons à une température négative pendant plusieurs jours.

Echantillonnage

Une campagne de prélèvement est prévue à l'automne 2001 afin de procéder à une comparaison entre laboratoires. Nous disposerons des cartouches préparées par les laboratoires. Nous porterons une attention particulière aux modifications analytiques destinées à minimiser les problèmes d'interférences.

Une extension géographique des campagnes de prélèvement est à prévoir. Nous devons nous intéresser aux cultures et aux agglomérations présentes au sud de la Loire. A plus long terme, nous pourrions aussi nous intéresser à des cultures plus spécifiques présentes dans le Val de Loire du type horticulture et culture légumière.

La stratégie de surveillance concerne différentes expositions (urbaine, périurbaine, rurale). Une surveillance est prévue sur quatre sites :

- zone rurale avec activité céréalière
- zone périurbaine avec activité céréalière
- zone périurbaine avec activité arboricole et viticole
- zone urbaine pavillonnaire avec aux alentours une activité viticole

Les prélèvements seront réalisés en continu de mars à juin et de septembre à novembre.

III.C.3 Etendre les collaborations

Nous travaillons en partenariat avec la FREDEC, le SRPV de la DRAF de la région Centre. Cette collaboration va nous permettre de connaître de façon plus précise les différentes périodes de traitement et les pratiques agricoles. Nous aurons ainsi connaissance des « Avertissements Agricoles » recommandant les périodes d'épandages. Ces organismes apportent les renseignements primordiaux pour **améliorer notre connaissance sur les activités agricoles et sur l'utilisation des produits phytosanitaires.**

La collaboration entre les réseaux de mesures, notamment limitrophes, peut nous permettre d'étudier des phénomènes de transport des produits phytosanitaires. Mais le premier bénéfice de cette collaboration sera la multiplication des expériences sur ce sujet, étant donné que nous disposons d'un nombre restreint d'études concernant les produits phytosanitaires dans l'air.

Nous devons nous rapprocher aussi des laboratoires de recherche pour **accroître et actualiser les informations relatives au comportement des pesticides dans l'atmosphère** (voies de dégradation, temps de vie...). Il est aussi intéressant d'étudier l'éventuel rôle de ces composés dans la chimie de l'atmosphère.

Les concentrations déterminées ne sont pas interprétées, pour le moment, au niveau toxicologique. Afin de développer les connaissances sur ce sujet, nous réfléchissons à mettre en place une **collaboration avec des organismes de santé** du type DRASS. Nous devons aussi acquérir une documentation plus importante sur les effets chroniques des pesticides.

Conclusion

D'après l'étude bibliographique, la caractérisation des produits phytosanitaires dans l'atmosphère est possible par différents modes de prélèvement et différents supports de piégeage.

Par conséquent, nous avons mis en place plusieurs méthodologies de prélèvement des pesticides dans l'air. Un protocole analytique, en collaboration avec un laboratoire d'analyse, a été déterminé. Une sélection des pesticides à rechercher dans les prélèvements a été effectué. L'objectif était de tester et comparer les différentes possibilités d'échantillonnage et obtenir une première estimation de la contamination de l'atmosphère par les produits phytosanitaires.

Pour cela, l'analyse de plus d'une soixantaine d'échantillons a été nécessaire. Treize pesticides à des concentrations variant de 0,15 à 15 nanogrammes par mètre cube ont été alors détecté dans l'atmosphère. Néanmoins, des interférences ne permettent pas toujours la caractérisation des composés.

La comparaison des modes de prélèvement montre que l'utilisation de l'ensemble des modes testés est envisageable. Cependant, pour des raisons économique, analytique et logistique, les prélèvements hebdomadaires paraissent préférables aux prélèvements journaliers.

La campagne de prélèvement du printemps 2001 montre la présence de produits phytosanitaires à Chambord en zone forestière. En milieu urbain et péri-urbain, des composés utilisés en agriculture sont trouvé dans l'atmosphère, mais aussi un composé (oxadiazon) employé majoritairement par les particuliers, les DDE et les municipalités. En milieu rural, nous observons l'effet des épandages sur les concentrations (une dizaine de nanogrammes par mètre cube) lors des périodes de traitement.

Des perspectives techniques et analytiques sont envisageables. Il apparaît nécessaire d'améliorer la procédure de transport des échantillons. La diminution des interférences est essentielle, pour la détection de l'ensemble des composés dans l'atmosphère. La multiplication des études sur ce sujet permettra de vérifier et d'approfondir les résultats obtenus. Une stratégie de surveillance pour 2002 est envisagée sur 4 sites d'exposition différentes durant les principales périodes d'épandage. Le développement de collaborations avec d'autres organismes devrait accroître les connaissances et faciliter l'interprétation des résultats.

