

***PREMIERES MESURES EXPLORATOIRES
DE PRODUITS PHYTOSANITAIRES DANS L'ATMOSPHERE
DES PAYS DE LA LOIRE***



- RESULTATS DES CAMPAGNES 2002 -

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS	1
Résumé - conclusions & perspectives.....	2
Introduction	10
I. Les produits phytosanitaires dans l'atmosphère	11
– étude bibliographique –	11
I.1. Sources et puits de phytosanitaires dans l'atmosphère	12
I.1.1 Les sources.....	12
I.1.1.1 La dérive lors de l'application	12
I.1.1.2 La volatilisation de post traitement.....	12
I.1.1.3. L'érosion éolienne	13
I.1.2. Les puits de pesticides.....	13
I.2. Les différentes techniques de collectes.....	13
I.2.1. Phase gazeuse et particulaire : une nécessité	13
I.2.2. Principe de collecte.....	13
I.2.2.1. Prélèvement de la phase particulaire.....	14
I.2.2.2. Prélèvement de la phase gazeuse.....	14
I.2.2.2.1. Les résines.....	15
I.2.2.2.2. Les mousses en polyuréthane (PUF).....	15
I.2.2.2.3. Mélange résine et mousse	15
I.2.2.3. Choix des substrats de collecte	15
I.2.2.4. Les appareils de collectes	16
I.2.2.4.1. Les collecteurs à bas volume d'aspiration (inférieur à 1m ³ /h).....	16
I.2.2.4.2. Collecteurs à haut débit d'aspiration (plusieurs dizaines de m ³ /heures).....	16
I.2.2.4.3. Collecteurs à moyen débit d'aspiration (1m ³ /h)	16
I.2.2.5. Conclusions sur la collecte atmosphérique.....	16
I.3. Conditionnement, extraction et analyse	17
I.3.1. Le conditionnement des substrats de collecte	17
I.3.2. L'extraction des molécules collectées sur les substrats	17
I.3.3. L'analyse	18
I.4. Conclusions.....	18
II. Présentation des deux campagnes de mesure	19
II.1. Spécificités agricoles de la Région des Pays de la Loire.....	20
II.2. Objectifs principaux de l'étude	21
II.3. Dispositif de mesure - moyens mis en oeuvre.....	21
II.3.1. Mesures en zones viticoles.....	21
II.3.1.1. Mesures à proximité des zones de traitements.....	21
II.3.1.2. Mesures dans l'agglomération nantaise	22
II.3.1. Mesures en zones de maraîchage	23
II.3.1.1. Mesures à proximité des zones de traitement.....	23
II.3.2. Mesures dans l'agglomération nantaise	24
II.4. Les périodes de mesures	24
II.4.1 Mesures en zones viticoles.....	24
II.4.2 mesures en zones de maraîchages	24
II.4.3. Récapitulatif des moyens mis en oeuvre	25
II.5. Détermination des molécules à analyser	26
II.5.1. La méthode utilisée	26
II.5.1.1. Création de la base de donnée	26
II.5.1.2. La sélection des molécules	26

II.6. Choix du laboratoire d'analyse	27
III. Résultats et Interprétations	28
III.1. Validations des données	29
III.1.1. Les blancs – éventuelles contaminations lors des procédures de nettoyage et d'extraction.....	30
III.1.2. Détermination des taux de récupération - validité de la méthode d'extraction.....	30
III.1.3. Présence d'interférences.....	31
III.1.4. Tests de perçage – calcul de rendements en conditions réelles.	31
III.1.5. conclusions	33
III.2. Campagne de mesure en zone viticoles	34
III.2.1. Rappel des périodes de mesure et du dispositif mis en œuvre.	35
III.2.2. Comparaison avec d'autres études.....	35
III.2.3. Les molécules détectées et les gammes de concentrations rencontrées : différents comportements entre les molécules	36
III.2.4. Variations spatiales des concentrations	38
III.2.5. Comparaison haut débit moyen débit.....	43
III.2.6. Variations temporelles : un reflet des périodes de traitement	47
III.3. Mesure en zones de maraîchage	49
III.3.1. Rappel des périodes de mesures et des moyens mis en œuvre	50
III.3.2. Fréquence de détection des molécules et gamme de concentrations associées.	50
III.3.4. Comparaison haut débit - moyen débit : confirmation des résultats obtenus en zones viticoles	55
III.3.5. Conclusions.....	56
 Annexe 1	 58
Annexe 2 :	59
Annexe 3	61

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier Monsieur Souyris directeur du lycée agricole de Briacé et Monsieur le Maire de St Julien de Concelles pour avoir autorisé l'installation des différents préleveurs sur leurs terrains ainsi que leurs collaborateurs pour avoir tout mis en oeuvre pour faciliter leurs implantations.

Nous remercions également Madame Brochard et Monsieur Brosseau, conseillers viticoles et Madame Eymond, conseillère au Comité Départemental de Développement Maraîcher pour les nombreuses informations qu'ils nous ont fournies.

RESUME - CONCLUSIONS & PERSPECTIVES

Premières mesures exploratoires de produits phytosanitaires dans l'atmosphère des Pays de la Loire

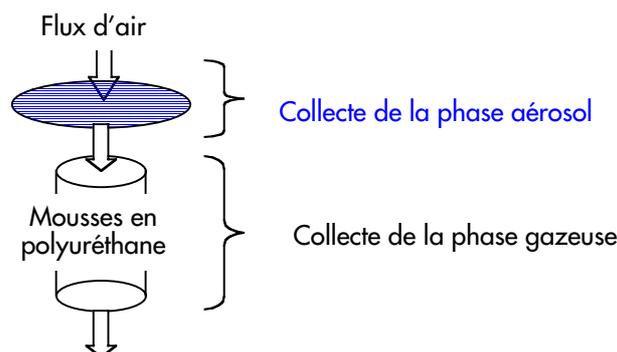
Les pesticides ou produits phytosanitaires regroupent l'ensemble d'un grand nombre de produits chimiques utilisés pour la protection des cultures. Sous le terme de pesticides, plusieurs familles sont différenciées selon leurs actions. Les herbicides sont destinés à la destruction des mauvaises herbes c'est à dire des végétaux qui nuisent au rendement des cultures. Les insecticides s'attaquent aux insectes tandis que les fongicides sont utilisés pour éradiquer champignons mais aussi bactéries et virus, causes de nombreuses maladies de cultures. L'utilisation croissante de ces molécules a permis d'améliorer les rendements et la diversité des cultures.

Toutefois, l'usage de ces produits a des répercussions sur le réservoir atmosphérique. Dans la Région des pays de la Loire, région fortement agricole, aucune mesure directe dans l'atmosphère n'avait été réalisée. Air Pays de la Loire a initié en 2001 un programme de mesure des pesticides dans l'air. Ce programme s'inscrit dans l'axe de diversification des mesures soutenu par le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable. Un groupe de travail national auquel participe Air Pays de la Loire a été créé sur cette thématique.

Ce programme a débuté par une étude qui a permis de déterminer les techniques de collectes et d'analyses. Suite à cette étude deux campagnes de mesures ont été menés en 2002 dans deux activités agricoles spécifiques de la Région : **la viticulture (Pays du Vignoble Nantais) et le maraîchage (vallée de la Loire).**

Une étude bibliographique qui a permis de définir le système de collecte et les techniques d'analyses associées.

La collecte des pesticides présents dans l'air se fait par pompage d'air et piégeage des particules sur un filtre en fibres de quartz et des molécules gazeuses sur une mousse en polyuréthane. La collecte des aérosols se fait en amont par rapport au sens d'aspiration.



Deux types de collecteurs ont été utilisés : deux préleveurs moyen débit avec un débit d'aspiration d'un m^3/h et un collecteur haut débit ($30 \text{ m}^3/\text{h}$)



Collecteurs haut et moyen débit

Après réalisation des prélèvements l'extraction des pesticides piégés sur les filtres et les mousses en polyuréthane est réalisée en laboratoire selon les normes de l'agence américaine de protection de l'environnement (US EPA TO 4A ET TO 10A). Une cinquantaine de molécules choisies selon leurs caractéristiques physico-chimiques et leurs utilisations ont été analysées par chromatographie Liquide Haute Performance et Chromatographie Gazeuse couplée à un Spectromètre de masse.

Deux campagnes de mesures en 2002 : viticulture pendant 2 mois (du 27 mai au 26 juillet) et maraîchage durant 1 mois (du 12 août au 6 septembre)

Quatre objectifs principaux :

- Se focaliser sur les mesures de pesticides utilisés en zones viticoles et maraîchères

Le choix s'est porté sur l'étude du vignoble du Pays Nantais et des zones maraîchères de bord de Loire, cultures proches de l'agglomération nantaise.

- Des mesures simultanées à proximité des zones de traitements et dans l'agglomération nantaise

Des mesures à proximité immédiate des zones de traitements et dans Nantes ont été réalisées en parallèle afin de connaître l'éventuel impact des traitements agricoles sur l'air urbain.

- Se focaliser sur les périodes de traitement

Les premières mesures sont réalisées durant les périodes de traitements des cultures, périodes qui sont les plus propices à la présence de produits phytosanitaires dans l'air.

- Comparer les stratégies d'échantillonnage

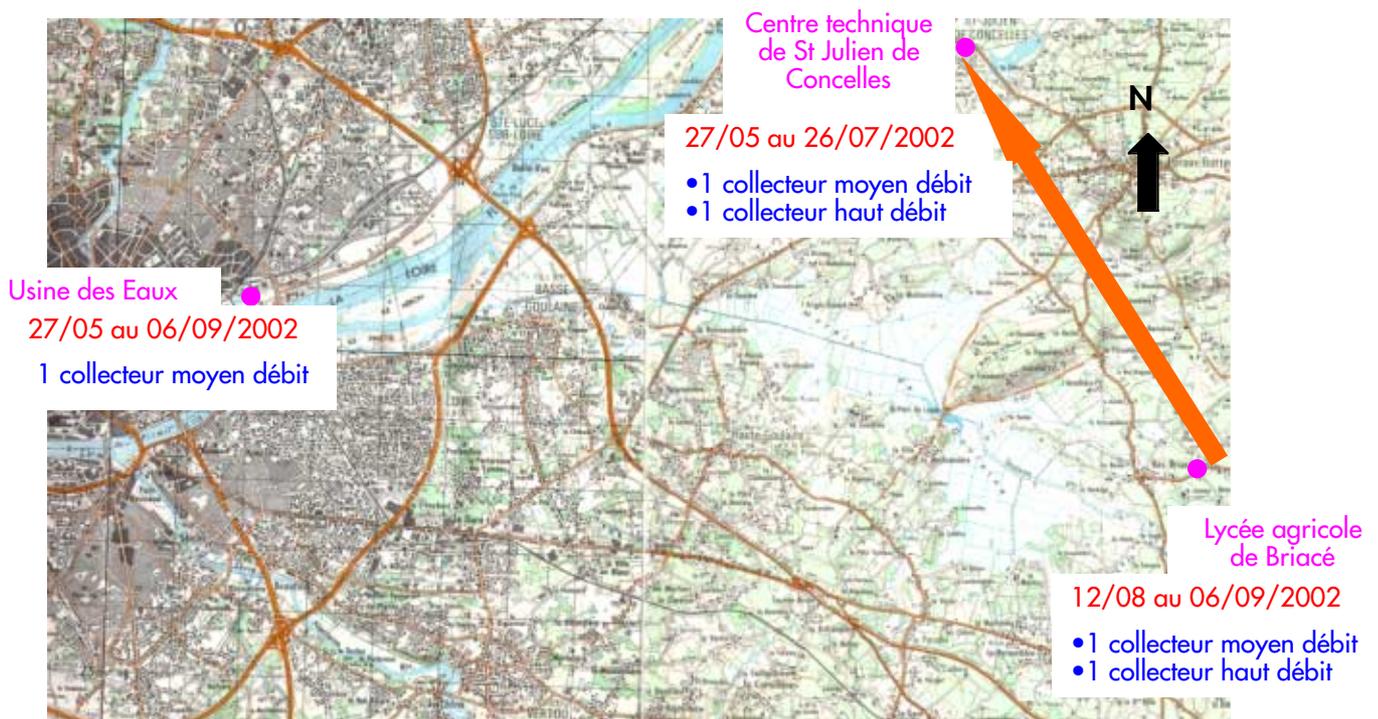
Enfin le quatrième objectif est de déterminer la stratégie d'échantillonnage à privilégier à l'avenir et notamment d'étudier la relation entre les résultats obtenus lors de prélèvements journaliers (collecteur haut débit) et ceux effectués sur plusieurs jours à l'aide des collecteurs moyen débit.

Un dispositif complet de mesure

Pour répondre à ces objectifs un dispositif complet de mesure a été mis en œuvre.

Durant le printemps et l'été 2002 deux collecteurs (haut et moyen débit) ont été installés au niveau du lycée agricole de Briacé dans le cœur du Vignoble Nantais. Ils réalisaient des prélèvements simultanés avec des temps de pompages différents (un jour pour le collecteur haut débit et 4 ou 7 jours pour le préleveur moyen débit). Parallèlement des mesures sur 4 ou 7 jours à l'aide d'un préleveur moyen débit étaient réalisées dans l'agglomération nantaise sur le site de l'usine des Eaux.

Le dispositif localisé en zone viticole a ensuite été déplacé à St Julien de Concelles en zones maraîchères pour la seconde campagne.



Des résultats validés sur le plan métrologique

Compte tenu du caractère novateur de ce type de mesure, différents tests de validité ont été effectués (tests de blancs, tests de récupération et de perçage) ; ils indiquent que :

- **Les procédures de nettoyage utilisées n'engendrent pas de contaminations parasites sur les 49 molécules recherchées.**
- **La procédure d'extraction des substrats de collecte fournit des résultats conformes aux normes de l'US EPA pour la quasi totalité des molécules recherchées.** Seules, quatre molécules dont la détection analytique est difficile, présentent des taux de récupération supérieures aux normes.
- 8 molécules sur les 49 recherchées, présentent des interférents systématiques et ne seront donc pas considérées dans cette étude. Ces molécules ont globalement été peu détectées dans cette étude.
- Les tests de perçage réalisés en conditions réelles sur 3 prélèvements ont permis de déterminer les rendements de collecte c'est à dire l'efficacité de capture des molécules gazeuses par la mousse en polyuréthane. **Ces rendements sont proches de 100% caractéristiques d'une très bonne efficacité de collecte pour 6 molécules sur les 8 détectées.** Le Lindane et la Trifluraline présentent des rendements inférieurs à 40 %. Il faut toutefois noter que les concentrations atmosphériques étaient proches des limites de quantification.

Mesures en zones viticoles

28 molécules détectées à Nantes et Briacé.

Parmi ces produits deux catégories se distinguent :

- Des molécules qui sont très fréquemment mesurées (fréquences supérieures à 80 %) mais à de très faibles concentrations (inférieures au ng/m^3) à Nantes et Briacé. C'est le cas **du lindane, de l'atrazine et de la trifluraline.** **Ces molécules ne sont pas spécifiques aux traitements viticoles, mais sont utilisées dans le traitement des grandes cultures (hormis le lindane qui est actuellement interdit).**
- Des molécules qui sont fréquemment mesurées dans l'air à des concentrations plus élevées notamment à Briacé.

Ce sont : - **le folpel** qui a été détecté dans la quasi totalité des prélèvements effectués à Briacé à des concentrations supérieures à $5 \text{ ng}/\text{m}^3$.
- **le Chlorpyrifos éthyl.** Cette molécule a été mesurée dans plus de 80 % des prélèvements de Briacé à des concentrations supérieures à $5 \text{ ng}/\text{m}^3$ dans près de 40 % des cas
- **le Cyprodinil** qui a été mesuré dans 30 % des cas à des concentrations supérieures à $5 \text{ ng}/\text{m}^3$
- et dans une moindre mesure, **le parathion méthyl** qui a été détecté dans 90 % des prélèvements à des teneurs comprises entre 1 et $5 \text{ ng}/\text{m}^3$.

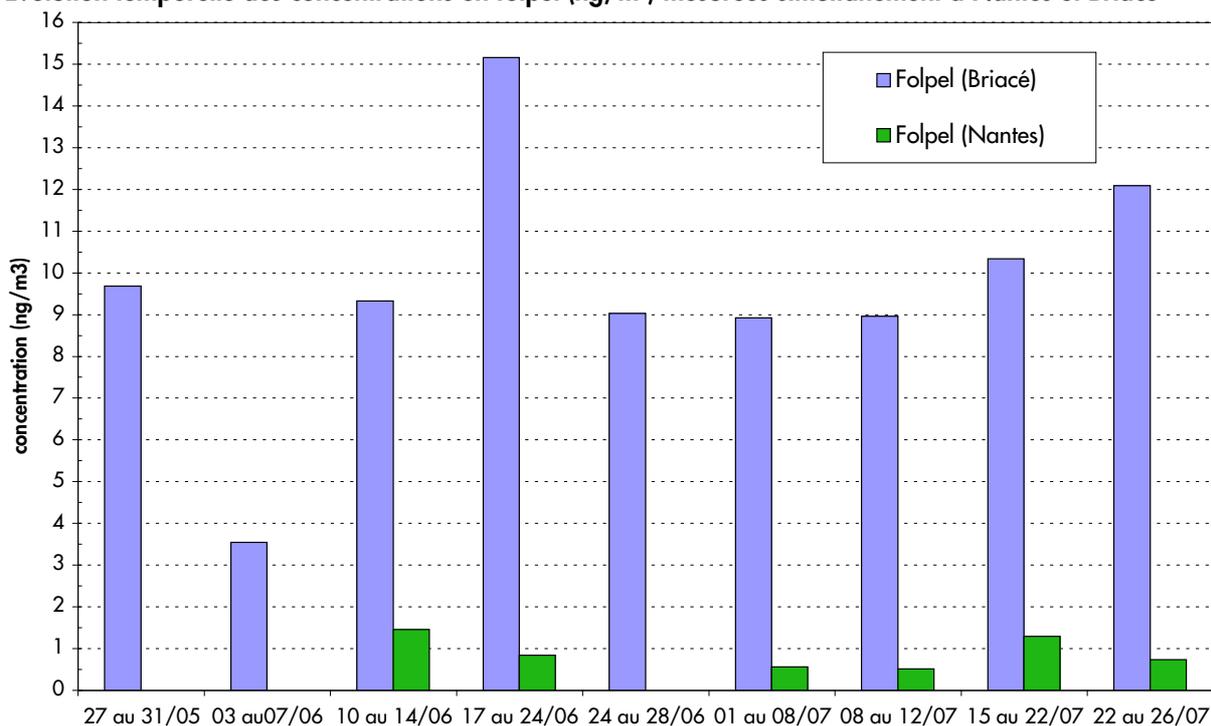
Ces molécules sont particulièrement utilisées en viticulture.

Comparaison Nantes et Briacé : des résultats en accord avec l'utilisation des molécules

L'étude des concentrations atmosphériques mesurées à Nantes et au lycée agricole a permis de déterminer deux groupes de molécules dont les comportements sont cohérents avec l'utilisation de ces produits.

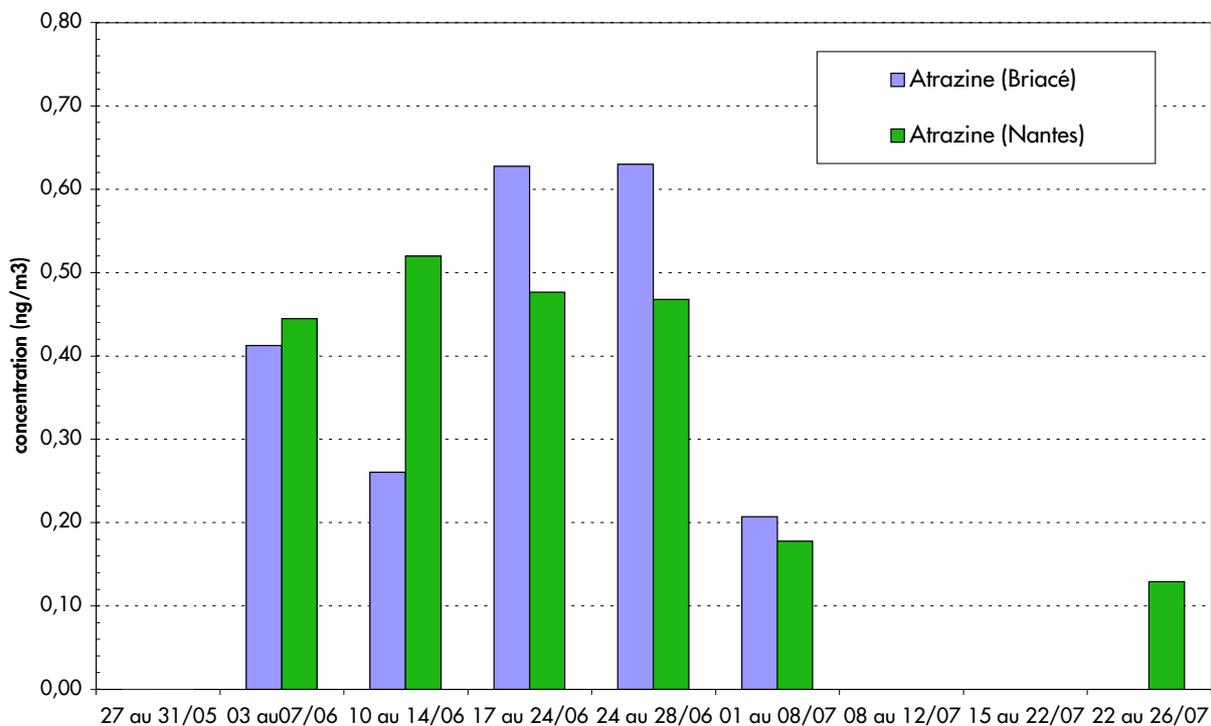
Les molécules utilisées en viticultures présentent des teneurs plus élevées au lycée agricole qu'à Nantes

Evolution temporelle des concentrations en folpel (ng/m³) mesurées simultanément à Nantes et Briacé



Des teneurs faibles et homogènes à Nantes et Briacé pour les molécules non utilisées dans la viticulture.