Bibliographie

- [1] Cunnif P, Official methods of analysis of AOAC International. 16th Edition Editeur Arlington, VA :AOAC international. 1995 ISBN/ISSN 0935584544
- [2] A di Corcia, M Marchetti Method Development for Monitoring Pesticides in Environmental Waters : Liquid-Solid Extraction Followed by Liquid chromatography. Environm. Sci. Techno.26, n°1 66-74. 1992
- [3] B N Ames Pollution, Pesticides and Cancer, Journal of AOAC International 75 (1), 1-5 1992.
- [4] G André, Ecolochimie, chimie appliqué à l'environnement, édition Cultures et Techniques 1994 ISBN 2-7072-1142-6
- [5] Hayo M.G. van der Werf et Christophe Zimmer Un indicateur d'impact environnemental de pesticides basé sur un système expert à logique floue. INRA, Le Courier de l'Environnement n°34, juillet 1998
- [6] K Haraguchi, E Kitamura, T Yamashita, A Kido Simultaneous determination of traces pesticides in urban air. Atmos. Environm. 28 n°7 1319-1325 1994
- [7] M Chevreuil, M Gamouna, M J Teil, A Chesterikoff, Occurrence of organochlorines (PCBs, pesticides and herbicides (triazines, phenylurals)) in the atmosphere in the fallout form urbain and rural stations of the paris area. The Science of the total Environment 182, 25-37 1996
- [8] A Sanusi, M millet, H Wortham, P Mirabel A multiresidue method for determination of trace levels of pesticides in atmosphère. Analisis 25 302-308 1997
- [9] T ; Bidleman, M D Walla, R Roura, E Carr, S Schmidt, Organochlorine pesticides in the atmosphere of the the Southern Ocean and Antarctica. Marine pollution Bulletin26, 258-262 1993
- [10] S Cluzeau, MC Paternelle, C Lhoutellier, index phytosanitaire ACTA 2000. ISBN 2-85794-184-6
- [11] GREPPES Suivi de la contamination des eaux de pluie en trois sites de la région Centre, Résultats de campagne de Novembre 1997 à Mars 2000, 2001
- [12] Docteur Isabelle Tronc, Effets chroniques des pesticides sur la santé, Etat actuel des connaissances, Observatoire Régional de la Santé Bretagne, janvier 2001
- [13] M Trevisan, C Montepiaini ,L Ragossa, C Bartoletti, E Ioannilli, A A M Del Re, pesticides in Rainfall and air in Italy. Environmental Pollution 80, 31-39 1993
- [14] Hayo M.G. van der Werf évaluer l'impact des pesticides sur l'environnement INRA Le courrier de l'environnement n°31 Aout 1997

- [15] Environnement rural et risques respiratoires, actes du colloque Limoges, jeudi 7 décembre 2000.
- [16] Rapport du comité permanent de l'environnement et du développement durable , Les pesticides un choix judicieux s'impose pour protéger la santé et l'environnement, 2000 (<http://www.part.gc.ca/InfoComDoc/36/2/ENVI/Studies/Repports/envi01/11-ch4-f.html>)
- [17] Final Report by E Pathey, RL Desjardins and al, Atmosphéric Transfer of Agrochemicals, Great Lakes water Quality Initiatives, June 30 1994
- [18] A Sanusi, M millet, H Wortham, P Mirabel Atmospheric Contamination by Pesticides : Determination in the liquid, Gaseous and particule phases. Environment Science and Pollution Research 4 (3) 172-180 1997
- [19] Atkinson and al, Transformation of pesticides in the atmosphere : a state of art, Water, Air, and Soil Pollution 115 : 219-143,1999
- [20] Fabrice Marlière, Mesure des pesticides dans l'atmosphère, Laboratoire Central de la Qualité de l'air INERIS, Décembre 2000
- [21] Method EPA TO 4, Determination of Pesticides and Polychlorinated Biphenyls in Ambient Air Using High Volume Polyuréthane Foam (PUF) sampling Followed By Gas Chromatographic/MultiDetector US Environmental Protection Agency
- [22] Method EPA TO 10, Determination of Pesticides and Polychlorinated Biphenyls in Ambient Air Using Low Volume Polyuréthane Foam (PUF) sampling Followed By Gas Chromatographic/MultiDetector US Environmental Protection Agency
- [23] Niosh 5600, Organophosphorus Pesticides, Fourth Edition 8/15/94
- [24] Niosh 5602, Chlorinated and Organonitrogen herbicides (Air Sampling), Fourth Edition
- [25] K Haraguchi, E kitamura, T Yamashita, A Kido Simultaneous determination of trace pesticides in urban precipitation Atmospheric Environment 29 (2),247-253 1995
- [26] Foreman and al, An Accelerated Solvent Extraction GC/MS Method for the Determination of Multiple Classes of Pesticide Degradation Products in Ambient Air. Backround Information.USGS. 2000
- [27] M Clément, S Arzel, B Le Bot, R Seux and M Millet, Adsorption/Thermal desorption-GC-MS for the analysis of pesticides in the atmopshere
- [28] P. Pernot, Caractérisation et quantification de pesticides en atmosphère urbaine et périurbaine, Mémoire de DESS, 2000

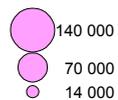
- [29] Erice Dabène, Florence Marié, Corinne Smith, Substances actives phytosanitaires caractéristiques utiles pour l'évaluation du comportement de quelques substances actives dans l'environnement, août 1995

Annexes

Annexe 1 : La région Centre



Population des préfctures de la région Centre



Annexe 2 : Quantité de matières actives utilisées en région Centre (source GREPPES)

Substances actives	Cultures	Types d'action	Quantités utilisées (en kg)	Surfaces totales (en ha)	Dose (kg/ha)	DT 50 (jours) valeurs extrêmes	Koc (cm ³ /g) valeurs extrêmes	Constante de Henry (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	DJA (mg/kg/jour)
Soufre micronisé	Arboriculture, Viticulture	(F)	692 900						
Carbendazime	Colza, tournesol, pois, blé, orge, vigne, betterave	F	302 236	1481550	0,204	8-32	200-246	1,6 E-6	0,03
Métolachlore	Maïs, Tournesol	H	217 567	313950	0,693	12-180	41-114	9,1 E-4	0,03
Tébutane	Colza	H	207 720	173100	1,2		20-30	-	0,15
Soufre trituré	Betterave industrielle	(F)	192 259						
Atrazine	Maïs, cultures légumières	H	189 901	151195	1,256	13-114	39-220	2,6 E-4	0,0005
Diflufénicanil	Blé, orge	H	185 601	1003250	0,185	90-260	1622-2369	-	0,25-
Trifluraline	Colza, tournesol, pois, cultures légumières	H	172 773	426600	0,405	186-255	1200-13700	16,8	0,001≤DJ A<0,01
Alachlore	Maïs, cultures légumières	H	170 699	151195	1,129	6-49	33-190	2,1 E-3	0,005
Aclonifen	Tournesol, pois, cultures légumières	H	156 367	255085	0,613	92-150	5318-10612	-	0,02
Mancozebe	Arboriculture, cultures légumières, vigne, horticulture	F	133 097	49663	2,680	1-2	2000-10000	-	0,5 OMS 0,3 Fra
Chlorméquat chlorure	Colza, blé, orge	C	129 399	49663	2,680	1-28	21-203	<1,6 E-9	0,05
Méta mitrone	Betterave	H	109 013	56630	1,925	8-32	200-246	9,6 E-9	0,03
Chlorothalomid	Pois, blé, orge, cultures légumières, vigne	F	89 809	1108747	0,081	4-90	1380-5800	3,4 E-2	0,01
Cuivre	Arboriculture, Cultures légumières, Viticultures	(F)	89 421						
Lindane	Grandes cultures	I	88 449	1579450	0,056	38-400	686-2550	9,8 E-1	0,001
Cyprodinil	Blé, orge, vigne	F	83 231	1015018	0,082	4-49	1550-2030	-	0,03
Glyfosinate	Arboriculture, vigne, horticulture	H	81 227	29430	2,760	38-60	500-2460	-	0,02
Chlortoluron	Blé, orge	H	72 234	1003250	0,072	30-135	146-311	5,3 E-5	0,02
Fluorochloridone	Tournesol	H	68 471	164200	0,147	1-38		8917	0,05
Sulfosate	Vigne	H	67 781	23535	2,880	3-7	54-3336	-	0,1
Aminotrazole	Arboriculture, vigne, Horticulture	H	66 335	29430	2,254	3-5	20-112	1,8 E-11	0,001≤DJ A<0,01
Soufre	Horticulture,	(F)	61 777						