Evolution temporelle des concentrations en atrazine (ng/m³) mesurées simultanément à Nantes et Briacé



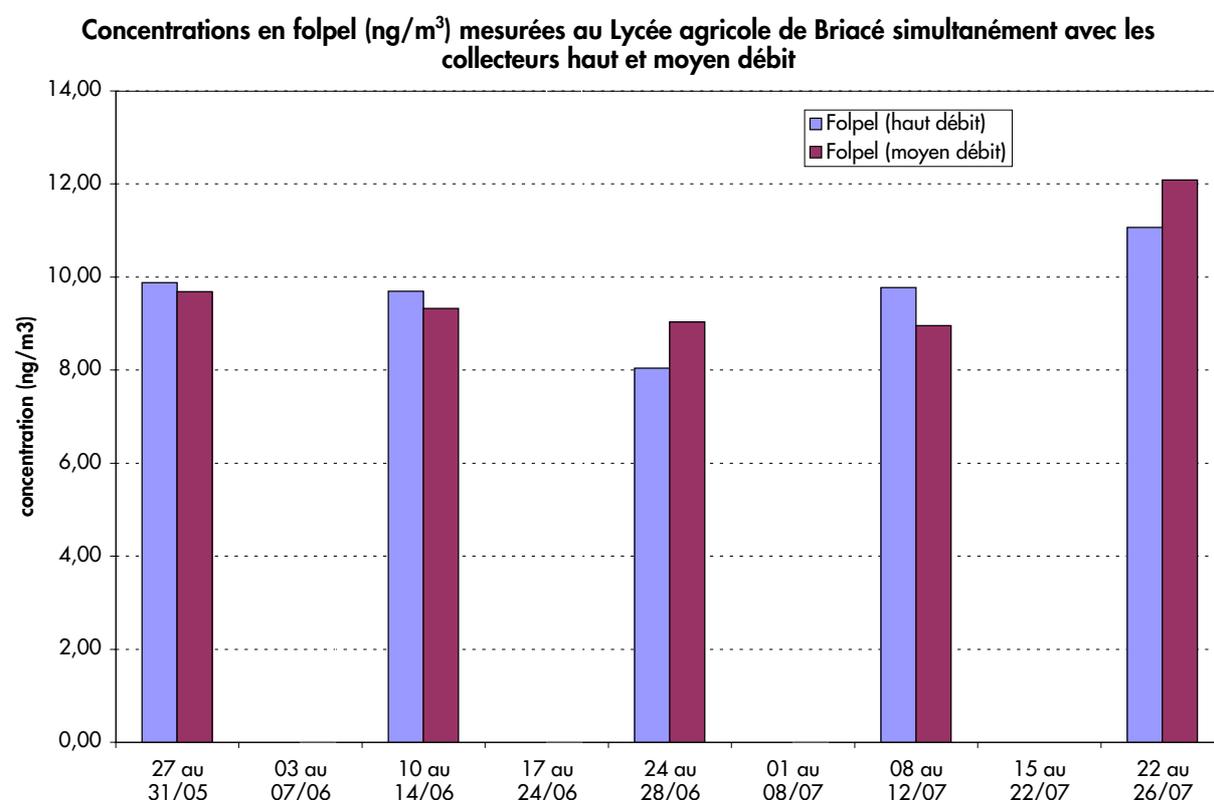
Une évolution temporelle cohérente avec les périodes d'application

Une étude comparative entre l'évolution des concentrations en pesticides utilisés en viticulture et leurs périodes d'application a été menée en collaboration avec les conseillers viticoles. Une très bonne cohérence entre les périodes de traitements et les teneurs dans l'air a été mise en évidence.

Stratégie d'échantillonnage future

La comparaison des concentrations journalières mesurées par le collecteur haut débit et celles mesurées sur 4 jours par le collecteur moyen débit à Briacé indique qu'il existe une bonne cohérence dans les résultats obtenus sur les deux types de collectes, en particulier pour les molécules utilisées dans la vigne (Folpel, chlopyrifos, éthyl, cyprodinil, parathion méthyl).

Afin de limiter les coûts analytiques, un suivi des concentrations en produits phytosanitaires, notamment ceux utilisés en zones viticoles à l'aide de collecteurs prélevant sur plusieurs jours, sera alors possible.



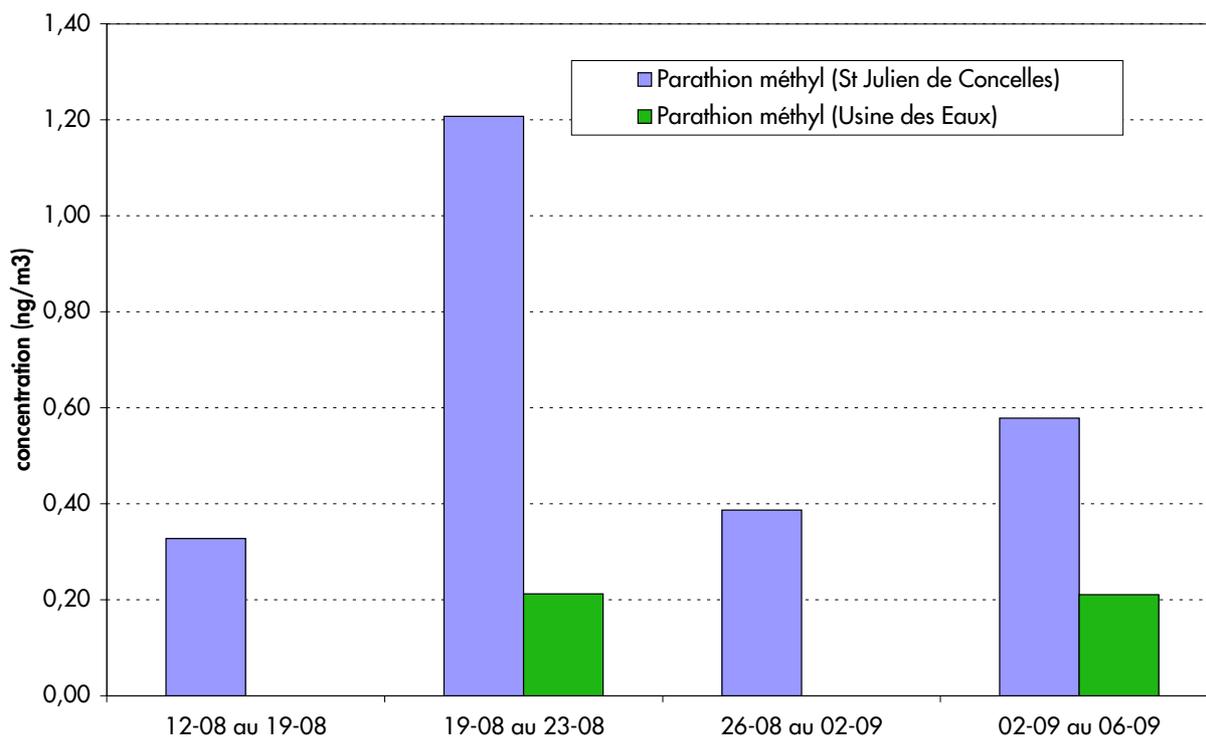
Mesures en zones maraîchères

Moins de molécules détectées et à des concentrations plus faibles.

Contrairement aux mesures en zones viticoles, peu de molécules ont été détectées en zones maraîchères ; les produits mesurés présentant des très faibles concentrations inférieures au ng/m³. Cette différence peut s'expliquer par le type de culture. En zone viticole, contrairement aux zones de maraîchage, les traitements se font généralement durant une même période. En revanche, les maraîchers pratiquent un roulement au sein de leurs exploitations. Il n'y a donc pas un seul type de culture et donc de traitement associé, réalisé au même instant en zone maraîchère.

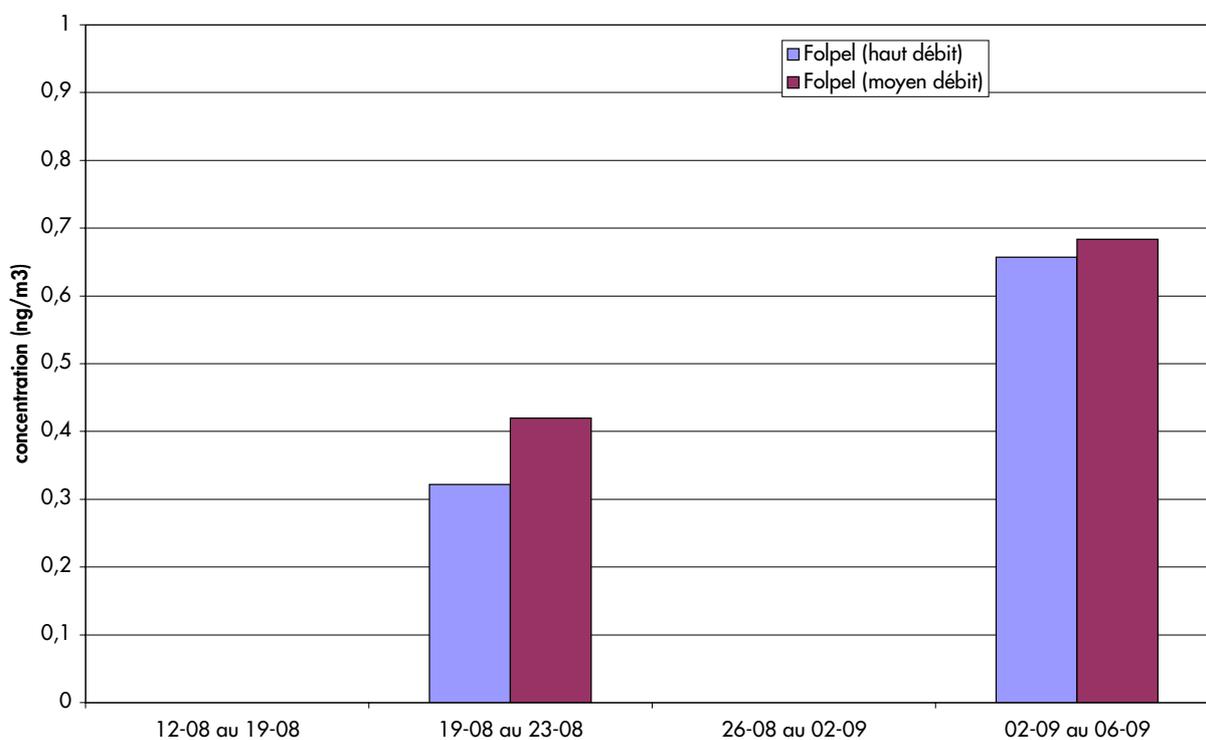
Les molécules les plus fréquemment détectées correspondent au **lindane**, **parathion méthyl**, **folpel**. Le parathion méthyl est utilisé comme insecticide notamment sur la culture du poireau.

Concentrations en parathion méthyl mesurées simultanément à Nantes et à St Julien de Concelles



Comparaison moyen- haut débit : confirmation des résultats obtenus lors de la première campagne

Concentrations en folpel (ng/m³) mesurées à St Julien de Concelles simultanément avec les préleveurs haut et moyen débit



Perspectives

A l'issue de cette première expérience, Air Pays de la Loire envisage de poursuivre ces mesures de produits phytosanitaires dans l'atmosphère.

En 2003, il est envisagé :

La poursuite des mesures en zones viticoles : extension temporelle et spatiale

Des mesures effectuées pendant une **durée plus longue** incluant les périodes de traitements herbicides (avril-mai) permettraient d'évaluer les concentrations de ces molécules.

Les mesures de 2002 pourraient être utilement complétées par des mesures **dans le bourg d'une commune située au cœur du vignoble nantais**.

A plus long terme

Des mesures dans **d'autres zones viticoles** (Anjou et Saumur par exemple) apporteraient des informations complémentaires aux mesures réalisées dans le vignoble nantais.

D'autres activités agricoles spécifiques des Pays de la Loire pourraient également être étudiées. Citons **l'arboriculture** et plus particulièrement **la culture de la pomme de table** pour laquelle la Région se situe au premier rang national.

Dans le cadre des mesures en **zones maraîchères**, il serait important de réaliser une étude de faisabilité portant sur **la mesure du métham sodium** et de son dégradé dans l'air sachant que ce produit est très fréquemment utilisé par les maraîchers nantais pour le traitement des sols.

INTRODUCTION

Les pesticides ou produits phytosanitaires regroupent un ensemble d'un grand nombre de produits chimiques utilisés pour la protection des cultures. Sous le terme de pesticides on distingue plusieurs familles selon leur actions. Les herbicides sont destinés à la destruction des mauvaises herbes c'est à dire des végétaux qui nuisent au rendement des cultures. Les insecticides s'attaquent aux insectes tandis que les fongicides sont utilisés pour éradiquer champignons mais aussi bactéries et virus causes de nombreuses maladies de cultures.

Depuis leur apparition il y a une cinquantaine d'années les pesticides de synthèse sont de plus en plus utilisés dans le monde. L'usage de ces molécules a permis d'améliorer les rendements et la diversité des cultures.

L'utilisation de ces produits a des répercussions sur la contamination des eaux de surface. De nombreuses études sont consacrées à la connaissance des mécanismes et au suivi de la contamination des eaux par les pesticides. Notons pour exemple la création de Cellule Régionale d'Etude des Pollutions des Eaux par les Produits Phytosanitaires (CREPEPP) dans les Régions des Pays de la Loire et de Bretagne.

L'utilisation des pesticides a aussi des conséquences sur le réservoir atmosphérique. Les premières mesures montrent une contamination des eaux de pluies par ces produits et notamment par les organochlorés. En France, cette thématique des produits phytosanitaires dans l'atmosphère est relativement récente et porte sur un nombre restreint de produits ; les mesures étant réalisées essentiellement dans les précipitations.

Dans la Région des pays de la Loire, région fortement agricole, aucune mesure directe dans l'atmosphère n'avait été réalisée. Le Plan Régional de la Qualité de l'Air des Pays de la Loire a inscrit dans l'une de ses orientations, la mesure des produits phytosanitaires dans l'air.

Fort de ce constat et des spécificités de la Région, Air Pays de la Loire (réseau agréé de surveillance de la qualité de l'air) a initié dès 2001 un programme d'étude sur la mesure des produits phytosanitaires dans l'air de la Région. Ce programme s'inscrit dans l'axe national de diversification des mesures soutenu par le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable. Un groupe de travail national auquel participe Air Pays de la Loire a été créé sur cette thématique.

Ce programme a débuté par une étude bibliographique portant sur la faisabilité de collecte et d'analyses des pesticides dans l'air qui a permis de définir les systèmes de collecte et les techniques analytiques associées. Suite à cette étude, Air Pays de la Loire a réalisé les premières mesures de ces produits en Pays de la Loire. Deux activités agricoles spécifiques de la Région ont été étudiées, la viticulture et le maraîchage.

Ce rapport regroupe les résultats obtenus lors des deux campagnes de mesures réalisées en 2002 respectivement dans le vignoble nantais et zone de maraîchage.

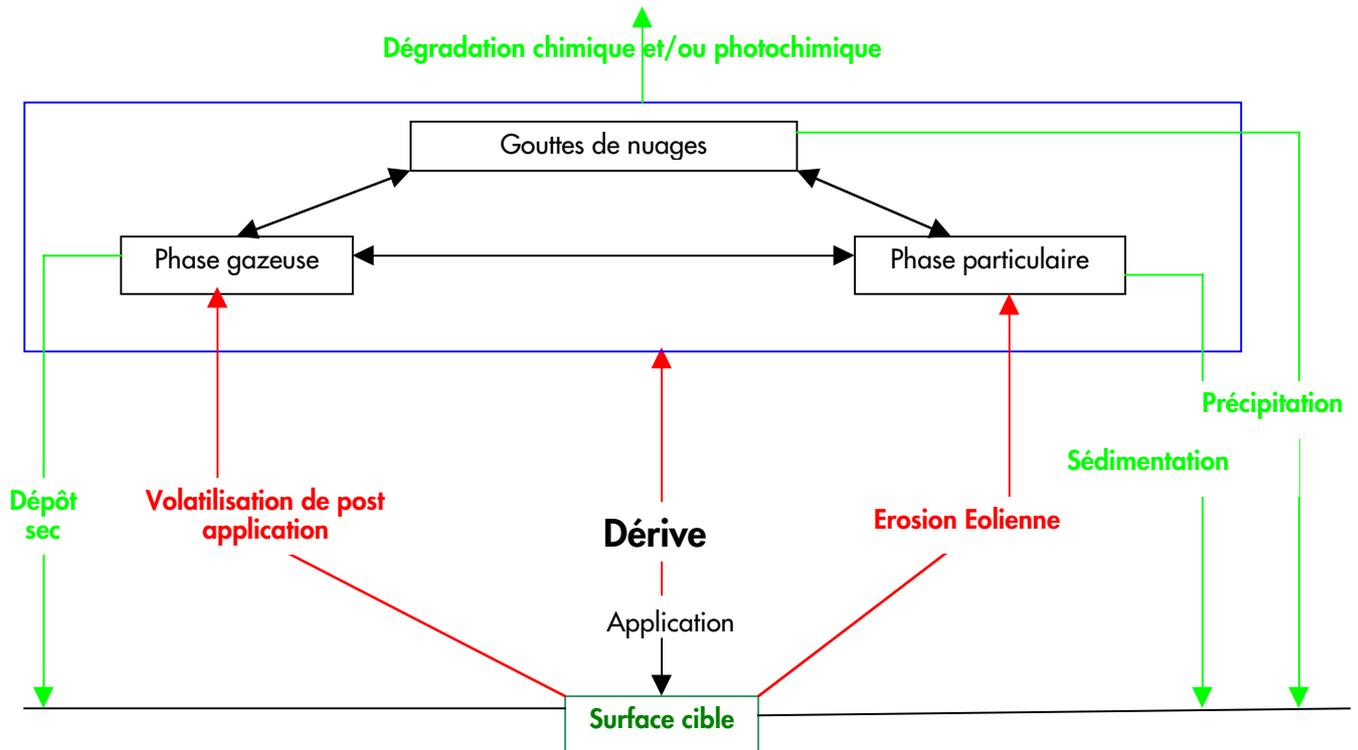
Il présente successivement :

- L'étude bibliographique relative à la mesure des pesticides dans l'air.
- Les campagnes de mesures en 2002 et les dispositifs de mesures associés.
- Les résultats et leurs interprétations.

*I. Les produits phytosanitaires dans l'atmosphère
– étude bibliographique –*

I.1. Sources et puits de phytosanitaires dans l'atmosphère

Le schéma ci-après montre les différentes voies d'entrée et de sortie des pesticides dans l'atmosphère



I.1.1 Les sources

Les trois principales sources de pesticides dans l'atmosphère sont :

- la dérive lors du traitement,
- la volatilisation post traitement pour les molécules volatiles
- l'érosion éolienne

I.1.1.1 La dérive lors de l'application

Les produits phytosanitaires sont dans la plupart des cas appliqués sous la forme de solutions pulvérisées sur le sol et / ou les cultures. Plus rarement ils sont incorporés à la terre sous forme de granulés ou de graines enrobées.

La dérive correspond à la proportion de produits phytosanitaires qui passe dans le réservoir atmosphérique lors de la pulvérisation. Ces pertes sont extrêmement variables (de quelques % à plus de 50 %) selon le type de pulvérisation, la taille des gouttelettes pulvérisées, les conditions météorologiques, la nature du champ et des cultures.

I.1.1.2 La volatilisation de post traitement

Cette perte se fait après le traitement. Elle dépend de nombreux facteurs tels que les propriétés physico-chimiques de la substance répandue, de facteurs météorologiques, de la structure et propriétés du sol et du mode d'application du composé. Les pertes par ce processus peuvent atteindre jusqu'à 90 % de la dose appliquée pour les composés les plus volatils.

Le potentiel de volatilisation d'un composé chimique est contrôlé non seulement par la pression de vapeur intrinsèque du composé mais aussi par les facteurs qui influent le comportement de la molécule à l'interface sol-liquide-gaz. Le seul examen de la pression de vapeur ne permet donc pas de conclure sur le degré de volatilité d'un composé. Il faut plutôt s'intéresser à la **constante de Henry K** qui correspond au rapport de la pression de vapeur sur la fraction molaire dans l'eau.

Jung et al (1983) considèrent comme fortement volatils les molécules dont la constante de Henry est supérieure à 10^{-5} .

I.1.1.3. L'érosion éolienne

Compte tenu de leurs propriétés physico-chimiques, certains produits phytosanitaires peuvent être retenus par les constituants minéraux et organiques du sol. Les particules de sol arrachées par le vent vont donc alimenter l'atmosphère en pesticides. Cette érosion éolienne est surtout sensible dans les régions ventées et sur les grandes plaines dégagées et concerne les cultures à faibles couvertures végétales et celles qui laissent le sol à nu durant de longues périodes.

I.1.2. Les puits de pesticides

Nous retrouvons donc dans l'air des produits phytosanitaires sous forme gazeuse et/ou particulaire. Une fraction des pesticides présente dans l'air va retourner au sol par les précipitations ou par dépôt sec.

Le dépôt sec correspond à la fois à la chute par gravité des particules présentes dans l'air et aux dépôts d'espèces gazeuses par diffusion.

Enfin, certains pesticides présents dans l'air vont subir des réactions chimiques qui vont les dégrader en d'autres produits. Ces réactions de dégradations encore mal connues sont généralement des réactions d'oxydation avec notamment les radicaux OH^{*}, l'ozone et les oxydes d'azote présents dans l'atmosphère et des réactions de destruction par le rayonnement solaire (réactions de photolyse).

I. 2. Les différentes techniques de collecte

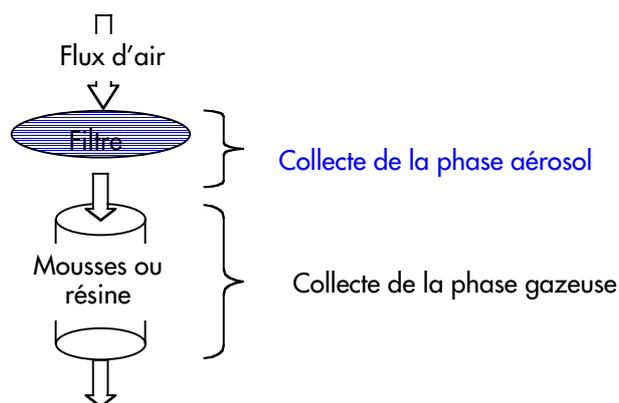
I.2.1. Phase gazeuse et particulaire : une nécessité

Compte tenu des sources possibles de pesticides dans l'atmosphère (dérive lors de l'application, volatilisation et érosion éolienne), certains phytosanitaires sont susceptibles de se trouver en phase gazeuse et d'autres sous forme particulaire dans l'air. De plus, pour un même composé, il existe généralement un équilibre entre sa phase particulaire et gazeuse c'est à dire qu'une substance active peut exister dans l'atmosphère à la fois sous forme particulaire et gazeuse.

Pour évaluer la concentration atmosphérique totale d'une molécule il est donc nécessaire de **prélever simultanément la phase gazeuse et particulaire**

I.2.2. Principe de collecte

Généralement la collecte des phases particulaire et gazeuse se fait durant le même prélèvement. On distingue alors deux types de prélèvements simultanés. Le plus souvent, la collecte des aérosols se fait en amont par rapport au sens d'aspiration (cf. schéma ci dessous)

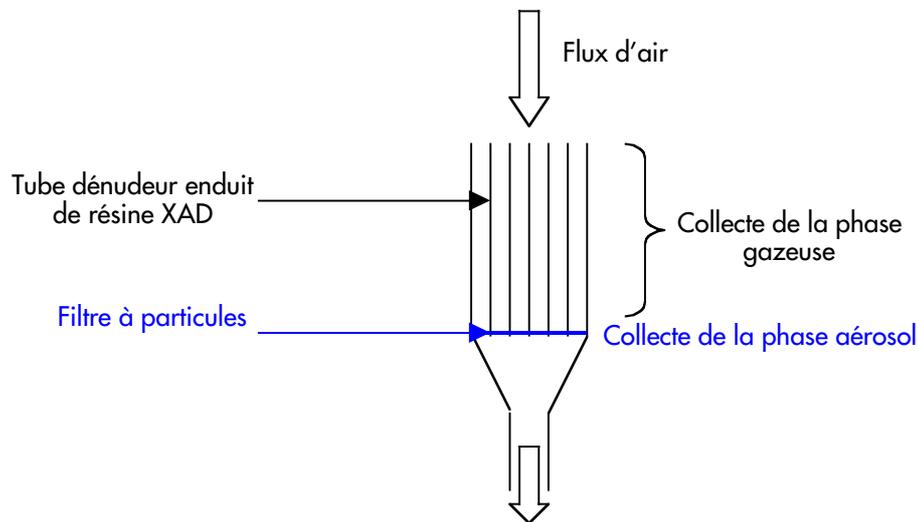


Principe de la Collecte « conventionnelle »

Ce principe de collecte est adapté aux débits de pompage élevés qui permettent de concentrer les composés présents dans l'atmosphère. Il est mentionné dans les normes US EPA relatives aux prélèvements de pesticides dans l'air (US EPA TO 4A ; TO 10A).

En revanche, ce principe est peu adapté aux études séparées des phases particulaire et gazeuse. Des phénomènes de « Blow-on » (piégeage de la phase gazeuse sur le filtre) et de blow-off (volatilisation de la phase particulaire) viennent perturber (sous estimation de la phase particulaire pour le blow-on et surestimation pour le blow-off) la distinction gaz- particule (Wortham, 2002).

Les études portant sur la distinction gaz - particule utilisent des tubes dénudeurs. Le prélèvement de la phase gazeuse se fait en amont par rapport au sens d'aspiration (cf. schéma ci après) ce qui permet une distinction parfaite des phases aérosol et gazeuse.



Principe de collecte par tubes dénudeurs

Les dénudeurs ne peuvent fonctionner que pour des débits de 1 à 2 m³/h et de ce fait sont particulièrement adaptés aux prélèvements dans des locaux fermés tels que les serres. De plus ils sont à l'heure actuelle moins automatisés que les collecteurs « conventionnels » (Whortam, 2002).

L'objectif de cette première étude exploratoire n'est pas d'étudier le positionnement gaz-particules des pesticides dans l'air malgré ses limites. La collecte « conventionnelle » a été retenue pour cette étude.

I.2.2.1. Prélèvement de la phase particulaire

Le prélèvement de la phase particulaire est effectué à l'aide de filtres qui doivent résister aux solvants organiques en fibre de verre ou de quartz. Les normes américaines (TO - 10A ET TO - 4A) de l'Agence pour la Protection de l'Environnement (EPA) préconisent l'utilisation de filtres en fibre de Quartz (Whatman QM4-4 pour les préleveurs haut débit). Aucune contrainte concernant la granulométrie des aérosols à collecter n'est mentionnée dans les normes de l'EPA. Dans la norme TO - 4A relative au prélèvement bas volume il est seulement indiqué la possibilité de prélever uniquement les particules fines (inférieures à 10 µm ou 2,5 µm).

Afin d'appréhender dans un premier temps la concentration totale d'une molécule dans l'air, il a été décidé de réaliser des prélèvements de poussières totales sans distinction de granulométrie.

I.2.2.2. Prélèvement de la phase gazeuse

Les études spécialisées mentionnent de nombreux types de substrats permettant la capture des espèces gazeuses.

I.2.2.2.1. Les résines

Avec les mousses en polyuréthane, ce sont les substrats les plus couramment utilisés. Il existe un grand nombre de résines (XAD2, XAD 4, Chromosorb 102, Chromosorb 106, Tenax, Poropak C18). Le choix de telle ou telle résine est fonction des molécules à analyser, de leur degré de volatilité, du mode d'extraction. Par exemple, Clément et al 2000 préconise le Tenax pour une extraction des molécules par désorption thermique. En général pour des désorptions chimiques le XAD 2 donne les meilleurs résultats.

I.2.2.2.2. Les mousses en polyuréthane (PUF).

Apparues plus récemment les mousses présentent l'avantage d'être utilisables pour des prélèvements haut débit, d'être plus faciles d'emploi que les résines et d'être réutilisables.

La norme US EPA TO 4A relatives aux mesures à haut débit préconise l'utilisation de ce type de mousse comme substrat de collecte. Dans le cadre du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air, l'INERIS a réalisé une étude bibliographique sur la mesure des pesticides dans l'air (Marlière, 2000). Dans cette étude il est aussi préconisé l'utilisation de mousses en polyuréthane comme substrat de collecte.

I.2.2.2.3. Mélange résine et mousse

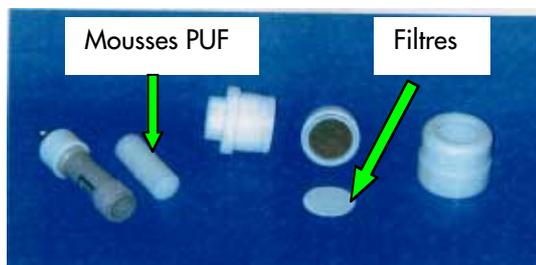
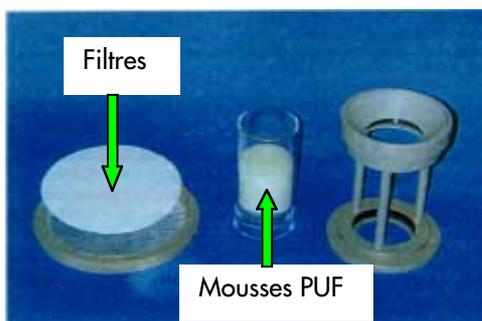
Pour les prélèvements à bas débit, un mélange de résine et de mousse polyuréthane (la résine est emprisonnée entre deux mousses PUF) peut être utilisé. La norme US EPA TO 10A relative aux prélèvements à faibles débit propose à la fois l'utilisation de mousse et d'un mélange résine Tenax - mousses de TUF.

I.2.2.3. Choix des substrats de collecte

Compte tenu des remarques précédentes, les mousses en polyuréthane sont les substrats les plus adaptés à notre étude ; le mélange résine - mousse risquant d'entraîner de trop fortes pertes de charges lors du prélèvement à haut débit.

Air Pays de la Loire conformément aux normes de l'US EPA a donc utilisé :

- des filtres en fibres de quartz pour la collecte des aérosols
- des mousses polyuréthane pour le prélèvement de la fraction gazeuse.



Exemple de filtres en fibres de Quartz et Mousses de polyuréthane (PUF)

1.2.2.4. Les appareils de collecte

Dans tout prélèvement de polluants atmosphériques suivi d'une analyse, il est nécessaire de pomper assez d'air pour récolter suffisamment de matière de la substance à analyser.

La quantité de matière nécessaire à l'analyse va dépendre de la sensibilité de la méthode analytique (limite de détection et de quantification), des éventuelles contaminations lors du prélèvement et de l'analyse. Pour une technique d'analyse donnée, le volume d'air pompé est inversement proportionnel à la concentration de polluant dans l'air. Le volume de pompage peut être modifié en jouant sur le débit de pompage et/ou sur la durée de prélèvement.

Dans les études spécialisées, on constate une très grande diversité des débits et durées de pompage utilisés lors de la collecte des pesticides dans l'air. Les débits s'échelonnent de 0,018 m³/h à plusieurs dizaines de m³/heure tandis que la durée de prélèvement va de l'heure à quelques jours.

1.2.2.4.1. Les collecteurs à bas volume d'aspiration (inférieur à 1m³/h)

Les collecteurs « bas volume » sont particulièrement bien adaptés aux collectes de pesticides à l'émission où les concentrations en pesticides sont les plus élevées. En effet ces collecteurs sont généralement de taille modeste, ils peuvent fonctionner sur batterie ce qui leur confère une grande souplesse d'utilisation. L'appareillage mentionné dans la norme US EPA TO 10A est une petite pompe transportable d'un débit de 1 à 5 l/min.

Clément et al 2000 réalise des collectes d'atrazine à des débits de 80 ml/min. (0,048m³/h) durant quelques heures dans un champ juste après son traitement.

1.2.2.4.2. Collecteurs à haut débit d'aspiration (plusieurs dizaines de m³/heures)

Les collecteurs haut débit ont été utilisés dans de nombreuses campagnes de mesure. La norme US EPA TO - 4A présente, pour une collecte journalière, le préleveur de chez Tisch Environnemental (17 m³/h env.) et un modèle développé par l'EPA sur une base de collecteur Tisch

Il existe toutefois d'autres constructeurs (Andersen, Thermo Environmental Instruments, Digitel). Des problèmes de fiabilité sur la régulation du débit d'aspiration sont survenus avec cet appareil (Pernot communication personnel). Le DA 80 de la société Digitel est plus adapté.

1.2.2.4.3. Collecteurs à moyen débit d'aspiration (1m³/h)

Des prélèvements à plus faible débit de l'ordre du m³/ heure mais sur des durées plus longues peuvent être aussi réalisés. Les premiers résultats (Pernot, 2001) ne montrent aucune différence significative entre la moyenne de sept prélèvements journaliers et le prélèvement hebdomadaire correspondant.

1.2.2.5. Conclusions sur la collecte atmosphérique

Pour cette étude, il a été retenu :

- Utilisation de collecteur conventionnel
- Utilisation de filtre en fibre de quartz
- Utilisation de mousses en polyuréthane disposé en aval des filtres par rapport au flux d'air
- Collecte des poussières totales sans distinction de granulométrie
- Collecte à moyen débit à l'aide de Partisol sur un pas de temps maximal de 7 jours.
- Collecte à haut débit (Digitel DA80) d'une durée de 24 heures

I.3. Conditionnement, extraction et analyse

Afin de diminuer les blancs (concentrations en pesticides de substrats hors prélèvements) il est nécessaire de les conditionner avant de les exposer sur le terrain.

Le prélèvement terminé il est indispensable d'extraire les molécules collectées sur les filtres et mousses pour les analyser.

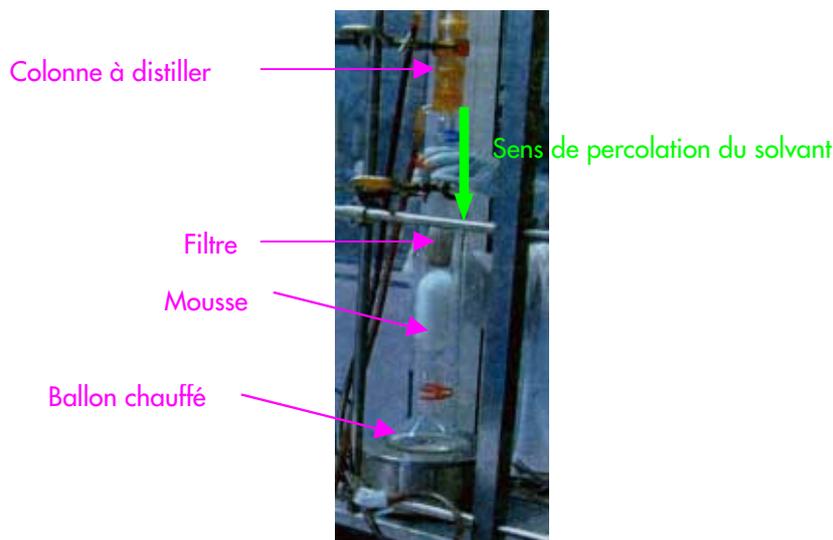
I.3.1. Le conditionnement des substrats de collecte

Les normes US EPA préconisent un nettoyage très poussé des filtres et des mousses avant leur utilisation sur le terrain. Les filtres doivent être chauffés à 400°C pendant 5 heures tandis que les mousses sont nettoyées au Soxhlet avec de l'acétone durant 16 heures pour le premier nettoyage puis avec du diéthyl éther/hexane lors des nettoyages suivants. Les mousses sont ensuite séchées à l'air libre. Les mousses et filtres ainsi nettoyés sont ensuite enveloppés dans du papier d'aluminium préalablement rincé avec de l'hexane.

Le prélèvement terminé, les substrats de collecte doivent impérativement être à l'abri de lumière lors du transport au laboratoire d'analyse. De plus, selon la norme US EPA TO 10A, si la durée de transport excède 24 heures, les substrats de collectes exposés doivent être acheminés au laboratoire d'analyse à une température inférieure à 4 °C.

I.3.2. L'extraction des molécules collectées sur les substrats

L'extraction des molécules piégées sur les substrats de collectes (filtre et mousse) selon les normes de l'US EPA se fait par percolation à l'aide d'un Soxhlet (cf. photo ci après) d'un solvant à travers les substrats. Elle doit être réalisée sous la semaine après le prélèvement et les échantillons doivent être conservés à 4 °C jusqu'à l'extraction. Un délai maximal de 40 jours est autorisé entre l'extraction et l'analyse.



Soxhlet utilisé pour l'extraction des pesticides

L'extraction du filtre et de la mousse d'un même prélèvement a été effectuée simultanément.

I.3.3. L'analyse

Avant l'analyse, le solvant extrait est pré-concentré.

Selon la molécule à analyser, différentes techniques sont utilisées.

Les techniques analytiques possibles citées dans la norme US EPA TO4A (haut débit) sont listées ci après :

- Chromatographie en phase gazeuse avec détecteur à capture d'électron (GC/ECD) pour l'analyse des organochlorés
- Chromatographie phase gazeuse avec détection par photométrie de flamme ou détecteur N/P (GC/FPD/NPD) pour l'analyse des organophosphorés
- Chromatographie phase gazeuse avec détecteur N/P (GC/NPD) pour l'analyse des carbamates et des urées substituées
- Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC) pour la détection des carbamates, des pesticides phénoliques
- Chromatographie phase gazeuse couplée avec un spectromètre de masse (GC/MS). Cette technique a atteint actuellement des limites de détection comparables à celles des GC/ECD, GC/FPD/NPD qu'elle peut remplacer.

En résumé, les techniques de l'HPLC et de la GC/MS permettent de couvrir un large spectre de pesticides et sont retenues pour cette étude.

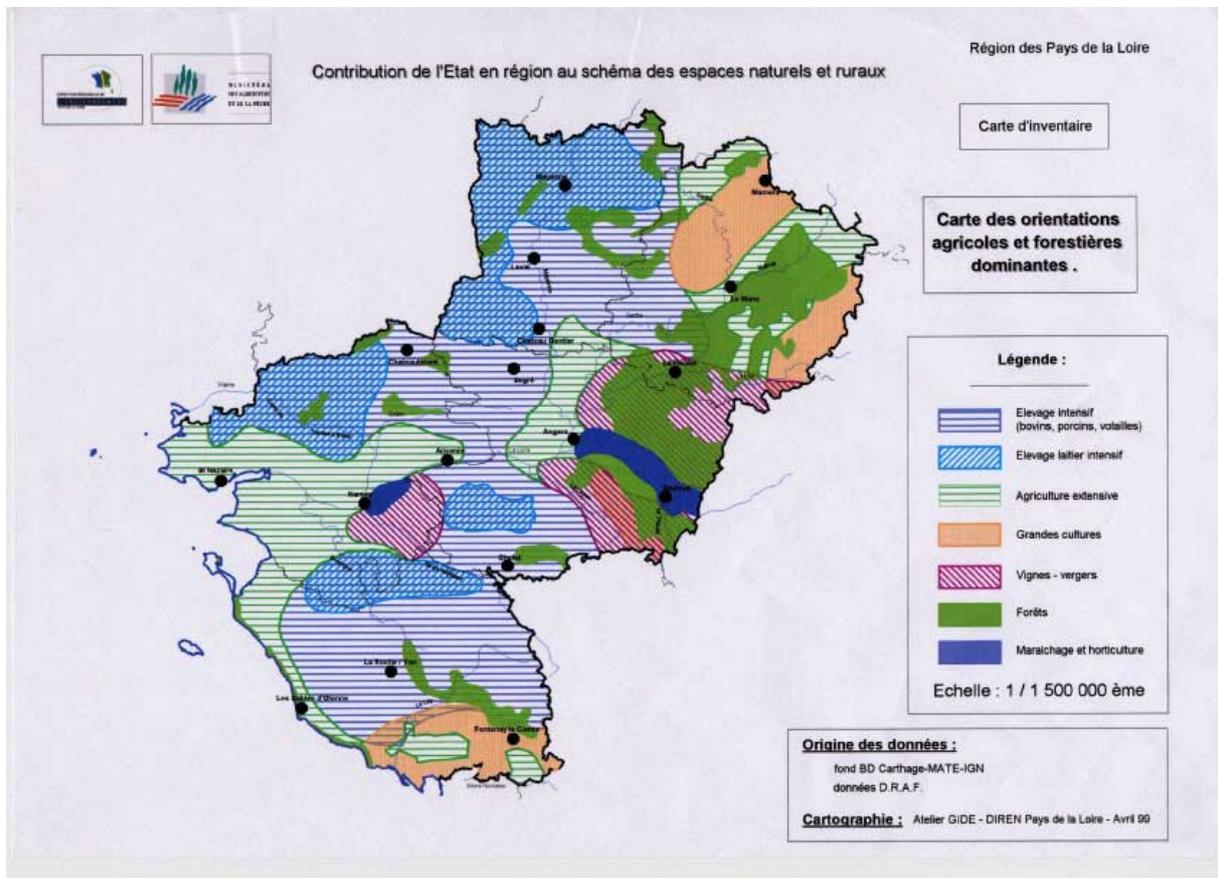
I.4. Conclusions

Suite à cette étude de faisabilité relative à la mesure des produits phytosanitaires dans l'air, il a été retenu :

- **Utilisation de collecteurs conventionnels**
- **Pour la collecte des aérosols, utilisation de filtres en fibre de quartz.**
- **Pour la collecte de la phase gazeuse, utilisation de mousses en polyuréthane disposées en aval des filtres par rapport au flux d'air pour la collecte de la phase gazeuse**
- **Collecte des poussières totales sans distinction de granulométrie**
- **Collecte à moyen débit à l'aide de Partisol sur un pas de temps de 7 jours max.**
- **Collecte à haut débit (Digitel DA80) d'une durée de 24 heures**
- **Extraction simultanée par voie humide (Soxhlet) du filtre et de la mousse d'un même prélèvement**
- **Pré-concentration de l'extrait et analyse par HPLC et GC/MS.**

II. Présentation des deux campagnes de mesure.

II.1. Spécificités agricoles de la Région des Pays de la Loire



Orientations agricoles et forestières dominantes dans la Région des Pays de la Loire

Le Grand Ouest (Pays de la Loire, Bretagne et Basse Normandie) constitue le premier pôle de production agricole de France. La Région des Pays de la Loire se caractérise par plusieurs activités agricoles.

Les Pays de la Loire sont la deuxième région exportatrice de vin blanc après le Bordelais.

Les vignobles se concentrent sur trois grandes zones bordant la Loire avec les vins de Pays Nantais (Muscadet, Gros Plan), les vins d'Anjou (Cabernet, Coteaux du Layon, Anjou Village) et de Saumur (Champigny).

Les Pays de la Loire se placent également au troisième rang dans la production nationale pour le maraîchage. Les zones maraîchères se situent essentiellement dans la vallée de la Loire et la région nantaise. Notons la culture de la mâche à proximité de l'agglomération nantaise qui occupe le premier rang national en termes de production.

D'autres cultures contribuent également à la caractérisation des Pays de Loire. C'est le cas des vergers avec une prédominance de la culture de la pomme de table pour laquelle la région est au premier rang national.

II. 2. Objectifs principaux de l'étude

Quatre objectifs ont été retenus pour ces premières mesures exploratoires de pesticides dans la Région

- **Se focaliser sur les mesures de pesticides utilisés en zones viticoles et maraîchères**

Le choix s'est porté sur l'étude dans le vignoble du Pays Nantais et des zones maraîchères de bord de Loire, cultures proches de l'agglomération nantaise.

- **Des mesures simultanées à proximité des zones de traitements et dans l'agglomération nantaise**

Des mesures à proximité immédiate des zones de traitements et dans Nantes ont été réalisées en parallèle afin de connaître l'éventuel impact des traitements agricoles sur l'air urbain.

- **Se focaliser sur les périodes de traitement**

Les premières mesures sont réalisées durant les périodes de traitements des cultures, périodes qui sont le plus propices à la présence de produits phytosanitaires dans l'air.

- **Comparer les stratégies d'échantillonnage**

Enfin le quatrième objectif est de déterminer la stratégie d'échantillonnage à privilégier à l'avenir et notamment d'étudier la relation entre les résultats obtenus lors de prélèvements journaliers et ceux effectués sur plusieurs jours.

II. 3. Dispositif de mesure - moyens mis en oeuvre

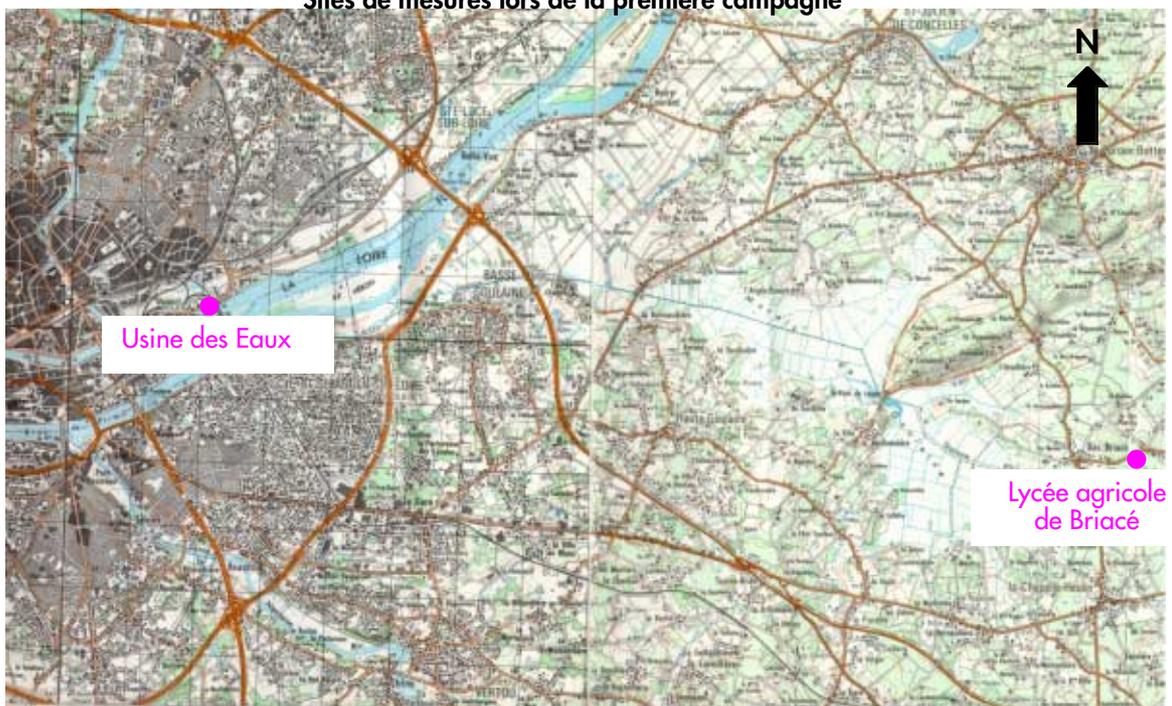
Le dispositif de mesure doit permettre de répondre aux 4 objectifs cités. Deux campagnes de mesures ont donc été réalisées la première en zone viticole et la seconde en zone de maraîchage.