Les pesticides en milieu atmosphérique : étude en région Centre

	viticulture								
Norflurazon	Arboriculture Vigne	H	61214	29430	2,080	21-181	241-0914	-	0,04
Thiocyanate d'amonium	Arboriculture Vigne	H	59507	29430	2,022	-	-	-	-
Arsenic de l'arsenite de sodium	vigne	F	57364	11767	4,875	-	-	-	-
Diuron	Arboriculture, cultures légumières, vigne, Horticultures	H	51623	31439	1,642	20-152	414-569	5,1 E-5	0,0015
Iprodiome	Colza, arboriculture, cultures légumières, vigne	F	48768	189757	0,257	7-30	223-543	1,4 E-5	0,6
Métazachlore	Colza	H	47256	173100	0,273	18-27	60	7,7 E-4	0,05
Terbutylazine	Vigne	H	46364	23535	1,970	30-90	162-447	4 E-3	0,0035
Pendiméthaline	Pois, vignes	H	40468	100918	0,401	30-150	5000-1700	3,78	0,05
Oryzalin	vigne	H	39137	11767	3,326	20-128	93-2700	1,61 E-4	0,05
Thirame	Vigne, horticulture	F	37611	11768	3,196	7-35	670	1,07 E-2	0,01
Isoproturon	Blé, orge	H	37120	1003250	0,037	11-35	78-228	9,7 E-6	0,006
Diclofop méthyl	Blé, orge	H	35114	1003250	0,035	1-265	16000-48500	-	0,01
Dichlorprop p	Blé, orge	H	34111	1003250	0,029	-	-	2,5 E-5	0,12
Pyriméthanil	Pois, vigne	F	33355	112685	0,296	27-34	75-500	-	0,01
Chlorure de choline	Blé, orge	C	32104	1003250	0,032	-	-	-	-
Fenpropimorphe	Blé, orge	F	31101	1003250	0,031	10-100	2772-5943	1,61 E-1	0,003
2,4 MCPA (ester)	Blé, orge	H	29094	1003250	0,029	6-43	1000	4,9 E-5	0,05
Fenpropidine	Blé, orge, betterave	F	28884	1031565	0,028	14-90	220-5604	>5,7 E-3	0,005
Chloridazone	Betterave	H	27522	56630	4,486	14-31	86-150	3,7	0,03
Hexaconazole	Pois, blé, orge, arboriculture, cultures légumières	F	27322	1092889	0,025	49-122	1040-2062	3,5 E-4	0,005
Phosmet	Arboriculture	i	27152	5895	4,606	4-20	358-820	-	0,01
Neburon	Pois	H	26745	89150	0,300	-	-	-	-
Propargite	Arboriculture, vigne	i	26546	89150	0,300	-	-	-	0,15 OMS 0,02 Fra
Zirame	Arboriculture	F	26528	11790	2,250	2	600	-	0,003
Simazine	Arboriculture, vigne	H	24808	29639	0,837	4-97	29-377	2,6 E-5	0,001
Sulcotrione	Maïs	H	24709	149750	0,165	2-6	17-160	-	<0,0001
Azinphosméthyl	Arboriculture	I	23757	5895	4,030	1-11	450-3700	1,52 E-5	0,005
Metconazole	Blé, orge	F	23075	1003250	0,023	98-469	1019-1592	-	0,001 ≤ DJ A < 0,01
Fosetyl-alluminium	Vigne, horticulture	F	22241	23535	0,945	1-2	-	3,9 E-8	3
2,4 MCPA (sels)	Blé, orge, cultures légumières	H	22111	1005050	0,022	6-43	20	4,9 E-5	0,05
Phosphamidone	Arboriculture	I	21723	5895	3,685	3-30	3-117	-	0,0005
Bromopropylate	Arboriculture, vigne	I	20601	29430	0,700	40-70	163-6309	9,4 E-3	0,03 OMS 0,01 Fra
Quinmerac	Colza, Betteraves industrielles	H	19757			30-100	600	9,4 E-6	0,08
Bentazone	Pois, cultures légumières	H	19506			7-98	0-35	7,4 E-5	0,01
Procymidone	Cultures	F	19249			28-84	1905	1,1	0,10