II.3.1. Mesures en zones viticoles

II.3.1.1. Mesures à proximité des zones de traitements

Un collecteur moyen débit (Partisol PUF) et un collecteur haut débit (DA80) ont été installés dans l'enceinte du lycée agricole de Briacé. Ce lycée se situe sur la commune du Landreau commune située en plein vignoble Nantais à 15 kilomètres de Nantes (cf. carte). Il possède et exploite un domaine viticole de 15 hectares. Les collecteurs ont été disposés à 200 mètres des vignes les plus proches. Le collecteur moyen débit a réalisé des prélèvements de 4 ou 7 jours et le préleveur haut débit des collectes journalières

Sites de mesures lors de la première campagne





Collecteurs haut et moyen débit au Lycée Agricole de Briacé

II.3.1.2. Mesures dans l'agglomération nantaise

Un collecteur moyen débit (Partisol PUF) a été installé sur le site de l'Usine des Eaux dans le sud-est de l'agglomération nantaise (cf. carte). Les prélèvements ont été réalisés simultanément avec ceux effectués avec le collecteur moyen débit situé au lycée agricole de Briacé. Ces prélèvements ont duré 4 ou 7 jours.



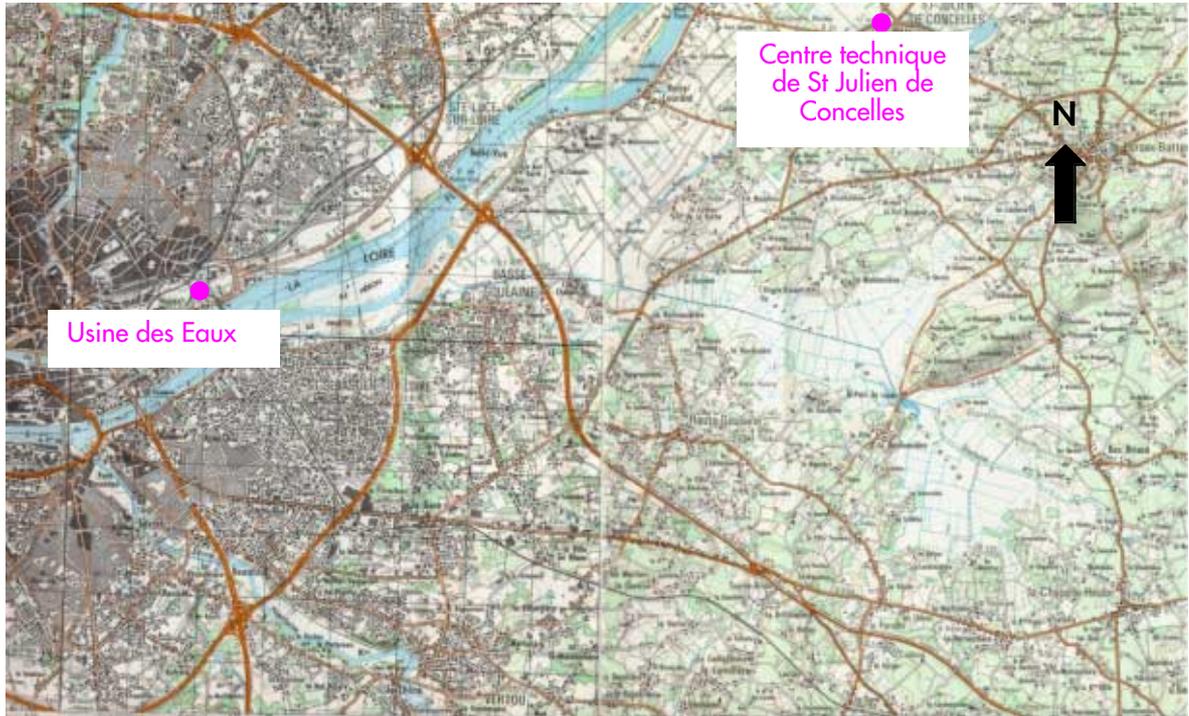
Collecteur moyen débit à l'usine des Eaux (Nantes)

II.3.1. Mesures en zones de maraîchage

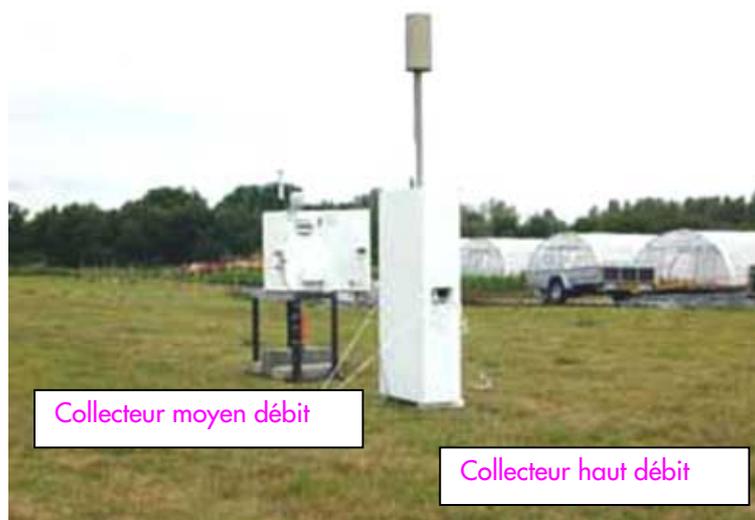
II.3.1.1. Mesures à proximité des zones de traitement

Le collecteur haut débit et le préleveur moyen débit installés initialement au lycée agricole Briacé lors de la première campagne de mesure ont été déplacés et installés au centre technique de la mairie de St Julien de Concelles. Cette commune est située au cœur de la zone de maraîchage à 13 kilomètres au Nord Ouest de Nantes (cf. carte ci après).

Les prélèvements réalisés à l'aide du collecteur moyen débit ont duré 4 ou 7 jours.



Sites de mesures lors de la seconde campagne



collecteurs haut et moyen débit au centre technique de St Julien de Concelles

II.3.2. Mesures dans l'agglomération nantaise

Le collecteur moyen débit installé sur le site de l'usine des Eaux lors de la première campagne de mesure est demeuré sur le même site pour la seconde campagne (cf. carte ci dessus). Les prélèvements ont été réalisés simultanément avec ceux effectués avec le partisol situé à St Julien de Concelles. La durée de prélèvement était de 4 ou 7 jours.

II.4. Les périodes de mesures

II.4.1 Mesures en zones viticoles

Le tableau ci-après récapitule les dates de début des périodes d'échantillonnage et le nombre de prélèvements journaliers effectués au cours de ces périodes sur chaque site de mesure.

N° semaine	période d'échantillonnage	Lycée agricole (Briacé)		Usines des Eaux (Nantes)
		nb de prélèvements moyens débits (et durée du prélèvement en jours)	nb de prélèvements journaliers haut débit	nb de prélèvements moyens débits (et durée du prélèvement en jours)
22	27 au 31/05	1 (4 jours)	4	1 (4 jours)
23	03 au 07/06	1 (4 jours)		1 (4 jours)
24	10 au 14/06	1 (4 jours)	4	1 (4 jours)
25	17 au 24/06	1 (7 jours)		1 (7 jours)
26	24 au 28/06	1 (4 jours)	4	1 (4 jours)
27	01 au 08/07	1 (7 jours)		1 (7 jours)
28	08 au 12/07	1 (4 jours)	4	1 (4 jours)
29	15 au 22/07	1 (7 jours)		1 (7 jours)
30	22 au 26/07	1 (4 jours)	4	1 (4 jours)

La campagne de mesure a duré 9 semaines du 27 mai au 26 juillet. Ces deux mois correspondent aux périodes de traitement insecticides et fongicides les plus fréquents (conseillers viticoles, communication personnelle). Des mesures en continu simultanément à Nantes et au Lycée agricole de Briacé ont été réalisées à l'aide du collecteur moyen débit soit 18 prélèvements au total. Une semaine sur deux 4 prélèvements journaliers (du lundi au vendredi) étaient réalisés à l'aide du collecteur haut débit sur le site de Briacé.

II.4.2 mesures en zones de maraîchages

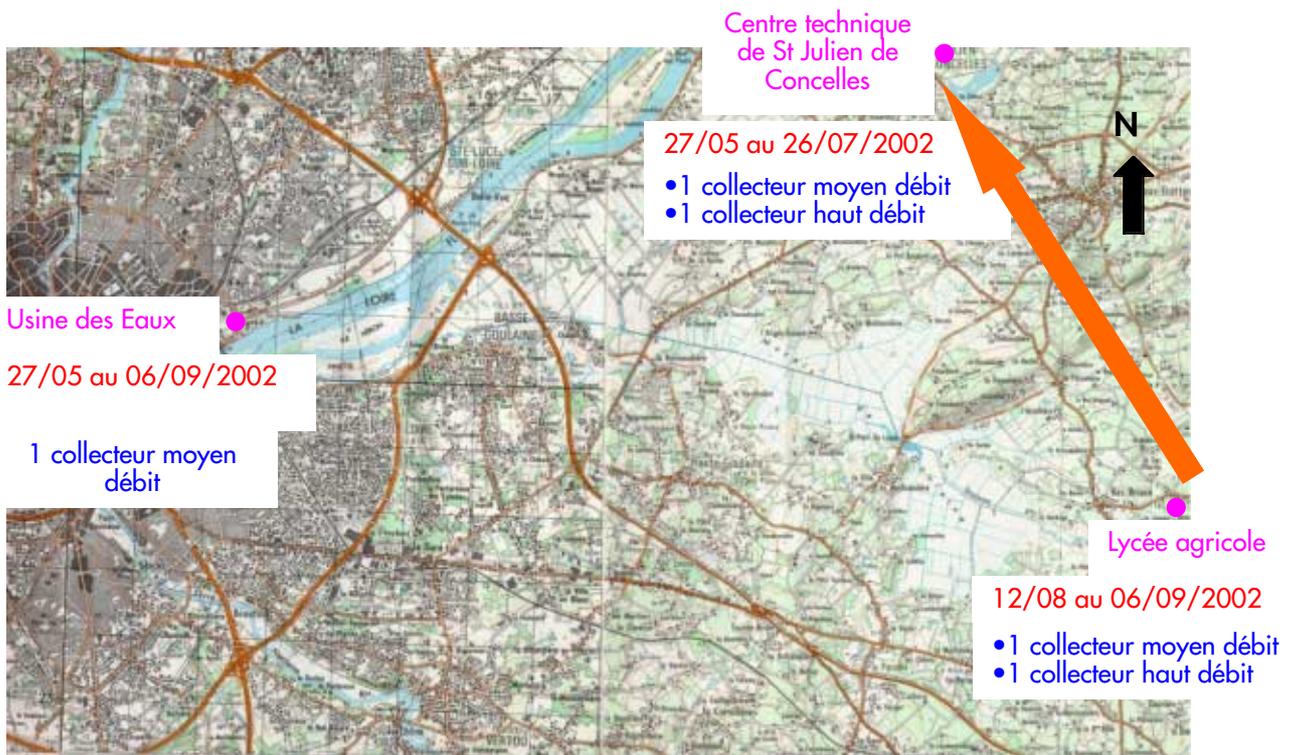
Le tableau ci après récapitule pour les périodes d'échantillonnages et le nombre de prélèvements effectués sur chaque site.

N° semaine	période d'échantillonnage	Centre Technique (St Julien de Concelles)		Usines des Eaux (Nantes)
		nb de prélèvements moyens débits (et durée du prélèvement en jours)	nb de prélèvements journaliers haut débit	nb de prélèvements moyens débits (et durée du prélèvement en jours)
33	12 au 19/08/02	1 (7 jours)		1 (7 jours)
34	19 au 23/08/02	1 (4 jours)	4	1 (4 jours)
35	26/08 au 02/09	1 (7 jours)		1 (7 jours)
36	02 au 06/09/02	1 (4 jours)	4	1 (4 jours)

La campagne a duré 4 semaines du 12 août au 06 septembre. Cette période correspond notamment aux période de traitements des sols et des traitements herbicides.
8 prélèvements de 4 ou 7 jours ont été effectués simultanément au centre Technique de St Julien de Concelles et à l'Usine des Eaux. Une semaine sur deux, des prélèvements journaliers étaient réalisés à St Julien de Concelles.

II.4.3. Récapitulatif des moyens mis en œuvre

La carte ci après récapitule pour les deux campagnes de mesures les différents moyens mis en œuvre



II.5. Détermination des molécules à analyser

II.5.1. La méthode utilisée

Un grand nombre de molécules est utilisé pour le traitement phytosanitaire des vignes et des zones maraîchères. Il a donc fallu déterminer les molécules les plus intéressantes à mesurer c'est à dire celles qui sont le plus susceptibles de se retrouver dans l'air. Pour cela Air Pays de la Loire a développé une méthode basée sur la création d'une base de données puis sur un tri de molécules à partir de cette base selon différents critères.

II.5.1.1. Création de la base de données

Etape 1 : Recensement des produits phytosanitaires les plus vendus en Loire Atlantique et dans la Région

Etape 2 : Pour l'ensemble de ces substances (une centaine), **détermination de leur mode d'utilisation** (type de cultures, dose utilisée par hectare, période de traitement).

Etape 3 : **Détermination pour chaque molécule de leurs caractéristiques physico-chimiques** (pression de vapeur, constante de Henry, solubilité).

Etape 4 : **Détermination de leur capacité à se trouver dans l'atmosphère** en se basant sur leur degré de volatilité (constante de Henry) et leur aptitude à se retrouver dans la précipitation.

NB : une molécule est considérée comme volatile lorsque sa constante de Henry est supérieure à $2 \cdot 10^{-5}$

II.5.1.2. La sélection des molécules

La base de données constituée, un tri peut être alors effectué selon différents critères :

- Tri en fonction du type de zone à traiter en privilégiant la viticulture et le maraîchage



- Second tri en fonction de leur aptitude à se trouver dans l'atmosphère.



- Classement en fonction de la quantité utilisée et de la dose appliquée

Cette démarche permet de déterminer les produits à mesurer selon une méthode dont les critères sont connus et basés sur des aspects scientifiques. Elle possède toutefois certaines limites :

- Les quantités vendues en Loire Atlantique et dans la Région les plus récentes datent respectivement de 1996 et 1998.
- Des paramètres physico-chimiques et notamment la constante de Henry ne sont pas connues pour certaines molécules.
- Les doses appliquées sont des données théoriques. Les doses réelles peuvent varier selon les pratiques agricoles.

La liste ainsi obtenue a été croisée avec celles proposées par le Service Régional de la Protection des Végétaux et les conseillers viticoles. La quasi totalité des molécules citées par la profession se retrouve dans notre liste ce qui valide la méthode utilisée. Les quelques molécules proposées par la profession, non incluses dans la liste initiale, ont été intégrées dans la liste finale.

Enfin 5 molécules largement utilisées dans les grandes cultures de la Région (atrazine, alachlore, isoproturon, chlortoluron et trifluraline) ont été incorporées dans la liste. Leur analyse permettra de comparer les concentrations à celles mesurées dans d'autres régions (Région Centre notamment).

Cette liste est reportée en annexe 1. Elle comporte 70 molécules.

II.6. Choix du laboratoire d'analyse

Les analyses ont été réalisées par le laboratoire IANESCO Chimie à Poitiers. Ce laboratoire certifié COFRAC 100-1 dans le domaine de l'analyse des eaux a déjà l'expérience des méthodes de conditionnement d'extraction et d'analyse préconisées par les deux normes de l'US EPA pour l'analyse des pesticides dans l'air.

La liste des molécules à analyser de façon prioritaire a été communiquée au laboratoire pour étude sur la faisabilité analytique. La liste des molécules analysables, les techniques analytiques et les seuils de quantifications associés sont reportés en Annexe 2. Cette liste finale comporte 49 molécules.

III. Résultats et interprétation

III. 1. Validation des données

III.1.1. Les blancs – éventuelles contaminations lors des procédures de nettoyage et d'extraction

Un contrôle de l'ensemble des procédures de nettoyage et d'extraction a été réalisé en laboratoire. Il consiste en l'extraction et l'analyse des 49 molécules analysables sur une mousse en polyuréthane préalablement nettoyée.

La totalité des concentrations mesurées restent inférieures aux seuils de quantifications analytiques. **Les procédures de nettoyage et d'extraction utilisées dans cette étude n'engendrent pas de contaminations parasites et significatives sur les mesures.**

III.1.2. Détermination des taux de récupération - validité de la méthode d'extraction

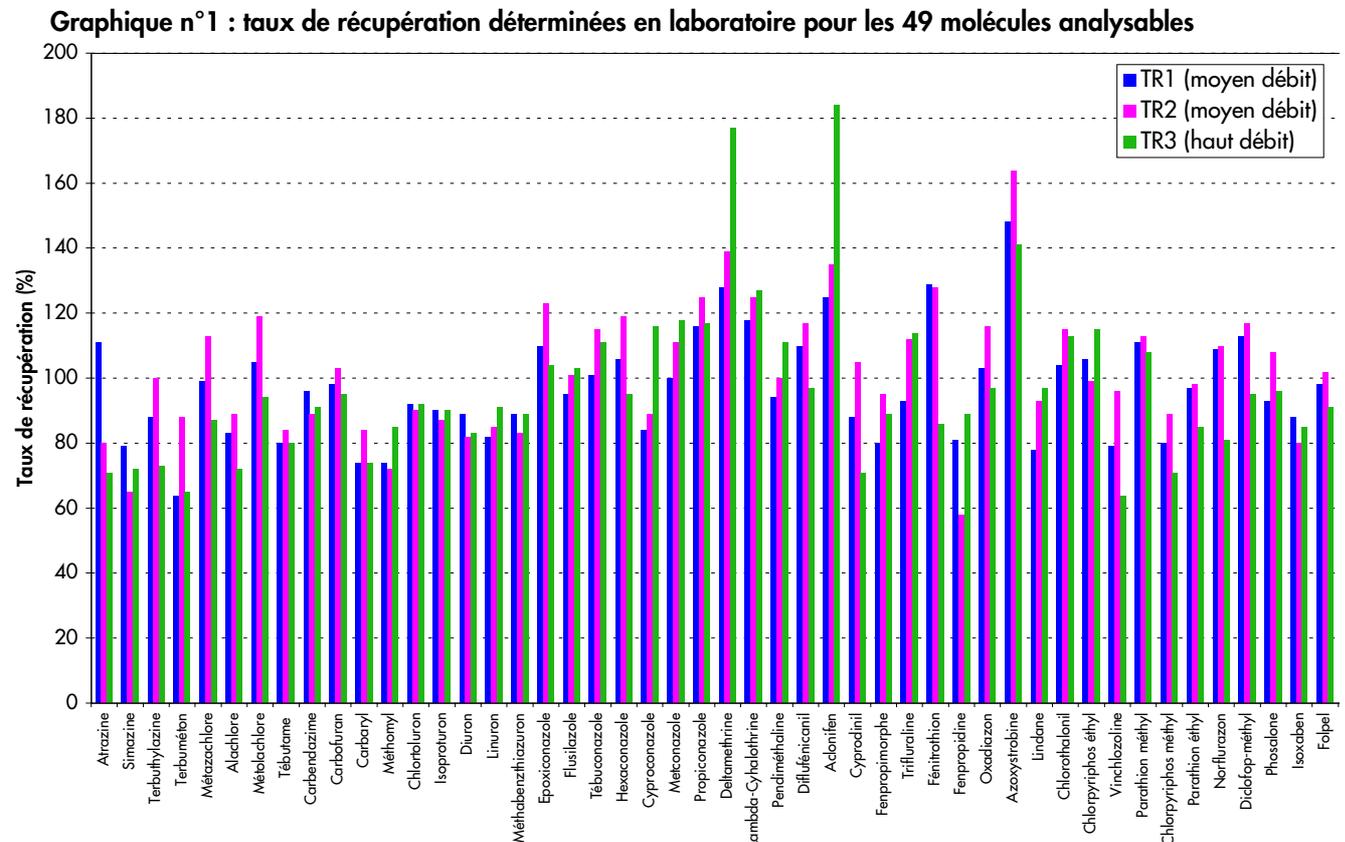
Trois tests de récupérations ont été effectués en laboratoire. Une quantité connue de chaque molécule à analyser est déposée sur une mousse. Deux tests ont été effectués avec des mousses utilisées pour les prélèvements moyen débit et un test avec une mousse utilisée dans les prélèvements haut débit. Les molécules sont ensuite extraites selon la même procédure que pour un échantillon réel.

Le taux de rendement est calculé pour chacune des 49 molécules par la relation suivante

$$TR(\%) = (\text{concentration mesurée après extraction} / \text{concentration déposée sur le substrat}) * 100$$

Selon les normes de l'US EPA (EPA TO 10 A et TO4 A) les taux de récupération sont acceptables lorsqu'ils sont compris entre 60 % et 120 %.

Les résultats sont reportés dans le graphique n°1. Il indique pour les 49 molécules analysées les taux de récupération des 3 essais.



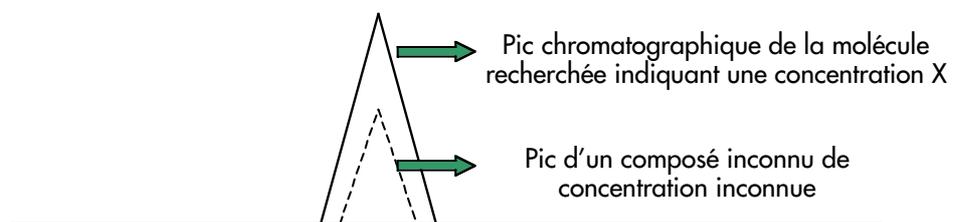
L'ensemble de ces résultats amène les conclusions suivantes :

Parmi les 49 molécules analysées, seules 4 molécules (Deltaméthrine, Lambda-Cyhalothrine Aclonifen, Azoxystrobine) présente un taux de récupération moyen sur les 3 essais supérieurs à 120% (respectivement de 148 %, 123 %, 148 % et 151 %). Les difficultés analytiques de ces 4 molécules entraînent une moins bonne répétitivité dans l'analyse expliquant ces taux de récupérations (IANESCO Chimie, communication personnelle). Cette remarque a d'ailleurs été confirmée par le laboratoire sur d'autres études.

Pour les autres molécules, les taux de récupérations moyens sont conformes aux exigences des normes de l'US EPA.

III.1.3. Présence d'interférences

Dans certains cas, la détection chromatographique d'une molécule est perturbée par la présence dans le pic chromatographique de la molécule recherchée d'un second pic d'un composé inconnu (cf. schéma ci après)



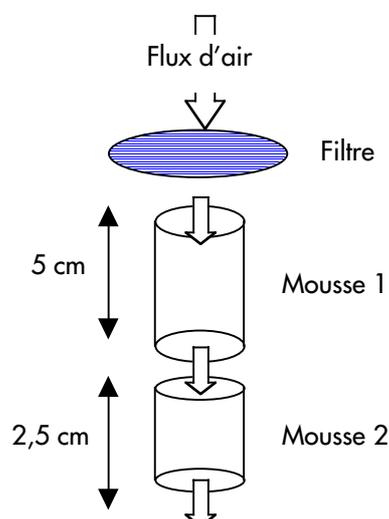
En présence d'interférences, la concentration précise de la molécule recherchée ne peut être déterminée. Elle est comprise entre la limite de quantification analytique et la valeur X (cf. schéma ci dessus).

8 molécules détectées dans cette étude présentent des interférents systématiques. Ce sont le terbuméton, le métolachlore, la carbendazime, le carboryl, le méthabenzthiazuron, l'hexaconazole, la phosalone et l'isoxaben.

Ces molécules pour lesquelles les concentrations ne peuvent être connues quantitativement ne seront pas considérées dans la suite de l'étude. Il faut noter que ces molécules ont globalement été peu détectées et ceci, malgré la présence d'interférences.

III.1.4. Tests de perçage – calcul de rendements en conditions réelles.

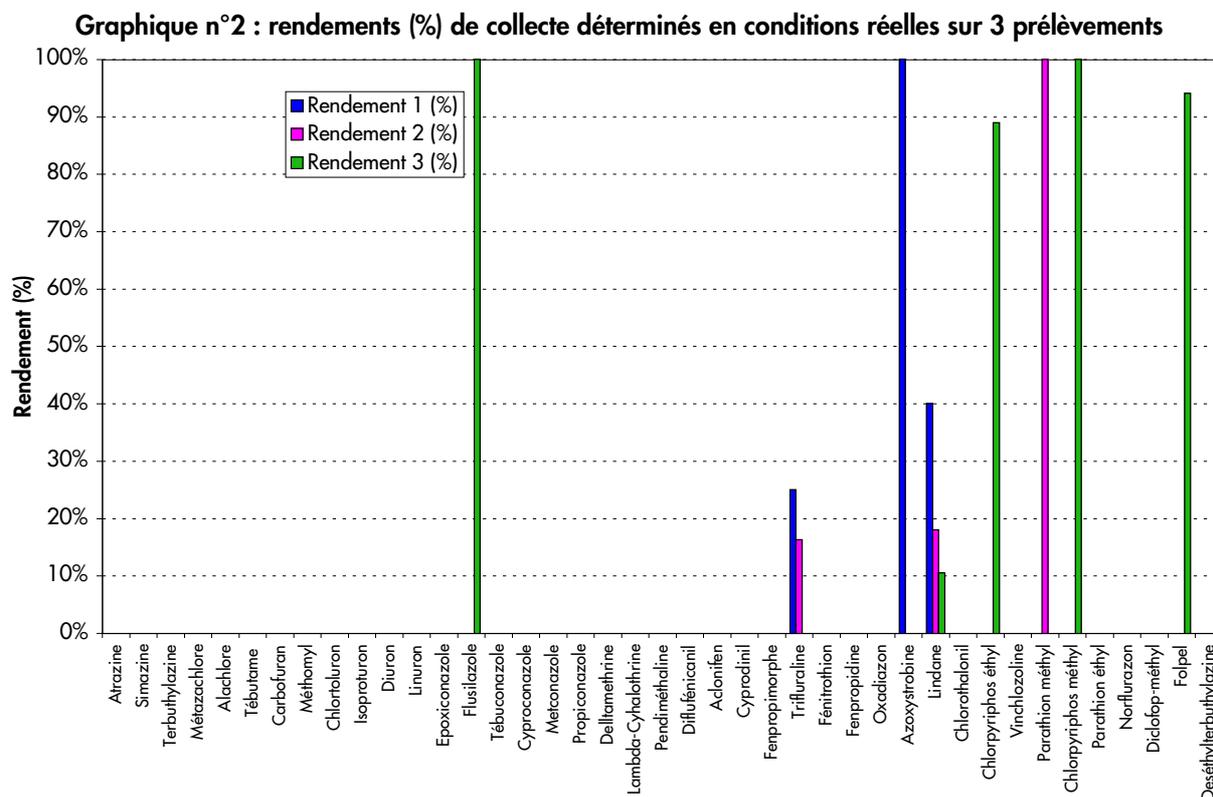
L'objectif de cette étude est de déterminer le rendement de captage des molécules gazeuses sur les mousses en polyuréthane **en conditions réelles de prélèvement**. Trois prélèvements journaliers à l'aide du collecteur haut débit ont été effectués au Lycée agricole de Briacé. Le dispositif de collecte comportait le filtre puis deux mousses installées en série. Le filtre et chaque mousse ont été analysés séparément (cf. schéma ci après).



Le rendement (R) exprimé en pour-cent est calculé par la relation suivante : $\frac{C1 - C2}{C1} * 100$

C1 : concentration mesurée dans la mousse 1
C2 : concentration mesurée dans la mousse 2

Les résultats sont reportés dans le graphique n°2.



Au cours des 3 journées de mesures, 11 molécules (dont le métolachlore et l'isoxaben et la phosalone perturbés par des interférents) ont été détectées sur les 49 recherchées. Deux types de molécules peuvent être distinguées en fonction des rendements de piégeage :

Groupe 1 : Trifluraline et Lindane

Pour ces deux molécules, les rendements mesurés sont faibles (inférieurs à 40 %). Il est noter que les concentrations atmosphériques pour ces deux molécules sont faibles et proches de la limite de quantification.

Groupe 2 : Fluzilazole, Azoxystrobine, Chlopyrifos-éthyl, Parathion Méthyl, Folpel

Les taux rendements calculés pour ces molécules sont supérieurs à 80 %. Ces molécules sont donc piégées dans leur quasi-totalité par la première mousse.

Par mesure de précautions et afin d'obtenir le meilleur rendement possible, les collectes réalisées dans la suite de l'étude à l'aide du préleveur haut débit ont été effectuées avec des mousses de 7,5 cm de long ; longueur maximale possible dans la nacelle de collecte du préleveur haut débit. De même, les mousses des préleveurs moyens débit occupaient la totalité des cartouches de collecte.

III.1.5. conclusions

En préambule des mesures sur le terrain, une étude sur la validation des différentes étapes (nettoyage, collecte, extraction) nécessaires à l'obtention de mesures atmosphériques fiables a permis d'avancer les conclusions suivantes :

- **Les procédures de nettoyage utilisées n'engendrent pas de contaminations parasites sur les 49 molécules recherchées.**
- **La procédure d'extraction des substrats de collecte fournit des résultats conformes aux normes de l'US EPA pour la quasi totalité des molécules recherchées.** Seules, 4 molécules dont la détection analytique est difficile présentent des taux de récupération supérieures aux normes.
- 8 molécules sur les 49 recherchées présentent des interférents systématiques et ne seront donc pas considérées dans cette étude. Ces molécules ont globalement été peu détectées dans cette étude.
- Les tests de perçage réalisés en conditions réelles sur 3 prélèvements ont permis de déterminer les rendements de collecte. **Ces rendements sont proches de 100% synonyme d'une très bonne efficacité de collecte pour 6 molécules sur les 8 détectées.** Le Lindane et la Trifluraline présentent des rendements inférieurs à 40 %. Il faut toutefois noter que les concentrations atmosphériques étaient proches des limites de quantification.

III.2. Campagne de mesure en zones viticoles

III.2.1. Rappel des périodes de mesure et du dispositif mis en œuvre.

Le tableau ci après récapitule les périodes de mesures pour les différents prélèvements réalisés à Nantes (collecteur moyen débit) et au lycée agricole de Briacé (collecteurs moyen et haut débit). Rappelons que les prélèvements journaliers ont été effectués avec le collecteur haut débit une semaine sur deux. Les mesures réalisées avec les collecteurs moyens débits sont synchrones à Nantes et Briacé

N° semaine	période d'échantillonnage	Lycée agricole (Briacé)		Usines des Eaux (Nantes)
		nb de prélèvements moyens débits (et durée du prélèvement en jours)	nb de prélèvements journaliers haut débit	nb de prélèvements moyens débits (et durée du prélèvement en jours)
22	27 au 31/05	1 (4 jours)	4	1 (4 jours)
23	03 au 07/06	1 (4 jours)		1 (4 jours)
24	10 au 14/06	1 (4 jours)	4	1 (4 jours)
25	17 au 24/06	1 (7 jours)		1 (7 jours)
26	24 au 28/06	1 (4 jours)	4	1 (4 jours)
27	01 au 08/07	1 (7 jours)		1 (7 jours)
28	08 au 12/07	1 (4 jours)	4	1 (4 jours)
29	15 au 22/07	1 (7 jours)		1 (7 jours)
30	22 au 26/07	1 (4 jours)	4	1 (4 jours)

III.2.2. Comparaison avec d'autres études

Les concentrations des pesticides dans l'air sont très sensibles à de multiples facteurs. Citons pour mémoire

- le lieu de mesure (à proximité ou éloigné des zones de traitement),
- la période de mesure (hors ou durant les périodes de traitement)
- le type de traitement lors de la mesure

Il est alors difficile de réaliser une étude comparative stricte entre les concentrations obtenues dans cette étude et celles obtenues dans d'autres. **Seuls les ordres de grandeurs doivent être étudiés.**

Le tableau ci-après regroupe pour 5 molécules communes les niveaux de concentrations (minimum et maximum) mesurés par le réseau de surveillance de la qualité de l'air en région centre et par l'INERIS à proximité immédiate d'une vigne.

	Lig Air 2001 ¹	INERIS, 2001 ²	Lig 'Air 2002 ³	Cette étude 2002
Lindane	1 ng/m ³	nd	- 0,79 ng/m ³	0,2-0,9 ng/m ³
Trifluraline	0,2-4,5 ng/m ³	nd	- 1,4 ng/m ³	0,2-0,6 ng/m ³
Atrazine	nm	nd	- 1,7 ng/m ³	0,13- 1 ng/m ³
Folpel	nm	3,9- 152 ng/m ³	nm	0,5-26 ng/m ³
Chlopyriphos éthyl	nm	< 0,12 ng/m ³	nm	0,4 – 20 ng/m ³

Les niveaux de concentrations mesurés dans les 4 études sont cohérents. Il est à noter la teneur élevée en folpel (152 ng/m³) mesurée sur 12 heures lors d'un traitement au folpel à proximité de la vigne.

¹ Du 27 mars au 14 avril 2001 sur un site périurbain à activité arboricole importante

² Campagne de 5 jours en juin 2001 à proximité immédiate d'une vigne. Mesures réalisées avant pendant et après traitement.

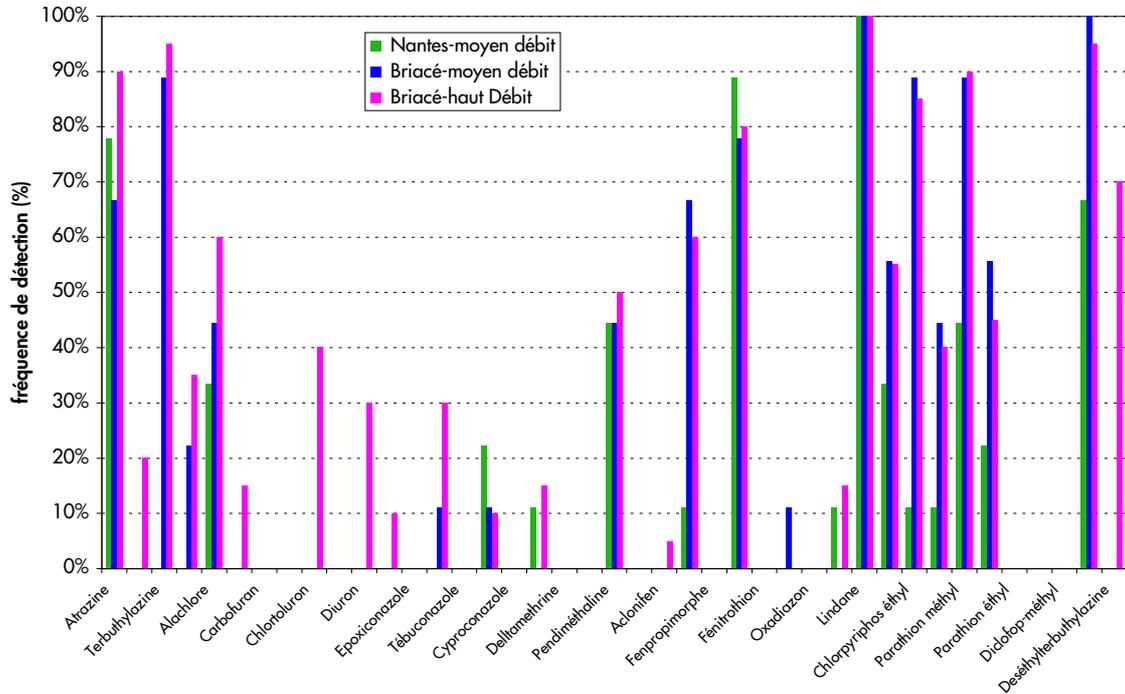
³ Mesures réalisées sur 3 sites (rural, périurbain, et urbain) en avril -juin 2002

III.2.3. Les molécules détectées et les gammes de concentrations rencontrées : différents comportements entre les molécules

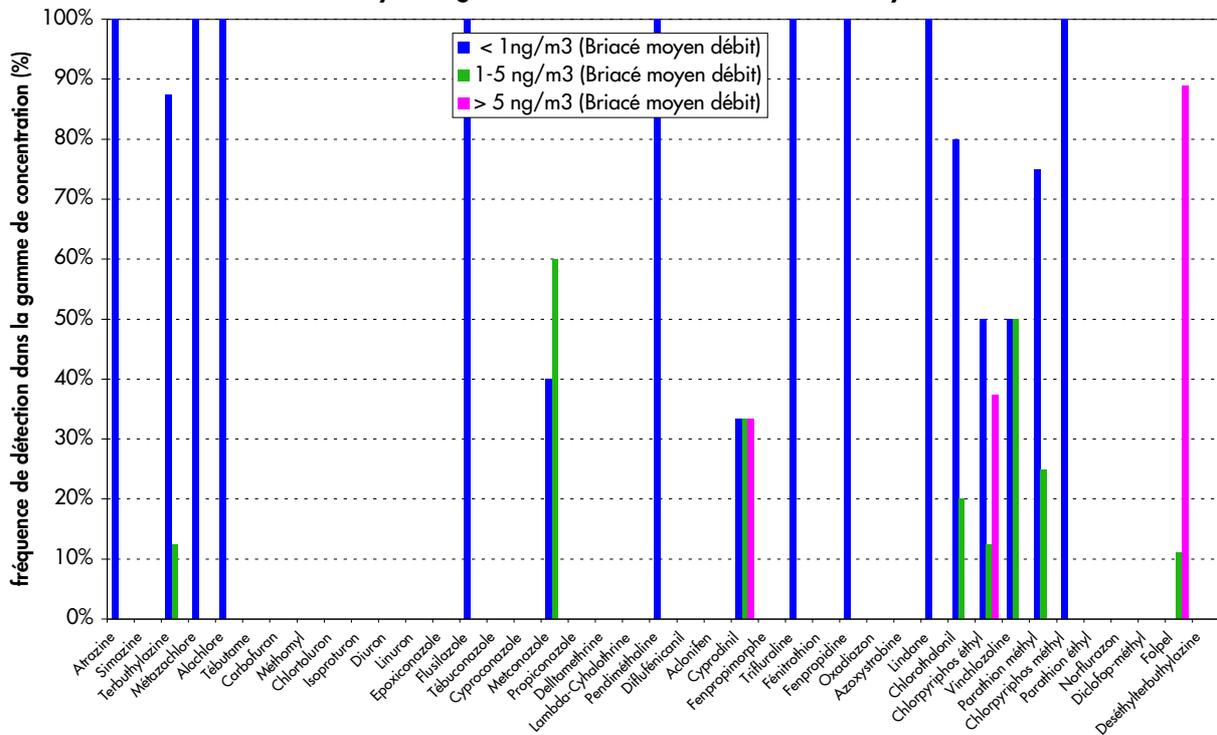
Cette étude vise à étudier le comportement des différentes molécules en fonction de leurs fréquences de détections et des niveaux rencontrés.

Les fréquences d'apparition pour les molécules détectées sont reportées dans le graphique n°3. Ce graphique n'indique pas les gammes de concentrations rencontrées. Celles ci sont reportées dans les graphiques 4 à 6 qui indiquent la fréquence de détection des molécules qui sont détectées en fonction de 3 gammes de concentrations ($1 < \text{ng}/\text{m}^3$; $1 < 5 \text{ ng}/\text{m}^3$ et $> 5 \text{ ng}/\text{m}^3$).

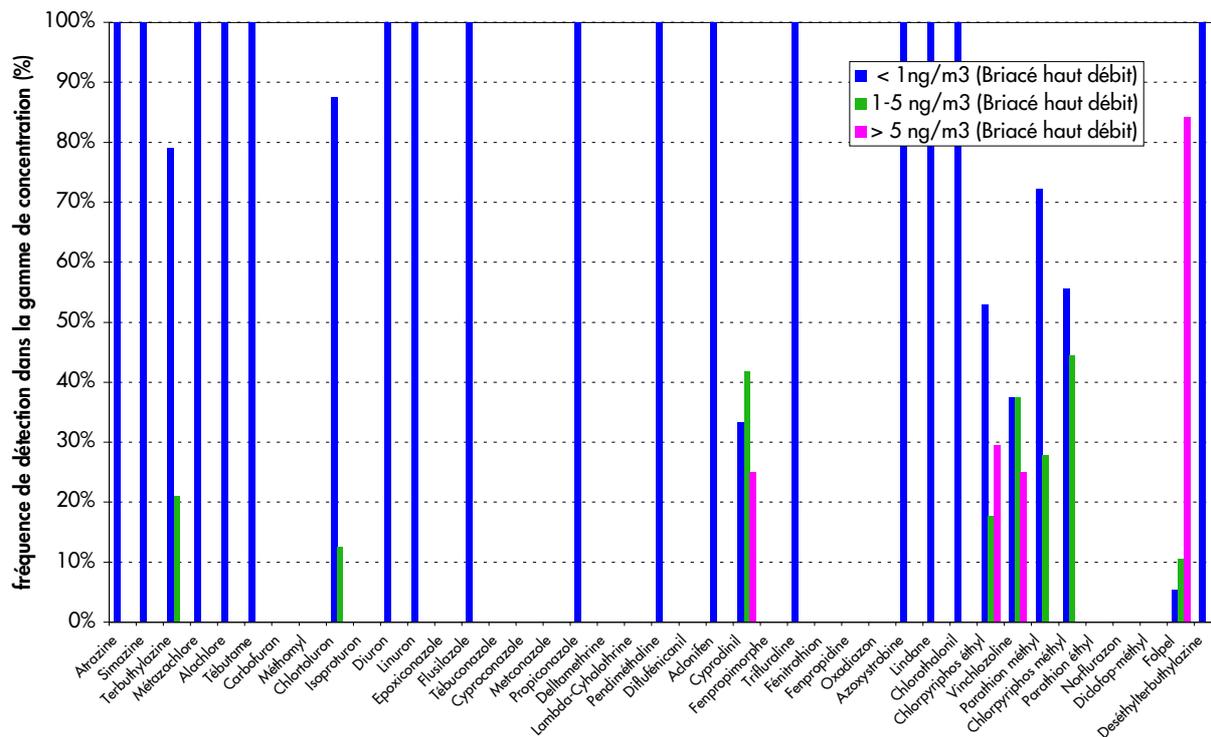
Graphique n°3 : fréquence de détection des différents molécules durant la campagne de mesure



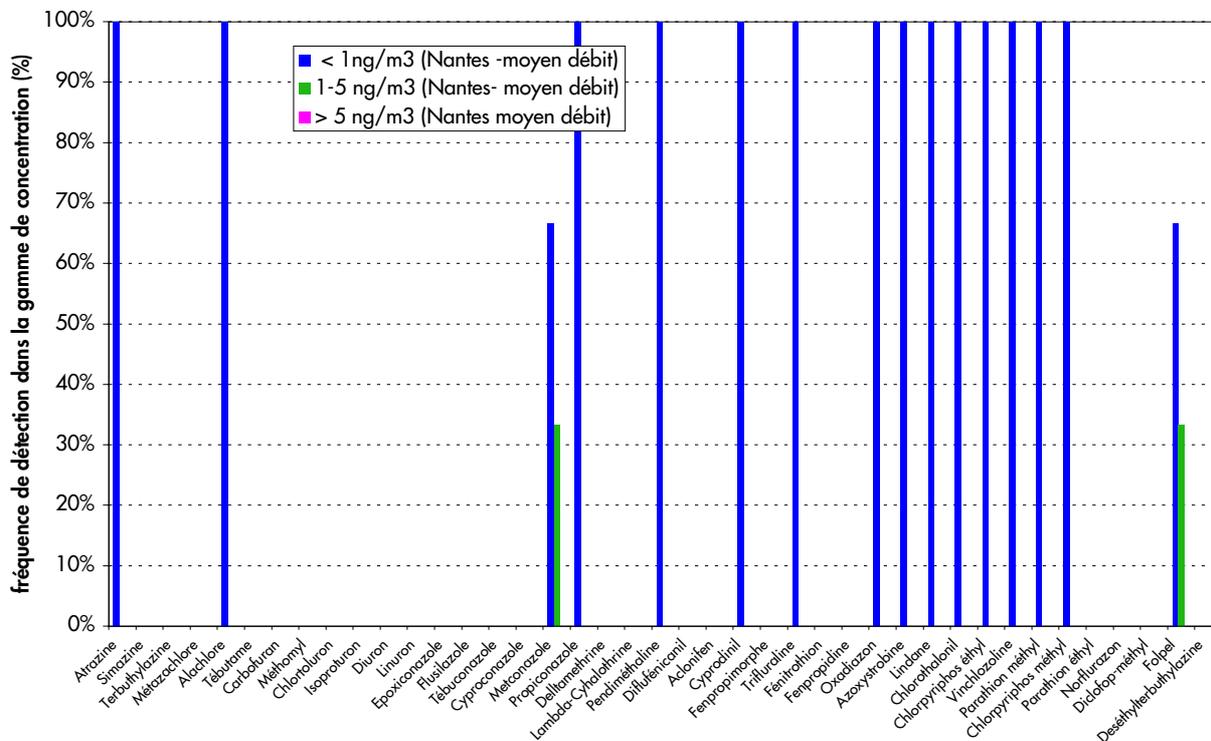
Graphique n°4 : Fréquence de détection des pesticides en fonction de la gamme de concentrations mesurés au Lycée Agricole de Briacé avec le collecteur moyen débit



Graphique n°5 : fréquence de détection des pesticides en fonction de la gamme de concentrations mesurés au Lycée Agricole de Briacé avec le collecteur haut débit



Graphique n°6 : fréquence de détection des pesticides en fonction de la gamme de concentrations mesurés à Nantes avec le collecteur moyen débit



L'étude de ces graphiques amène les conclusions suivantes.