Les pesticides en milieu atmosphérique : étude en région Centre

	légumières Viticultures								
DNOC (sels et phénols)	Arboricultures Viticultures	H	18880			0-12	53-92		0,01
Clhorthal	Cultures légumières	H	18832			14-100	4000-6400		0,50
Captane	Arboriculture	F	18764			3-10	33-200	1 E-3	0,01
Vinchlozoline	Viticulture	F	16663			30	267	1,3 E-3	0,01
Mepiquat-chlorure	Blé, orges	C	16052			1000	1000 000		0,01
Epoxiconazole	Blé, orges	F	16052			47-187	947-2647		0,01
Ethephon	Blé, orges	CH	15225			5-8		1,5 E-9	0,05
MCPP	Blé, orge	H	15049	1003250	0,015	3-20	8-97	1 E-4	0,01
Flusilazole	Arboriculture Blé, orges Viticultures	F	14378			26-240	1000-203	8,8 E-2	0,001≤DJ A<0,01
Prochlorase	Blé, orges	F	13042			92-151	500-731	1,7 E-3	0,01
Bifenox	Blé, orges	H	13042			3-35	1800-2300	3 E-1	0,03
Folpel	Cultures légumières Viticultures	F	12884			2-4	7000-10000	0,38	0,01
Pyridate	Maïs	H	12429			25-55	30-188	3,3 E-5	0,02
Diethofencarbe	Viticulture	F	11768			1-6	53-280		0,1
Isoxaben	Viticulture	H	11767			90-120	365-860		0,05
Diquat	Cultures légumières, Viticultures	H	11091			1000	205- 1000000		0,001≤DJ A<0,01
Dicofol	Viticultures	I	10755			15-50	2920- 180000		0,001≤DJ A<0,01
Paraquat	Viticultures	H	9885			1800- 5000	1536		0,01
2,4 D (sels)	Arboricultures	H	9432			2-16	18-20	2,7 E -4	0,01
Fludioxonyl	Viticultures	F	9414			12000- 38500	8-25		0,03
Propiconazole	Blé, orges	F	9029			13-87	435-1463	4 E-4	0,04
Glufosinate	Arboricultures Cultures légumières	H	9018			7-40	1-100		0,02
Endosulfan	Grandes Cultures	I	8859			10-200	1115-200 000	2,9 E-2	0,01
Metirame-zinc	Viticultures	F	8743			6-20	500 000		0,03
Thiometon	Grandes cultures	I	8578			1-7	233 823	2,8 E-2	0,001≤DJ A<0,01
Quinalphos	Viticultures	I	8567			21	1532-3864		0,0001≤D JA<0,001
Zinebe	Viticultures, horticultures	F	8355			1	601		0,03
Cyproconazole	Blé, orges Betteraves industrielles	F	8253			30-196	302-697	7,3 E-5	0,01
Dithianon	Arboricultures	F	8253			5	177-19680		0,01
Tolyfluanide	Arboricultures	F	8147			2-11			0,1
Fluroxypir ester	Blé, orges	H	8026			5-15	30-41	3,6 E-4	0,2
Clomazone	Colza	H	7343			16-84	152-562	4 E-3	0,13
Doguidine	Arboriculture	F	7333			20	100 000		0,01
Lenacil	Betterave industrielle	H	7206			35-150	75-254		
Flumioxazine	Viticulture	H	7060						
Bromuconazole	Blé, orges	F	7023			48-98	474-1539		0,01
Cyhexatin	Viticulture	I	6778			50	4365		0,01
Difénonconazole	Arboriculture Colza,, Cultures légumières, Viticulture, betterave industrielle	F	6714			20-200	3165-4836	1,5 E-6	0,01

Les pesticides en milieu atmosphérique : étude en région Centre

Lambda cyhalothrine	Grandes cultures, Arboricultures, cultures légumières, viticultures	I	6423			6-40	180000-280000	1,8 E-2	0,02
Flufenoxuron	Arboricultures, viticulture	I	6357			42-180	20200		0,01
Thiophanate méthyl	Arboriculture	F	6190			10	9-1830		0,02
Clodinafop propargyl	Blé, orges	H	6020			1-5	251-2358		0,001≤DJ A<0,01
Benomyl	Viticultures	F	5884			1	950-3620		0,1
Methomyl	Viticultures	I	5884			5-54	33-59	1,9 E-5	0,03
Fluvalinate	Grandes cultures, Arboriculture, Viticulture	I	5789			2-40	11000-15 890 000		0,01
Oxadixyl	Cultures légumières, Viticultures	F	5753			57-180	12-20	2,7 E-7	0,01
Metribuzine	Cultures légumières	H	5213			23-180	17-106	<2,4 E-4	0,03
Diethion	Viticulture	I	5212			8-90	6000-16000		0,001≤DJ A<0,01
Tebuconazole	Blé, orges Viticultures	F	5075			43-652	803-1251	9,3 E-6	0,03
Chlorfenvinphos	Cultures légumières	I	5035			7-70	894-927		0,0001≤D JA<0,001
Fenoxaprop-ethyl	Blé, orges	H	5016			1-14	9490-53700	5,6 E-4	0,001
Diflufenican	Blé, orges	H	5016			90-260	1622-2369		0,25
Bromoxynil (toutes formes)	Mais	H	4942			1-10	107-293	1,3 E-5	0,01
Flutriafol	Pois, cultures légumières	F	4851			730-1825	300	1,2 E-6	0,01
Imidaclopride	Arboriculture, betterave industrielle	I	4824			62-196	120-411		0,05
Pacloutrazol	Colza	C	4328			120-330	300		0,1
Azoxystrobine	Viticultures	F	4318						
Cycloxydime	Betterave industrielle	H	4247			1	105-945		0,07
Linuron	Pois, cultures légumières	H	4081	90683	0,045	60-150	229-863	6,6 E-3	0,001≤DJ A<0,01
Fenoxycarbe	Arboriculture	I	4073			1	1000-17400		0,1
Trinexapac-ethyl	Blé, orge	C	4013			5-32	60-635		0,05
Cymoxanil	Cultures légumières Viticultures	F	3964			1-14	17-100	1,6 E-5	0,05
Dinocap	Viticultures	F	3695			5-6	550		0,001≤DJ A<0,01
Parathion méthyl	Viticultures	I	3530			14-30	230-670	9,6 E-4	
Fluazifop-P-butyl	Cultures légumières, betteraves industrielles	H	3515			2-140	3500-5700		0,01
Pyrimicarbe	Arboricultures Cultures légumières	I	3180			4-20	741-793		0,02
Fenpropathrine	Viticultures	I	3177			28-120	1060		0,01
Fenitrothion	Viticultures	I	3142			12-42	191-1595	3,6 E-3	0,01
Vamidothion	Arboriculture	I	2948			4-136	2-1		0,01
Malathion	Viticulture, horticulture	I	2942			0-25	93-800	2,8 E-3	0,3
Fentine acetate	Betterave industrielle	F	2548			140	1720-3956		0,0001≤D JA<0,001
Clopyralid	Maïs, blé, orge	H	2306	1153000	0,002	12-70	1-12	3,1 E-5	0,05