- 28 molécules ont été détectées sans interférence sur les deux sites de mesures.
- Parmi ces 28 molécules, 4 groupes de molécules peuvent être distingués en fonction de leur fréquence de détection et des niveaux mesurés :

groupe 1 : des molécules qui sont très fréquemment mesurées (fréquence supérieure à 80 %) mais à de très faibles concentrations (inférieure au ng/m^3) à Nantes et à Briacé. C'est le cas du lindane, de l'atrazine et de la trifluraline. **Ces molécules ne sont pas spécifiques aux traitements viticoles, mais sont utilisées dans le traitement des grandes cultures (hormis le lindane qui est actuellement interdit).**

NB : La présence de lindane (molécule interdite depuis juillet 1998) dans la totalité des prélèvements peut s'expliquer par sa longue persistance dans les sols et dans l'atmosphère (durée de vie dans l'atmosphère estimée à plusieurs années). Par ailleurs, cet insecticide organo-halogéné a largement été utilisé dans le traitement de tout type de cultures.

groupe 2 : des molécules qui sont fréquemment mesurées dans l'air (fréquences supérieures 60 %) à des concentrations plus élevées notamment à Briacé.

Ce sont :

- le folpel qui a été détecté dans la quasi totalité des prélèvements effectués à Briacé à des concentrations supérieures à $5 \text{ ng}/\text{m}^3$.
- le Chlorpyrifos éthyl. Cette molécule a été mesurée dans plus de 80 % des prélèvements de Briacé à des concentrations supérieures à $5 \text{ ng}/\text{m}^3$ dans près de 40 % des cas.
- le Cyprodinil qui a été mesuré dans 30 % des cas à des concentrations supérieures à $5 \text{ ng}/\text{m}^3$
- et dans une moindre mesure, le parathion méthyl qui a été détecté dans 90 % des prélèvements à des teneurs comprises entre 1 et $5 \text{ ng}/\text{m}^3$.

Ces molécules sont particulièrement utilisées en viticulture.

groupe 3 : Des molécules qui ont été moins fréquemment détectées que celles du groupe 2 mais lorsqu'elles sont mesurées le sont à des niveaux du même ordre. C'est le cas de la Vinchlozoline qui est utilisé en zones viticole comme fongicide.

Enfin un **quatrième groupe** de molécules qui rassemblent les molécules très peu détectées à de faibles concentrations. Citons pour exemple le Linuron.

Dans ce groupe certaines molécules comme la simazine, le tébutame, le chlortoluron, le diuron, le linuron, compte tenu de leurs faibles concentrations dans l'air (inférieures au ng/m^3), ne sont détectées qu'à l'aide du préleveur haut débit. Il présente en effet une limite de détection plus faible que les préleveurs moyen débit.

En résumé, la fréquence d'apparition d'un pesticide dans l'air n'est pas forcément corrélée avec ses niveaux de concentrations. Les exemples les plus marquants étant le lindane et l'atrazine qui ont été détectés dans la quasi-totalité des échantillons à de très faibles concentrations.

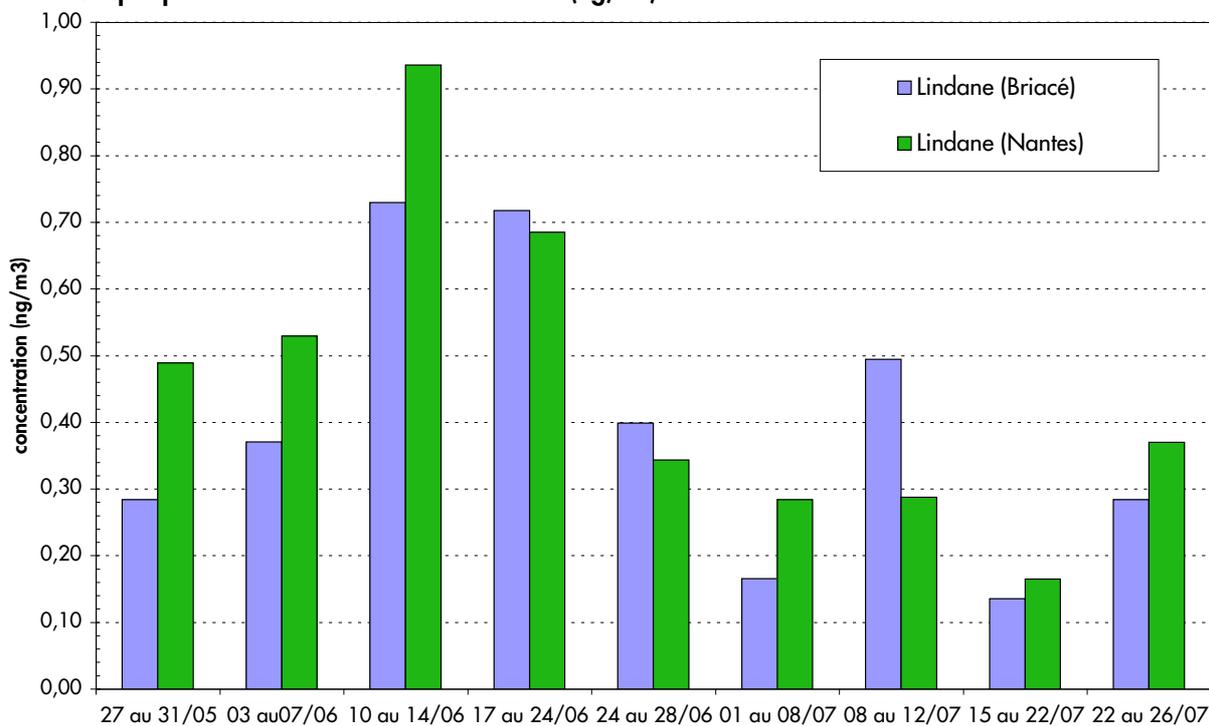
Enfin cette étude a permis de déterminer différents comportements pour les molécules détectées en cohérence avec leur utilisation.

III.2.4. Variations spatiales des concentrations

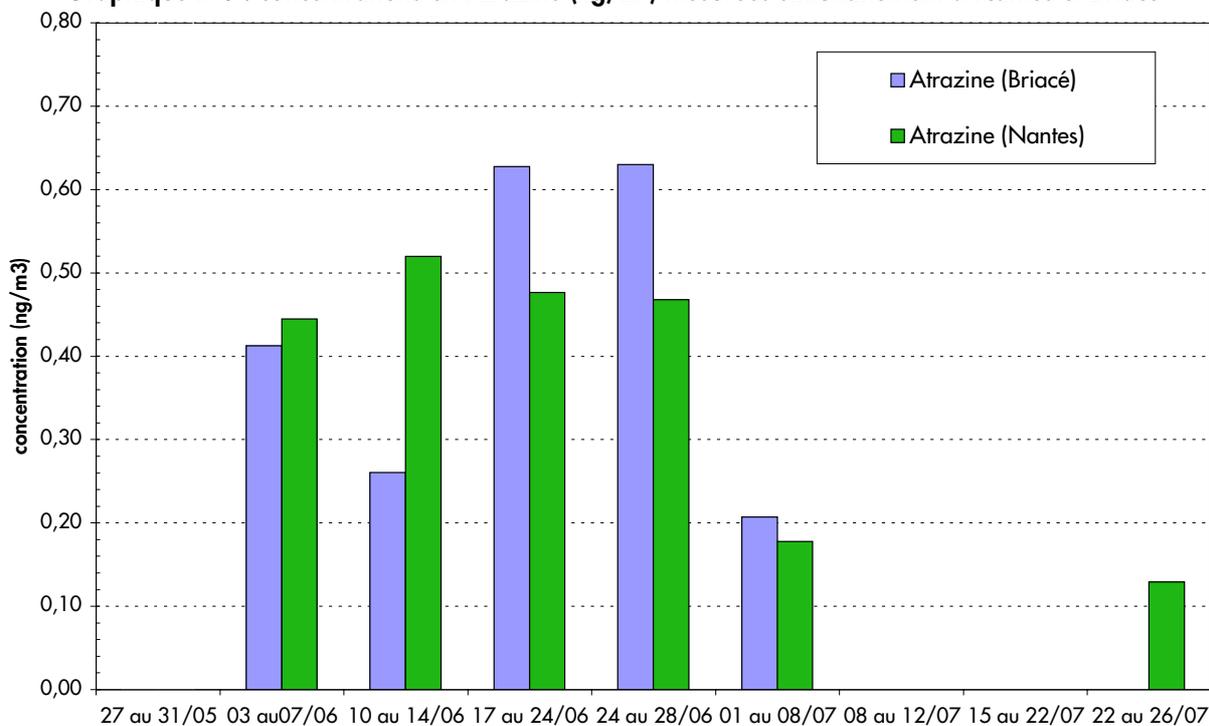
Les molécules les plus fréquemment détectées seront étudiées. Les concentrations mesurées simultanément à Nantes et Briacé à l'aide des préleveurs moyen débit sont reportées dans les graphiques ci après.

Groupe 1 :

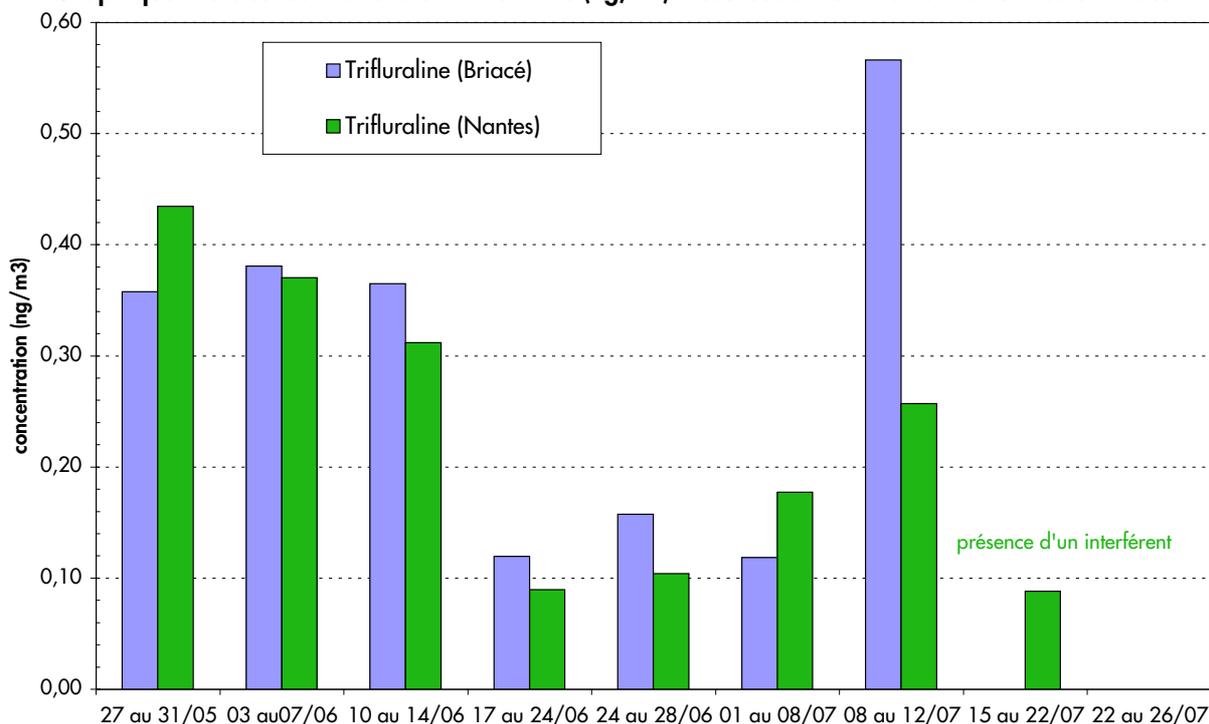
Graphique n°7 : concentrations en Lindane (ng/m³) mesurées simultanément à Nantes et Briacé



Graphique n°8 : concentrations en Atrazine (ng/m³) mesurées simultanément à Nantes et Briacé

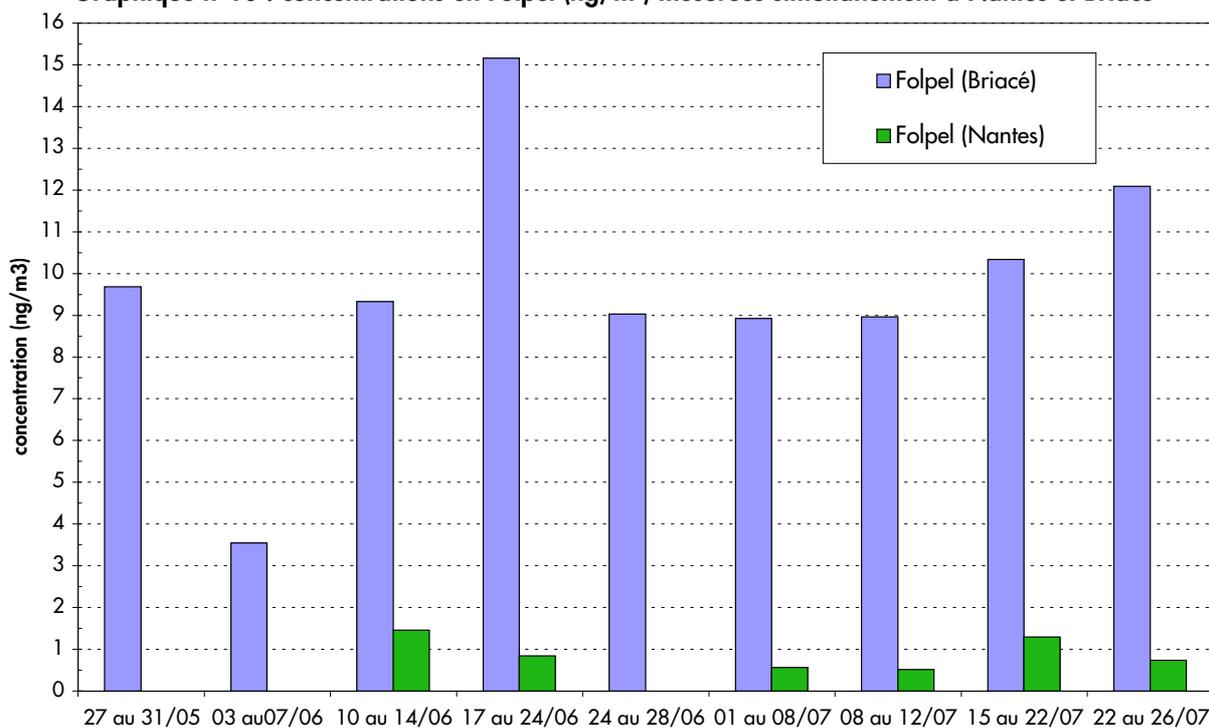


Graphique n°9 : concentrations en Trifluraline (ng/m³) mesurées simultanément à Nantes et Briacé

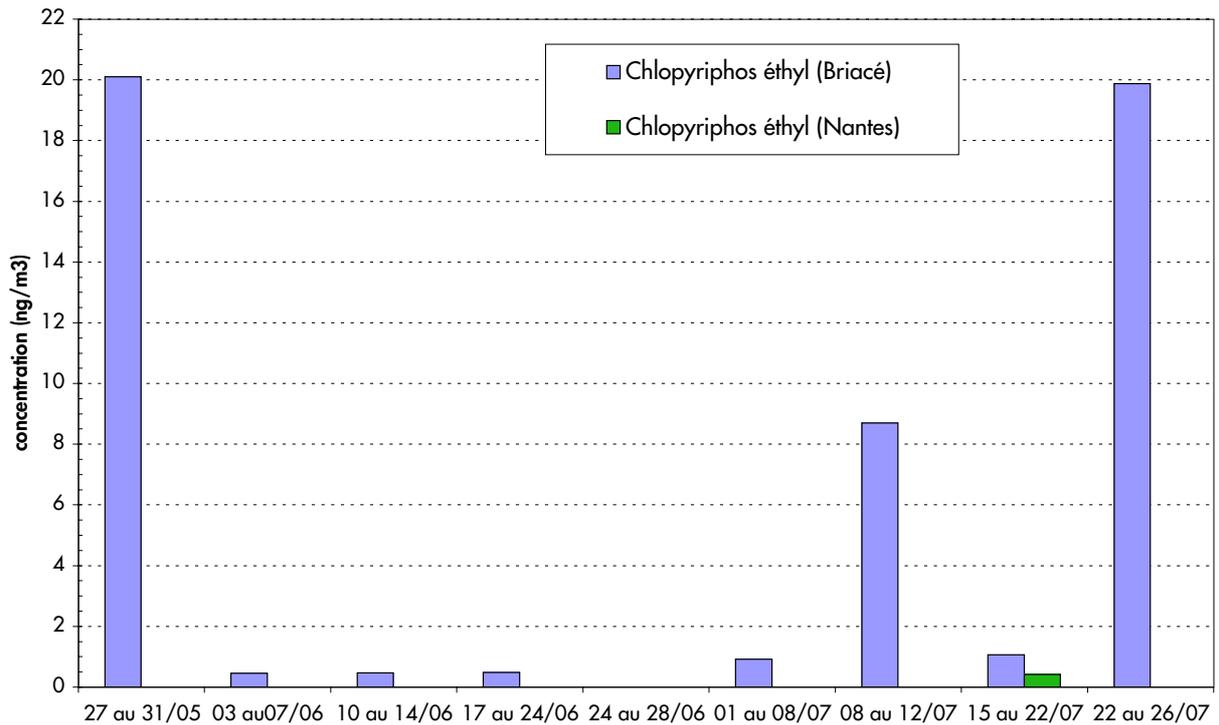


Groupe 2 :

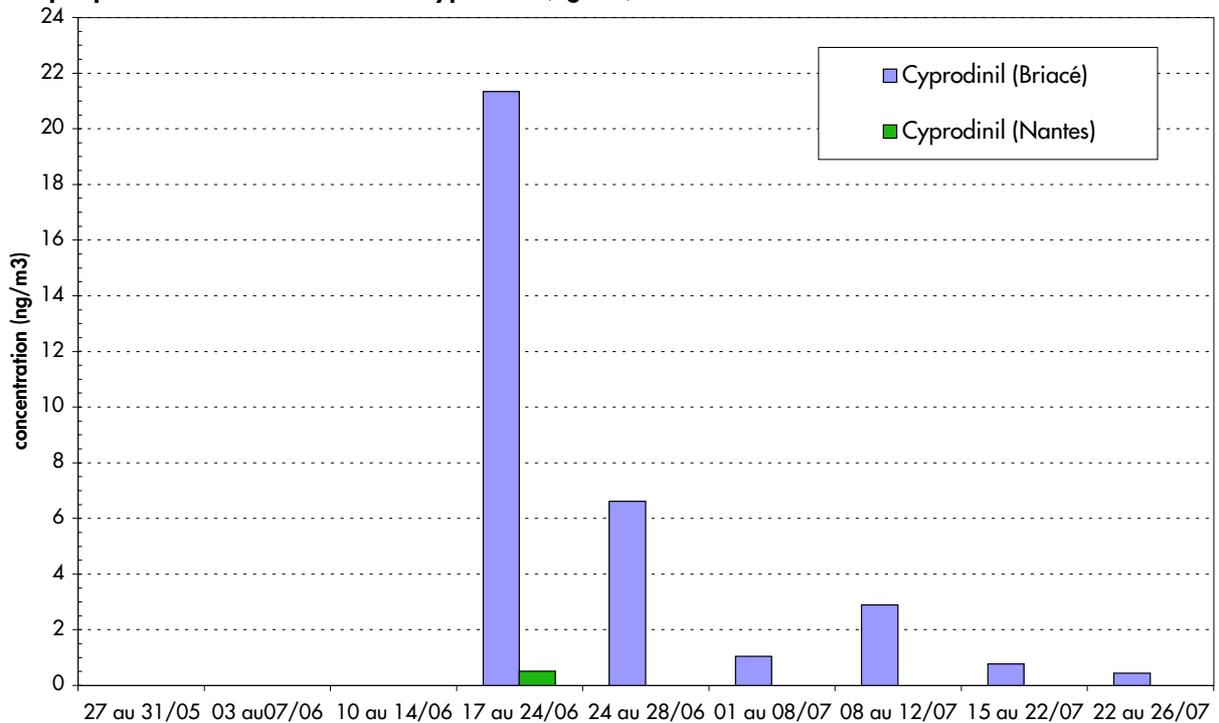
Graphique n°10 : concentrations en Folpel (ng/m³) mesurées simultanément à Nantes et Briacé



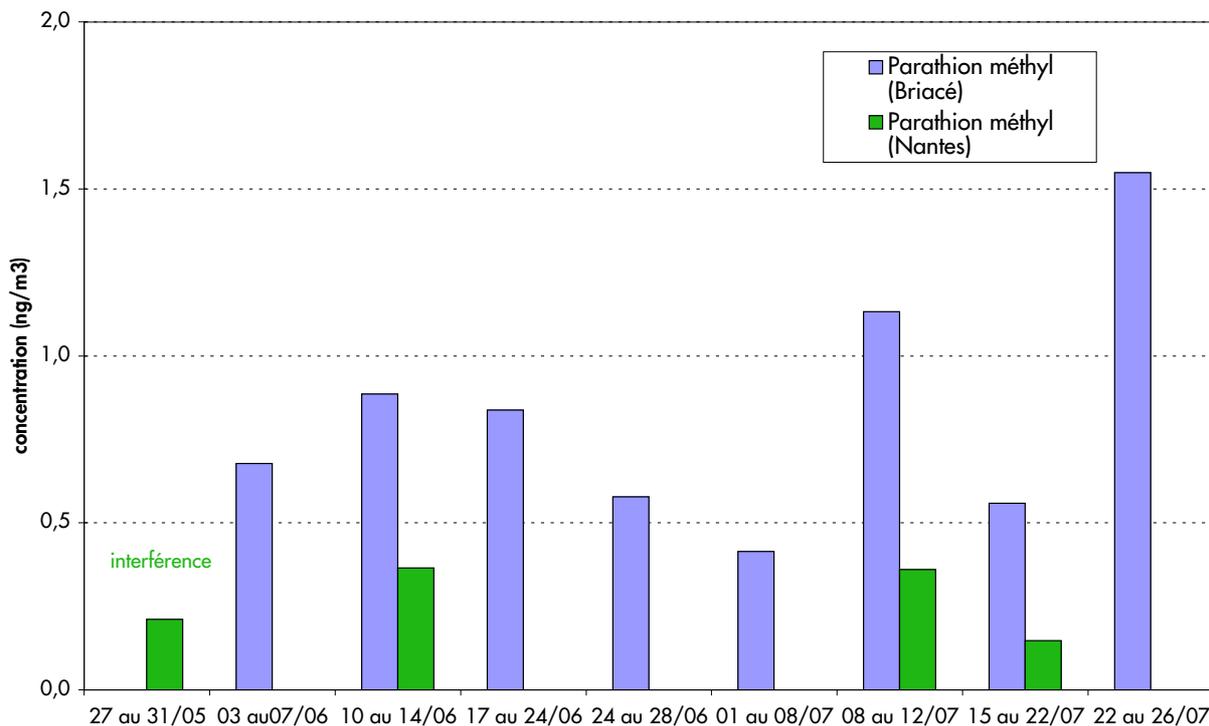
Graphique n°11 : concentrations en Chlopyriphos éthyl (ng/m³) mesurées simultanément à Nantes et Briacé



Graphique n°12 : concentrations en Cyprodinil (ng/m³) mesurées simultanément à Nantes et Briacé



Graphique n° 13 : concentrations en Parathion méthyl (ng/m³) mesurées simultanément à Nantes et Briacé



Deux comportements peuvent être distingués de ces graphiques.

Les molécules du groupe 1 présentent des concentrations très faibles et homogènes à Nantes et Briacé.

Le cas du lindane a déjà été évoqué, les teneurs mesurées correspondant aux teneurs résiduelles de bruits de fond atmosphériques compte tenu de sa longue persistance dans les sols et dans l'atmosphère.

L'atrazine et la trifluraline sont deux herbicides utilisés essentiellement dans les grandes cultures (maïs, colza, tournesol) respectivement au printemps (avril) et à l'automne (octobre).

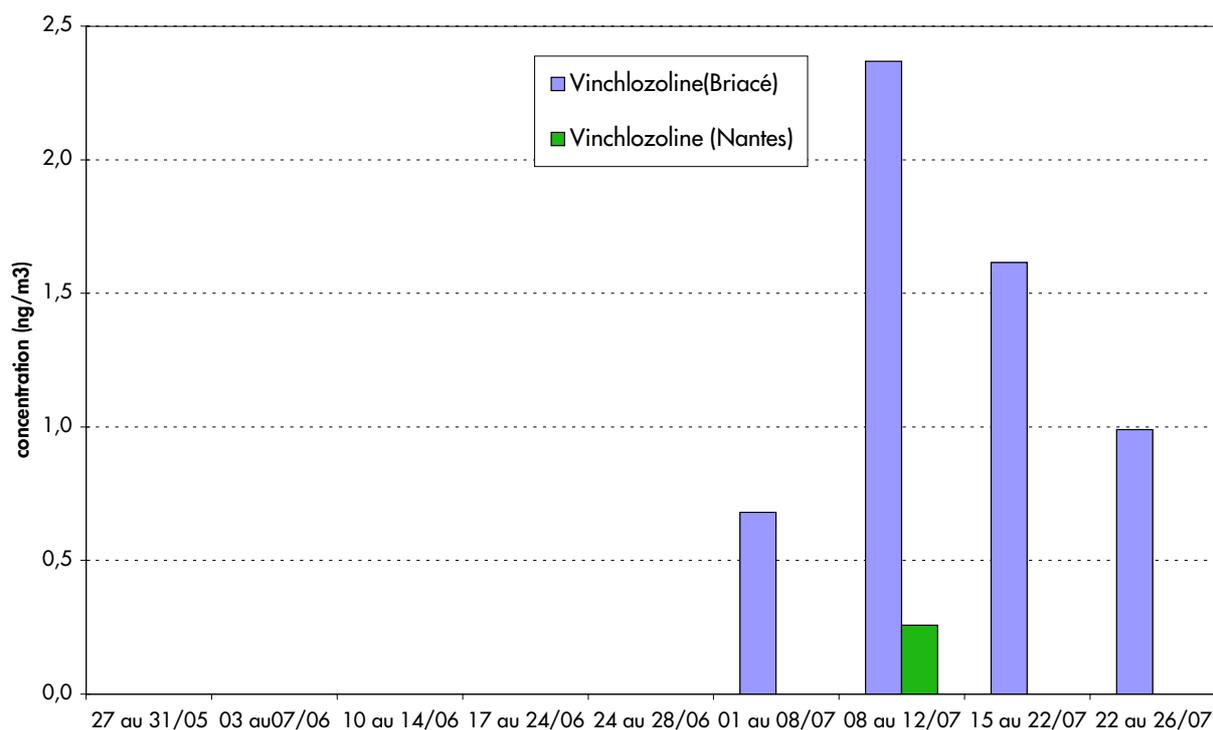
Leurs persistances d'action dans le sol est de plusieurs mois et elles sont considérées comme fortement volatiles (constantes de Henry respectives de $2,6 \cdot 10^{-4}$ et $16,8$).

Il est alors cohérent de ne pas observer de variations significatives entre Nantes et Briacé pour ces deux molécules. Les teneurs mesurées dans cette étude représentent les niveaux minima en région éloignée des cultures traitées.

Le Folpel, le cyprodinil, le chlopyriphos éthyl et le parathion méthyl présentent un gradient de concentrations entre Briacé et Nantes avec des teneurs plus élevées au lycée agricole. Cette remarque est tout à fait cohérente avec l'utilisation de ces molécules qui sont essentiellement utilisées en viticulture au printemps. Ces molécules sont par ailleurs considérées comme fortement volatiles puisque leurs constantes de Henry sont respectivement de $0,38$; $8,4 \cdot 10^{-3}$ et $1,75$.

Cette remarque est également observée sur d'autres molécules utilisées dans le vignoble telle que la Vinchlozoline (cf. graphique ci après).

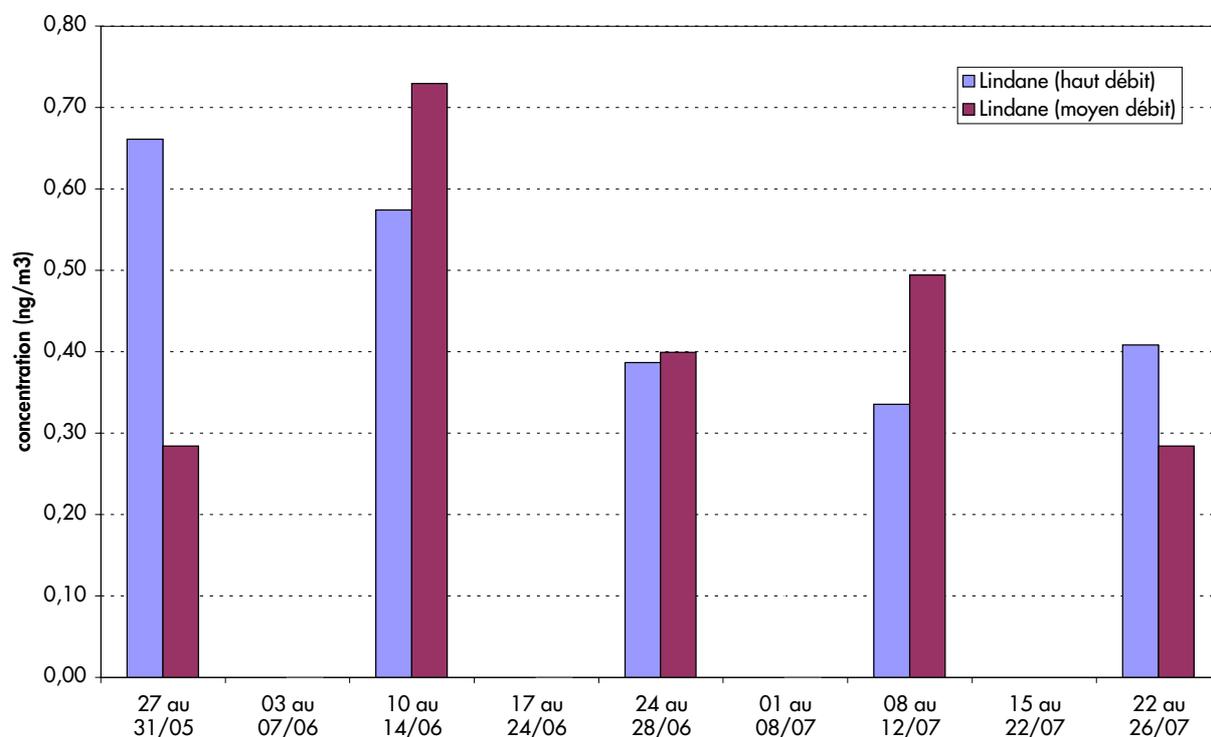
Graphique n°14 : concentrations en Vinchlozoline (ng/m³) mesurées simultanément à Nantes et Briacé



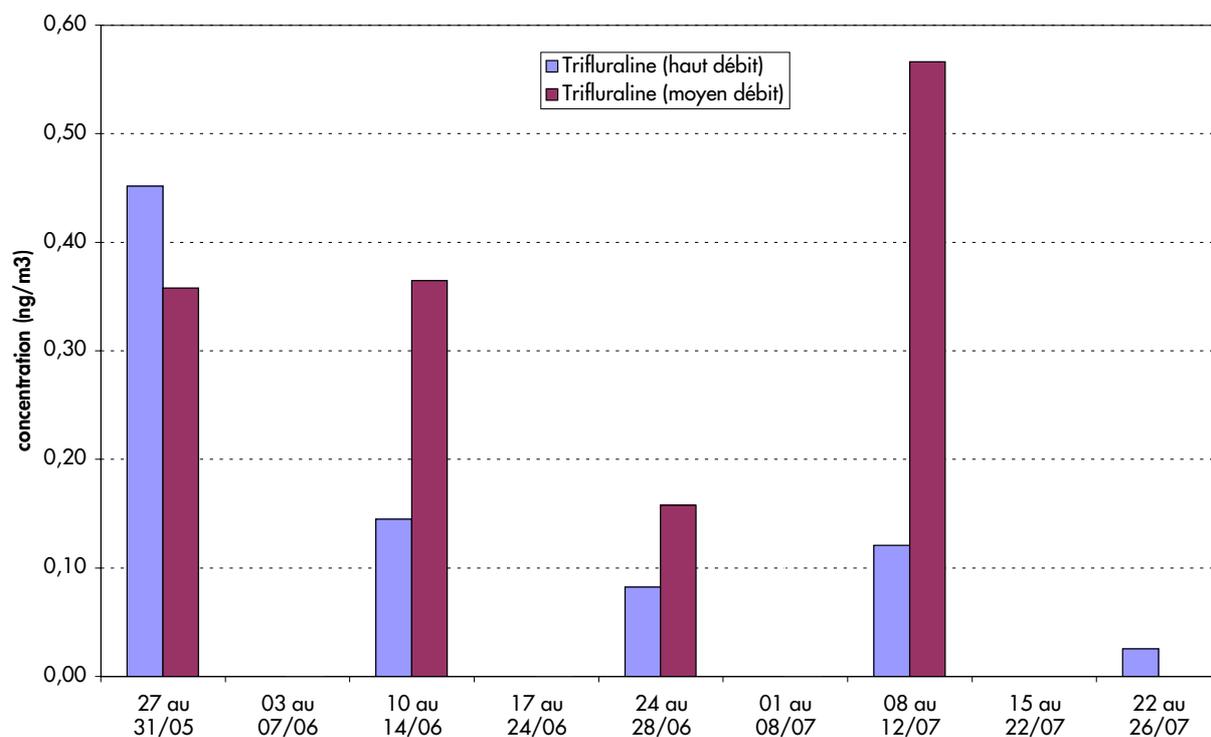
III.2.5. Comparaison haut débit moyen débit : des résultats cohérents

Cette étude a pour objectif de fournir des informations sur la stratégie d'échantillonnage future et notamment sur l'équivalence des prélèvements journaliers et ceux réalisés sur quatre jours. Les teneurs atmosphériques mesurées à Briacé simultanément à l'aide des deux collecteurs sont reportées dans les graphiques ci-après.

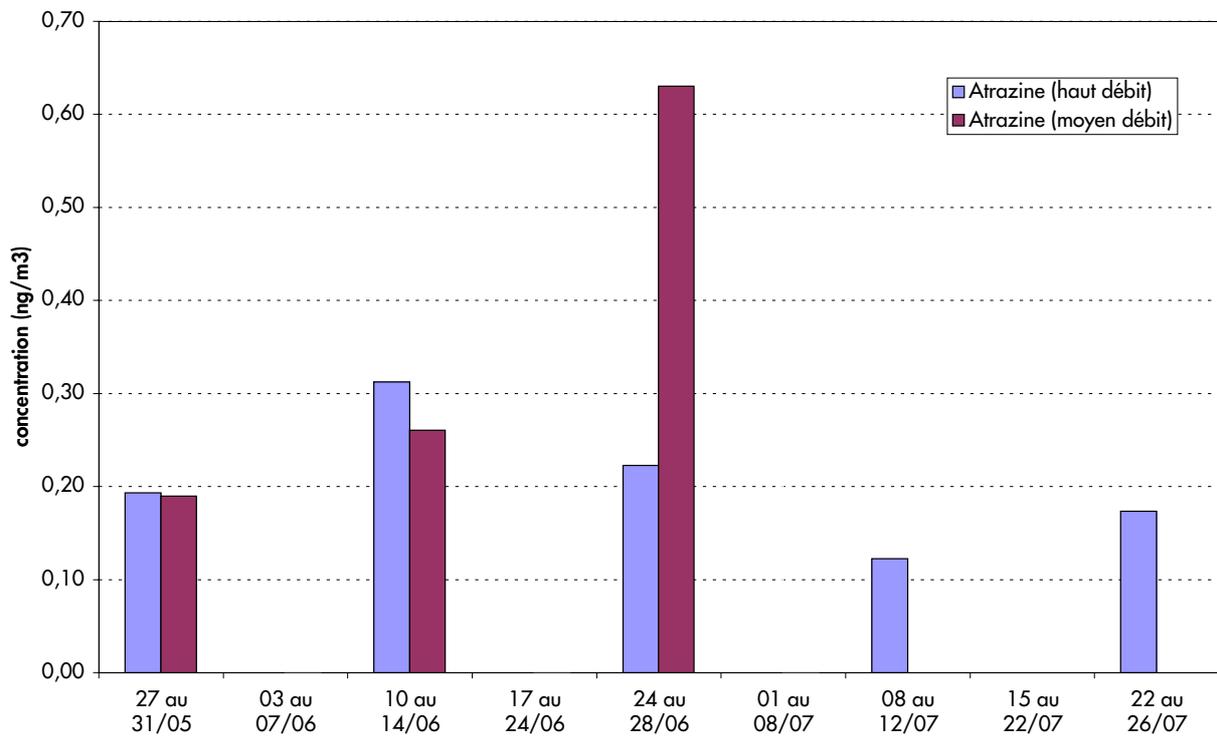
Graphique n°15 : concentrations en Lindane (ng/m³) mesurées et Briacé simultanément par les collecteurs haut et moyen débit



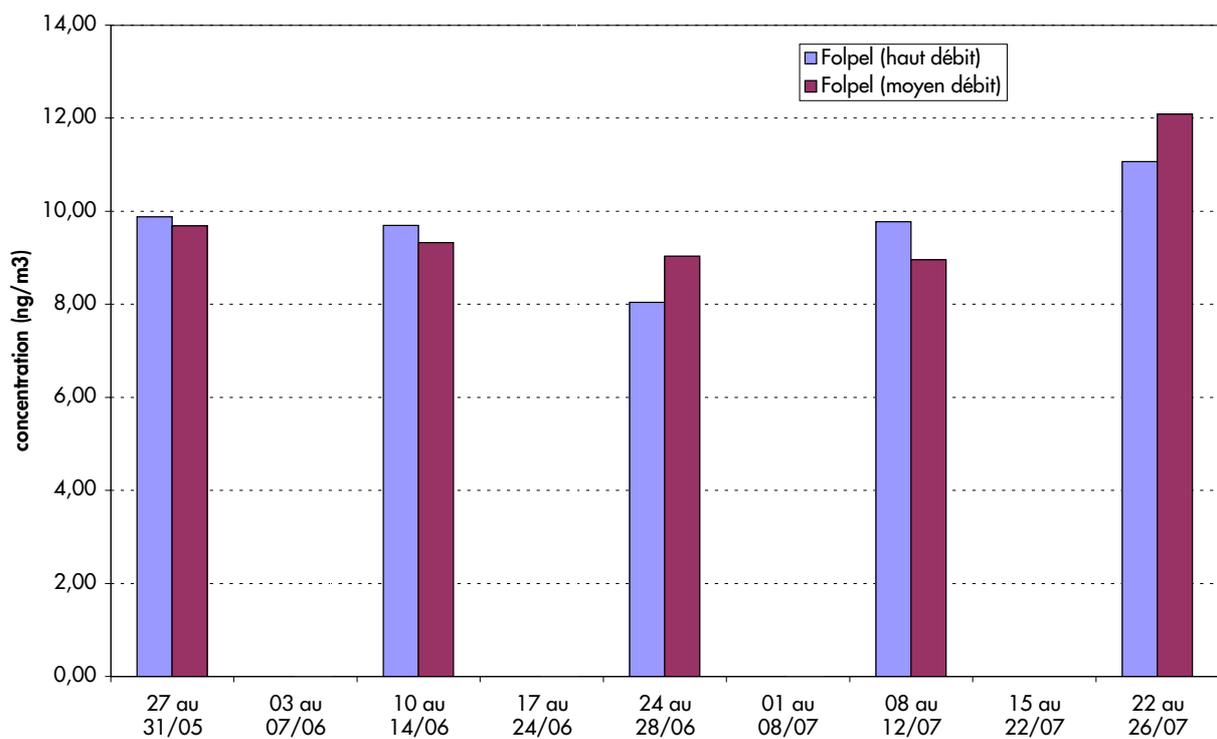
Graphique n°16 : concentrations en Trifluraline (ng/m³) mesurées et Briacé simultanément par les collecteurs haut et moyen débit



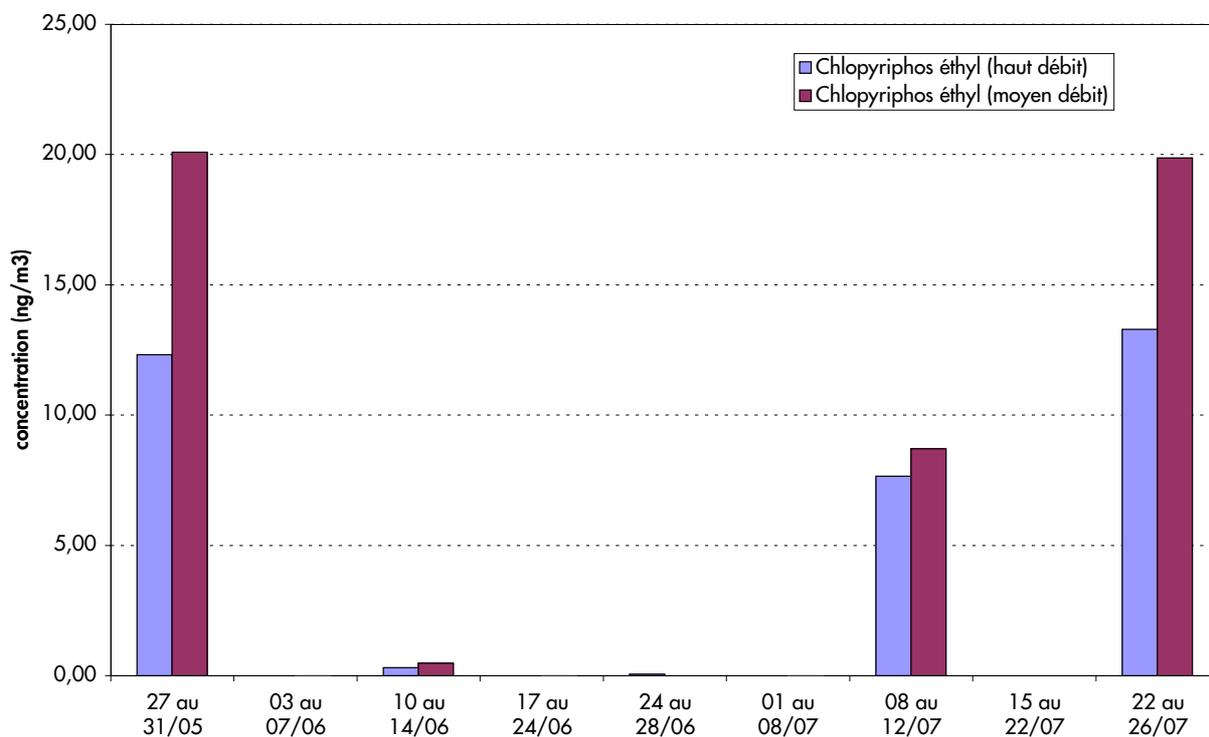
Graphique n°17 : concentrations en Atrazine (ng/m³) mesurées et Briacé simultanément par les collecteurs haut et moyen débit



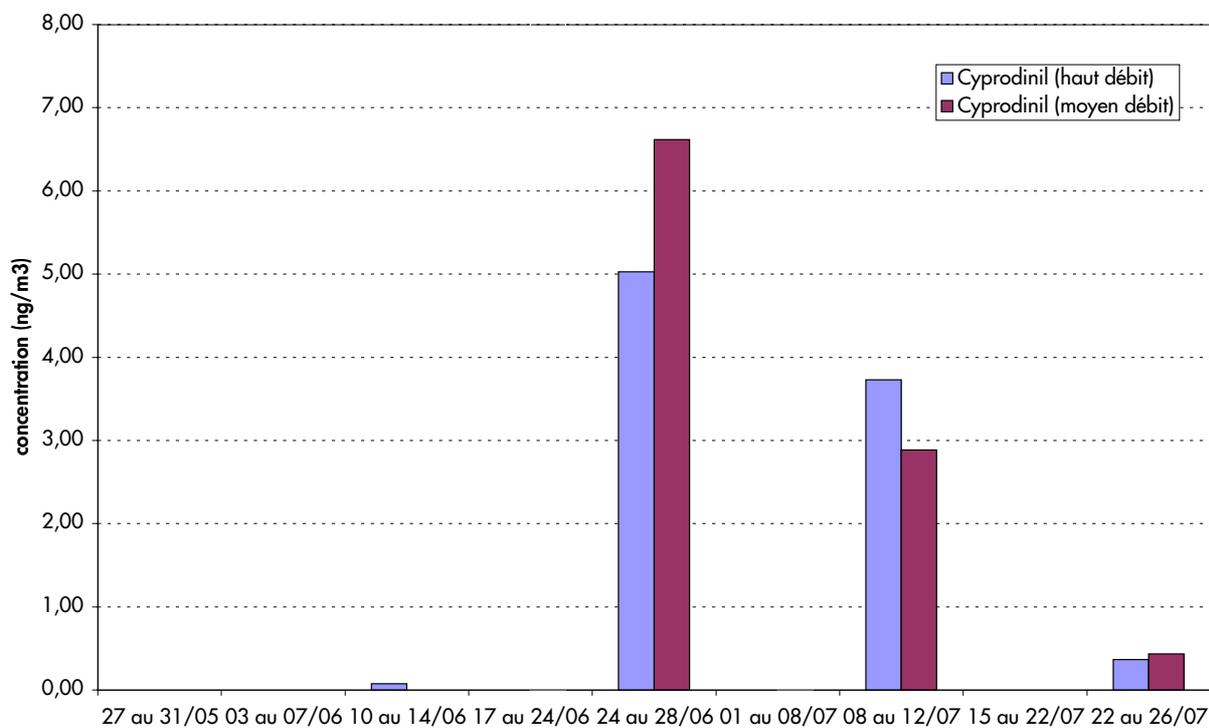
Graphique n°18 : concentrations en Folpel (ng/m³) mesurées et Briacé simultanément par les collecteurs haut et moyen débit