Les pesticides en milieu atmosphérique : étude en région Centre

Mercaptodiméthur	Cultures légumières	I	1980			7-120	207-870		0,001≤DJ A<0,01
Diméthomorphe	Cultures légumières	F	1871			14-50	274-710		0,05
Ofurace	Viticultures	F	1765						0,01
Benalaxyl	Viticultures	F	1471			20-100	2718-7173	5,9 E-3	0,05
Benfuracarbe	Cultures légumières	I	1469			1			0,01
Tétradifon	Viticultures	I	1412				100		0,02
Triazamate	Betterave industrielle	I	1387			0-17	257		0,001≤DJ A<0,01
Deltaméthrine	Grandes Cultures Cultures légumières Betterave industrielle	I	1360			17-49	460000-16300000	>0,5	0.01
Carbofuran	Cultures légumières	I	1241			7-90	9-105	2,5 E-5	0,001≤DJ A<0,01
Nicosulfuron	Maïs	H	1198			5-22	5-50		0,4
Tebufenpyrad	Arboriculture, Viticulture	I	1183			20-55	3600-7000		0,001≤DJ A<0,01
Tetraconazole	Viticulture	F	1177			54	500		0,02
Clofentezine	Viticulture	I	1177			36-39	239		0,02
Pyridabene	Viticulture	I	1177			55	10664-81322		0,01
Metsulfuron Methyl	Blé, orge	H	1003			4-71	2-60	1,3 E-11	0,23
Cloquitocet Mexyl	Blé, orge	H	1003			4-8	6000-19000		0,04
Propyzamide	Cultures légumières	H	990			10-112	1166-4876	1,9 E-1	0,01
Phenmediphame	Cultures légumières	H	810			25-55	1166-4876	8,3 E-8	0,01
Amitraze	Arboriculture	I	744			1-2	1000-2000		0,001≤DJ A<0,01
Formetanate	Cultures légumières	I	605			1-100	1000 000		0,001≤DJ A<0,01
Diflubenzuron	Arboriculture	I	590			2-150	6790-10600	4,7 E-4	0,02
Parathion ethyl	Viticulture	I	530			5-19	1133-1710	8,1 E-3	0,001≤DJ A<0,01
Triflousulfuron methyl	Betterave industrielle	H	425			2-3	32-150		0,04
Alphaméthrine	Viticulture	I	412			30-112	16344		0,03
Myclobutanil	Viticultures Cultures légumières	F	325			66-280	610-730		0,03
Treflubenzuron	Arboriculture	I	295			14-84	1000		0,01
Carbaryl	Arboriculture	I	295			7-22	47-213		0,001≤DJ A<0,01
Bifenthrine	Viticulture	I	235			7-62	5000-150000		0,02
Cyperméthrine	Cultures légumières Viticultures	I	215			7-82	160 000-200 000	3,9 E-4	0,05
Gibberellines A4A7	Arboricultures	CP	159						
NAD		C	88						
Chlorprophame	Cultures légumières	CH	84			30-65	245-1150		0,1
Metalaxyl	Cultures légumières	F	60			4-79	29-287		0,03
Triforine	Cultures légumières Horticultures	F	60			3-21	170-550		0,02
Acrinathrine	Cultures légumières	I	17			23-52	30269-73960		0,02

Abamectin	Arboricultures	I	13						0,001 ≤ DJ A < 0,01
Imazaquine		C	0			30-90	20		0,25

Annexe 3 Les constantes d'échange (sol, eau, air)

Les constantes physiques qui gouvernent les échanges entre les différents milieux sont :

- Le coefficient de partage carbone organique-eau K_{oc} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
Cette constante représente la sorption d'un produit par rapport au sol.

$$K_{oc} = \frac{K}{(\%OC)}$$

K est le coefficient de partage sol-eau mesuré expérimentalement (en mettant en présence une solution de produit et une masse donnée de sol). Cette valeur est divisée par le pourcentage en carbone organique du sol considéré (% OC), afin de rendre le K_{oc} relativement indépendant de la nature du sol. Le K_{oc} d'un produit est généralement donné par un intervalle de valeur, rendant compte de la gamme de variation des sols (teneur en matière organique, textures...). Il est à noter, que pour les substances souvent de nature ionique ayant une forte affinité pour les colloïdes minéraux du sol (argiles, oxydes de fer...), le K_{oc} ne constitue pas une bonne estimation de la mobilité dans le sol pour ces produits [29].

- La demie-vie dans le sol (DT 50 en jours) est calculée soit en laboratoire soit en plein champ. Elle prend en compte la dégradation biotique ou abiotique du produit dans le sol. Les calculs en plein champ permettent d'intégrer aussi les différentes migrations (volatilisation, ruissellement, absorption par les plantes...). Les résultats sont alors très dépendants des conditions et présentent une large variabilité [29].

- L'indice de mobilité de Gustafson (GUS: Groundwater Ubiquity Score) est un indicateur de potentiel de mouvement des produits phytosanitaires du sol vers les eaux souterraines. Il dépend de la DT 50 et du K_{oc} . Cet indice est théorique, les conditions de traitement et les caractéristiques des milieux concernés ne peuvent être réellement prises en compte. Les recherches effectuées n'ont pas toujours validé les prédictions établies en utilisant cet indicateur [21].

- La constante d'Henry (H en $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) représente, à l'équilibre, le rapport entre la fraction molaire du produit présent à l'état liquide et la fraction à l'état gazeux. De ce fait, cette constante indique la tendance d'un produit à se volatiliser. Plus la constante d'Henry est élevée, plus le produit est volatil. Il est convenu que les composés pour lesquels H est supérieur à $2,5 \cdot 10^{-5}$ ou 10^{-5} sont considérés comme volatils [5, 29]. La température, le degré faible d'adsorption du produit sur les particules du sol et l'humidité vont déplacer l'équilibre vers l'état gazeux. Plus le sol est humide, moins le produit va pénétrer. Il restera alors « disponible à la volatilisation » sur la surface du sol en phase aqueuse, le principe est le même pour l'adsorption sur les particules du sol.

- Le coefficient de partage n-octanol eau K_{ow} mesure la distribution à l'équilibre d'une substance entre une phase lipophile et une phase hydrophile.

$$K_{ow} = \frac{Coctanol}{Ceau}$$

$Coctanol$ représente la concentration du produit dans l'octanol normal et $Ceau$ celle dans l'eau. Ainsi, K_{ow} permet d'évaluer la tendance d'un produit à s'accumuler dans les membranes biologiques et, par conséquent, dans les organismes vivants, ce fut le cas pour le DDT. Le risque de bio accumulation est considéré élevé lorsque le logarithme du K_{ow} est supérieur à 3 [29].

Annexe 4 : Les modèles d'impact

Différents modèles d'impact général de l'utilisation des pesticides sur l'environnement ont été développés. Higley et Wintersteen (1992) tentent d'approcher le compromis entre les facteurs économiques et environnementaux. Hornsby (1992) propose de répertorier les produits phytosanitaires selon leurs capacités à altérer la qualité de l'eau, en prenant en compte le Koc et la DT 50. Le même objectif est recherché par Reus et Pak en considérant le Kow, la DT 50 et la dose utilisée. Kovack et ses collaborateurs décrivent en 1992 les effets des pesticides sur le personnel agricole, sur le consommateur et sur l'environnement. Le potentiel d'impact est alors calculé en multipliant la toxicité du pesticide et son potentiel de contamination. Vereijken et Wijnands se sont intéressés aux trois compartiments : eau, sol et air. Le système de calcul est basé sur la DT 50, le Kow, la pression de vapeur de la substance et sa masse active appliquée. Les données toxicologiques (DJA et DL 50) ne sont pas prises en compte, car elles sont jugées incomplètes. En conséquence, les efforts pour les auteurs devraient être portés sur la réduction des émissions [14].

Hayo M.G. van der Werf et Christophe Zimmer proposent une méthode de calcul d'un indicateur d'impact environnemental de pesticides basée sur un système expert à logique floue. Ils prennent en compte la contamination possible de trois milieux : eaux souterraines, eaux de surface et air. Le calcul des indicateurs est effectué à partir de plusieurs paramètres comme la DT 50, la dose, la persistance, le GUS, le type d'application, la constante de Henry.... Cet indicateur attribue une fonction à chaque paramètre donnant alors des règles de décisions suivant la valeur obtenue. Puis un calcul global est effectué permettant d'évaluer l'impact environnemental d'un produit ou d'un mélange. Ces calculs nécessitent la connaissance précise des conditions d'utilisation : type d'application, risque de lessivage de la passerelle, dose employée.... Ce système a besoin d'être validé par une pratique expérimentale. Il possède le mérite de décrire les différentes variables d'entrée qui peuvent être prises en compte et de proposer une quantification de la synergie de ces variables [5].

Annexe 5 : Déroulement technique de la campagne Printemps 2001

Chambord			
Début du prélèvement	Arrêt du prélèvement	Volume prélevé	Envoi au laboratoire
25/04/2001	02/05/2001	40 m ³	02/05/2001
02/05/2001	09/05/2001	40 m ³	10/05/2001
09/05/2001	14/05/2001	27,5 m ³	14/05/2001
14/05/2001	22/05/2001	46 m ³	22/05/2001
22/05/2001	29/05/2001	34,5 m ³	30/05/2001
29/05/2001	05/06/2001	Problème technique	
05/06/2001	12/06/2001	Problème technique	
12/05/2001	20/06/2001	35 m ³	20/06/2001
20/06/2001	27/06/2001	30 m ³	27/06/2001
Saint-Jean-de-Braye			
Début du prélèvement	Arrêt du prélèvement	Volume prélevé	Envoi au laboratoire
26/04/2001	02/05/2001	18 m ³	02/05/2001
02/05/2001	09/05/2001	19 m ³	10/05/2001
09/05/2001	14/05/2001	15 m ³	14/05/2001
14/05/2001	22/05/2001	23 m ³	22/05/2001
22/05/2001	29/05/2001	20 m ³	30/05/2001
29/05/2001	05/06/2001	20 m ³	05/06/2001
05/06/2001	12/06/2001	20 m ³	12/06/2001
12/05/2001	20/06/2001	23 m ³	20/06/2001
20/06/2001	27/06/2001	19,5 m ³	27/06/2001
Joué-lès-Tours			
Début du prélèvement	Arrêt du prélèvement	Volume prélevé	Envoi au laboratoire
25/04/2001	02/05/2001	166 m ³	02/05/2001
02/05/2001	09/05/2001	169,5 m ³	10/05/2001
09/05/2001	14/05/2001	115 m ³	14/05/2001
14/05/2001	22/05/2001	192,5 m ³	22/05/2001
22/05/2001	29/05/2001	167 m ³	30/05/2001
29/05/2001	05/06/2001	166 m ³	05/06/2001
05/06/2001	12/06/2001	168 m ³	12/06/2001
12/05/2001	20/06/2001	190,5 m ³	20/06/2001
20/06/2001	27/06/2001	173 m ³	27/06/2001
Oysonville			
Début du prélèvement	Arrêt du prélèvement	Volume prélevé	Envoi au laboratoire
23/04/01 à 9h02	24/04/01 à 8h53	381,5 m ³	24/04/2001
26/04/01 à 8h57	27/04/01 à 8h51	382,5 m ³	02/05/2001
10/05/01 à 8h29	11/05/01 à 8h39	386,5 m ³	11/05/2001
22/05/01 à 14h44	23/05/01 à 14h26	379 m ³	23/05/2001
31/05/01 à 8h25	01/06/01 à 8h14	381 m ³	01/06/2001
07/06/01 à 8h20	08/06/01 à 14h50	488 m ³	08/06/2001
21/06/01 à 8h17	22/06/01 à 8h30	363 m ³	22/06/2001
25/06/01 à 8h11	26/06/01 à 8h09	359 m ³	26/06/2001

Résumé

L'emploi des produits phytosanitaires peut entraîner la contamination de l'atmosphère. L'étude bibliographique a révélé plusieurs méthodes de caractérisation des pesticides dans l'air. Deux normes américaines existent pour les prélèvements à haut-volume et les prélèvements à bas-volume. Ces normes servent de base de travail au niveau de la méthodologie de prélèvement et du protocole analytique. Les supports de piégeage, qui semblent les plus adéquats, sont les filtres en quartz associés soit à des mousses en polyuréthane, soit à des absorbants XAD-2.

L'échantillonnage a été effectué à l'aide de préleveur bas-volume à cadence hebdomadaire (2 ou 4 L.min⁻¹), moyen-volume hebdomadaire (1 m³.h⁻¹), et haut-volume journalier (15 m³.h⁻¹). Pour le bas volume, les mousses en polyuréthane et les absorbants XAD-2 sont utilisés.

Une étude comparative des différents modes de prélèvements a été effectuée du 27 mars au 14 avril 2001. Cette étude visait à déterminer la méthode la plus favorable aux niveaux analytique, économique, logistique et technique. Elle révèle que les prélèvements hebdomadaires sont préférables.

Du 25 avril au 27 juin 2001, une campagne de prélèvement sur quatre sites en région Centre (forestier, urbain, péri-urbain et rural) a montré la contamination de l'atmosphère. Les concentrations varient du dixième à la dizaine de nanogrammes par mètre cube d'air. Plusieurs pesticides ont été caractérisés sur les différents sites. Un parallèle a été mis en évidence entre les périodes d'épandage et l'évolution des concentrations dans l'atmosphère en milieu rural, se diffusant probablement vers les zones non-agricoles. L'utilisation « urbaine » des pesticides entraînerait aussi une contamination.

Nous envisageons de prolonger et d'étendre cette étude afin de vérifier et d'approfondir les premiers résultats. La collaboration avec d'autres organismes permettra et facilitera l'interprétation de ces résultats, notamment au niveau de la toxicologie et du comportement de ces composés dans l'atmosphère.