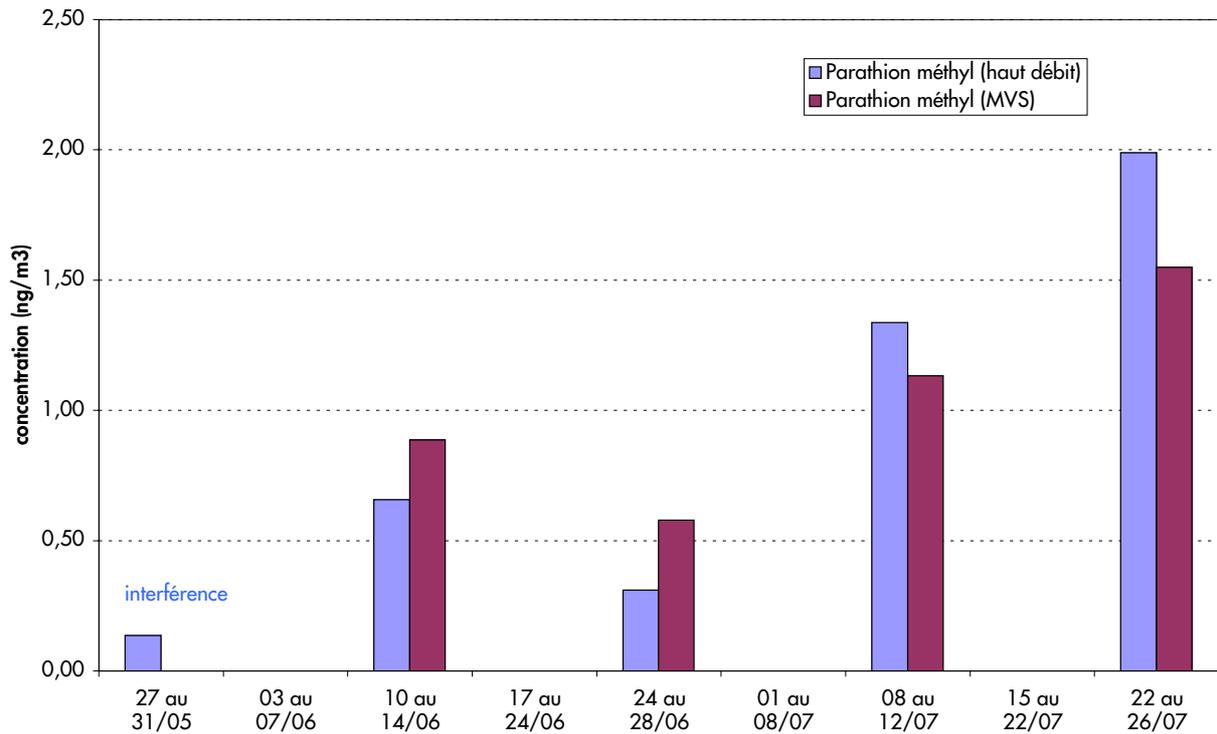
Graphique n°19 : concentrations en Chlopyriphos éthyl (ng/m³) mesurées et Briacé simultanément par les collecteurs haut et moyen débit



Graphique n°20 : concentrations en Cyprodinil (ng/m³) mesurées et Briacé simultanément par les collecteurs haut et moyen débit



Graphique n°21 : concentrations en Parathion méthyl (ng/m³) mesurées et Briacé simultanément par les collecteurs haut et moyen débit



Il existe une bonne cohérence dans les résultats obtenus sur les deux types de collectes en particulier pour les molécules utilisées dans la vigne (Folpel, chlopyriphos éthyl, cyprodinil, parathion méthyl). Ces molécules présentent des teneurs plus élevées que celles obtenues pour l'atrazine, le lindane, la trifluraline dont les concentrations sont très faibles et souvent proches des limites de quantification.

Cette étude apporte une information fondamentale sur la stratégie future de mesures des pesticides dans l'air. En effet, afin de limiter les coûts analytiques, il sera possible de réaliser un suivi des concentrations en produits phytosanitaires notamment ceux utilisés en zones viticoles à l'aide de collecteurs prélevant sur plusieurs jours.

III.2.6. Variations temporelles : un reflet des périodes de traitements

Une réunion avec les conseillers viticoles de la Chambre d'Agriculture de Loire Atlantique a permis de connaître les périodes de traitements pour différentes molécules utilisées en viticulture (cf. tableau ci après).

Molécules	Nom commercial	action	Période de traitement	Remarque
Folpel	Mikal (78 %) Valian	Fongicide anti mildiou	15/05 au 15/08	Traitement régulier tous les 15 jours
Cyprodinil	Switch	fongicide	• 15 au 25/06 • 8 au 12 juillet	2 périodes de traitements : la première en pleine floraison la seconde à la fermeture de la grappe Le lycée agricole de Briacé a traité avec du Switch les 18 et 20/06
Vinchlozoline	Ronilan	fongicide	• 8 au 12/07	Traitement lors de la fermeture de la grappe
Chlopyriphos éthyl	Durbam	insecticide	• Fin mai début juin • 20 au 25 juillet	2 périodes de traitement : 1ère génération de Tordeuse de la Grappe et 2 nd génération de Tordeuses
Chlopyriphos méthyl	Reldan	insecticide	• Fin mai début juin • 20 au 25 juillet	Cet insecticide est utilisé pour les mêmes actions que le Chlopyriphos éthyl. En revanche il est nettement moins utilisé (2 % pour le Reldan contre 98 % pour le Durbam)
Parathion méthyl		insecticide	• De juin à fin juillet	Utilisation régulière avec traitement plus intense fin juillet

L'étude comparative des périodes de traitements et des variations temporelles des concentrations atmosphériques montre une très bonne cohérence entre les périodes d'utilisation et l'évolution temporelle des teneurs dans l'air mesurées au Lycée agricole.

En effet :

- Le folpel utilisé régulièrement de mai à août ne présente pas de variations importantes dans les teneurs atmosphériques (cf. graphique 10).
- Les teneurs maximales mesurées pour le chlopyriphos éthyl (cf. graphique 11), le Cyprodinil (cf. graphique 12), le parathion méthyl (cf. graphique 13) et la vinchlozoline (cf. graphique 14) sont mesurées durant les périodes d'utilisation maximale de ces molécules.
- Enfin, la différence dans les niveaux de concentrations mesurées respectivement pour le chlopyriphos éthyl et le chlopyriphos méthyl (cf. annexe 3) qui présente des teneurs plus faibles, est en accord avec les quantités utilisées (98 % de Chlopyriphos éthyl pour 2 % de Chlopyriphos méthyl).

III.3. Mesures en zone de maraîchage

III.3.1. Rappel des périodes de mesures et des moyens mis en œuvre

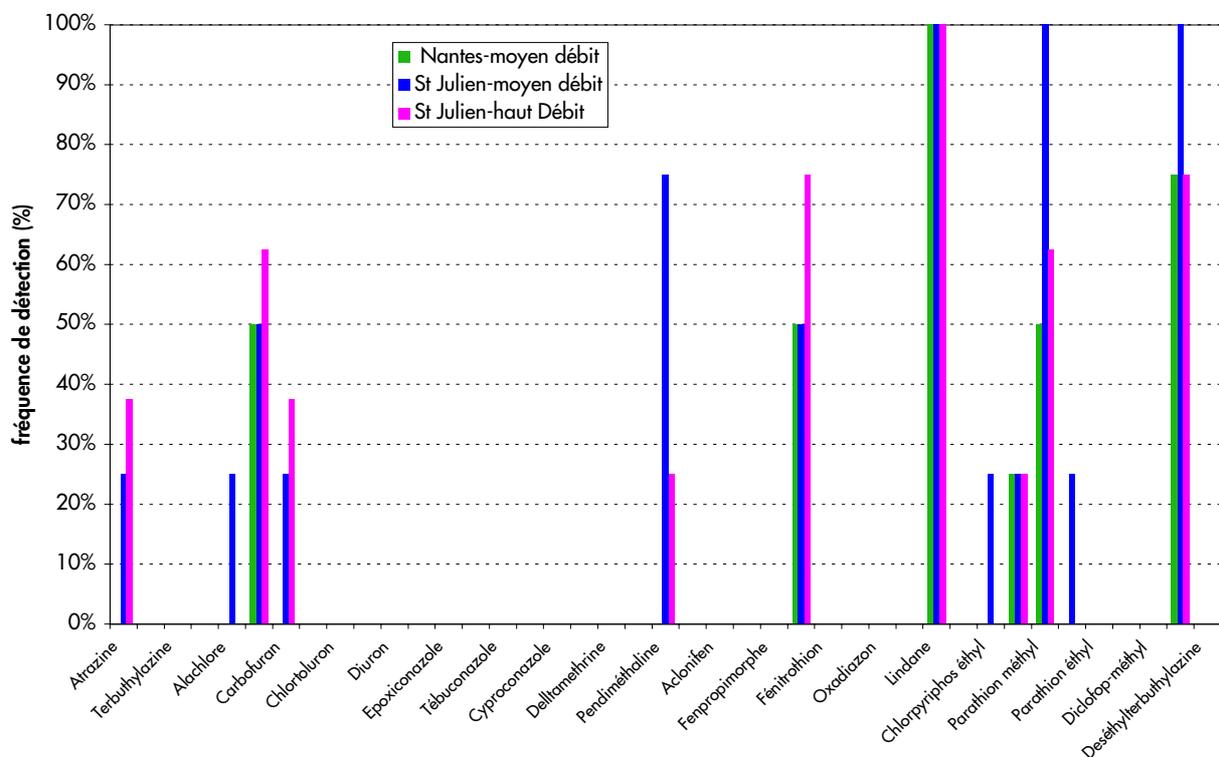
Le tableau ci-après rappelle les périodes de mesure et les moyens mis en œuvre lors de cette seconde campagne de mesure

N° semaine	période d'échantillonnage	Centre Technique (St Julien de Concelles)		Usines des Eaux (Nantes)
		nb de prélèvements moyens débits (et durée du prélèvement en jours)	nb de prélèvements journaliers haut débit	nb de prélèvements moyens débits (et durée du prélèvement en jours)
33	12 au 19/08/02	1 (7 jours)		1 (7 jours)
34	19 au 23/08/02	1 (4 jours)	4	1 (4 jours)
35	26/08 au 02/09	1 (7 jours)		1 (7 jours)
36	02 au 06/09/02	1 (4 jours)	4	1 (4 jours)

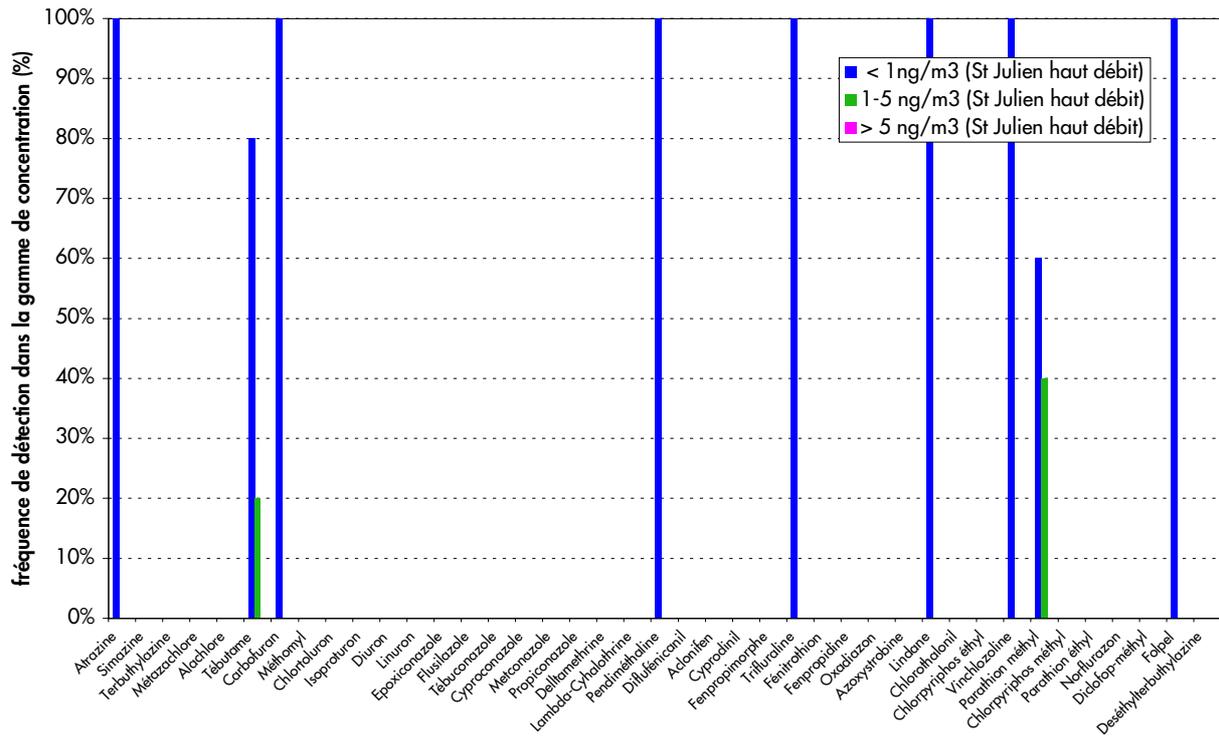
III.3.2. Fréquence de détection des molécules et gamme de concentrations associées.

Les fréquences d'apparition pour les molécules détectées sont reportées dans le graphique n°22. Ce graphique n'indique pas les gammes de concentrations rencontrées. Celles ci sont reportées dans les graphiques 23 à 25 qui indiquent la fréquence de détection des molécules qui sont détectées en fonction de 3 gammes de concentrations.

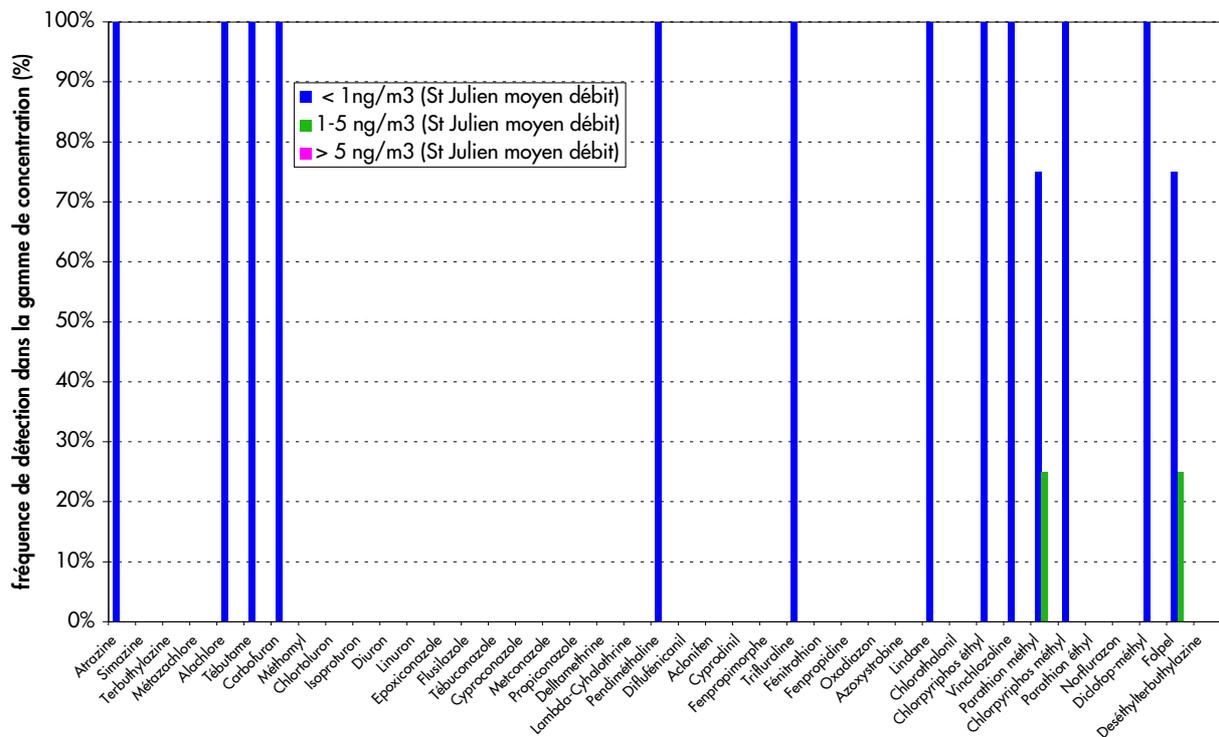
Graphique n°22 : fréquence de détection des différents molécules durant la campagne de mesure



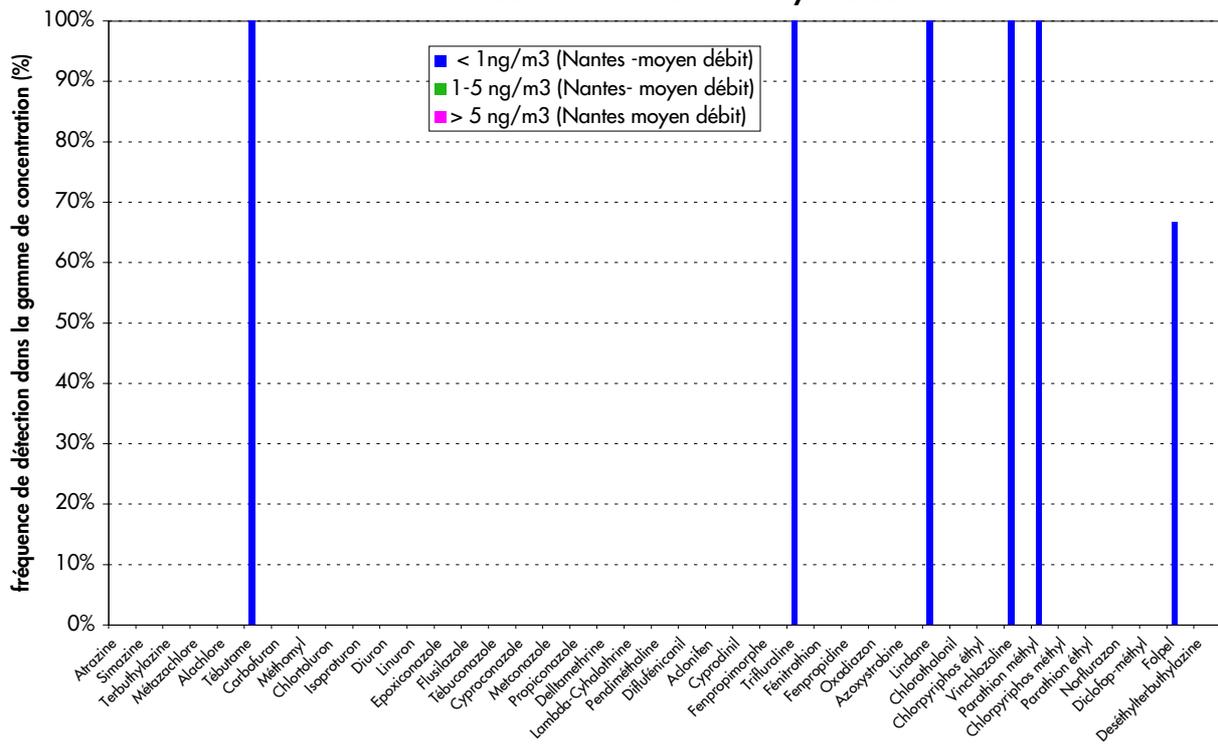
Graphique n°23 : Fréquence de détection des pesticides en fonction de la gamme de concentrations mesurés à St Julien de Concelles avec le collecteur haut débit



Graphique n°24 : fréquence de détection des pesticides en fonction de la gamme de concentrations mesurées à St Julien de Concelles avec le collecteur moyen débit



Graphique n°25 : fréquence de détection des pesticides en fonction de la gamme de concentrations mesurées à Nantes avec le collecteur moyen débit



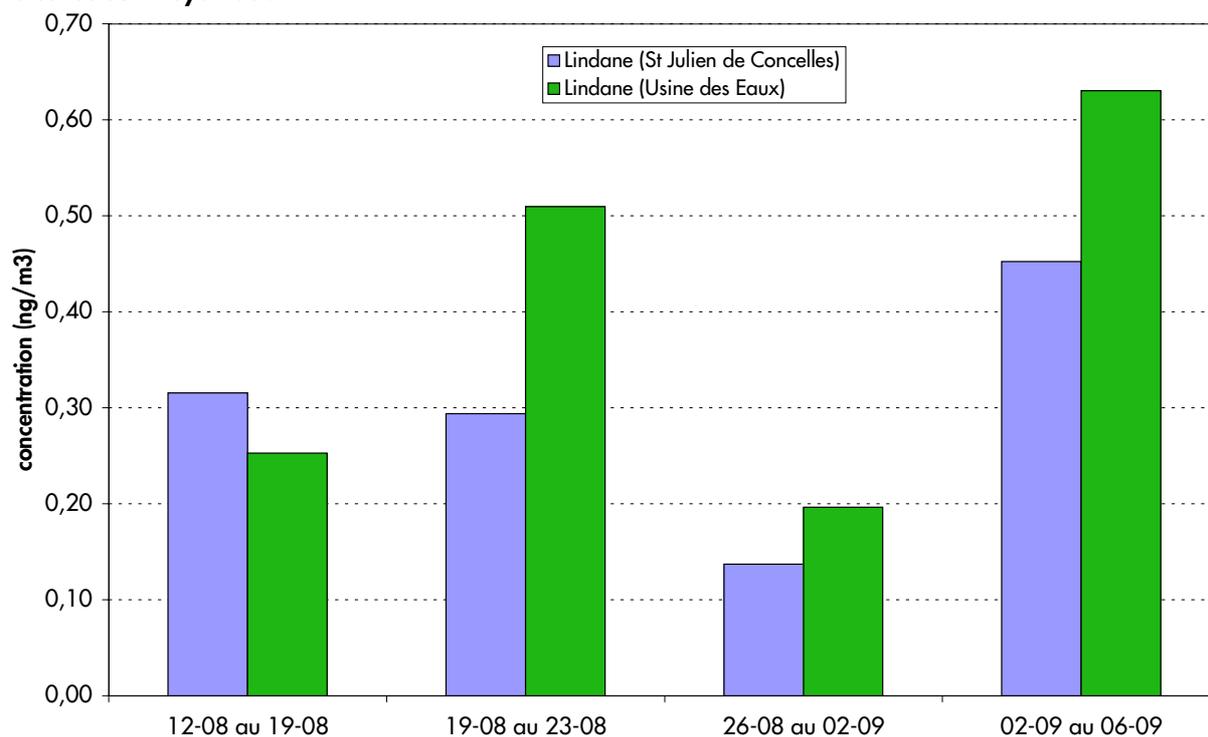
L'étude de ces graphiques amène les conclusions suivantes :

- Durant le mois de mesure, 12 molécules seulement ont été détectées avec des concentrations inférieures au ng/m^3 . Par comparaison en zones viticoles 28 molécules avaient été détectées avec des concentrations qui pouvaient dépasser $5 \text{ ng}/\text{m}^3$ pour certaines molécules (cf paragraphe). A Nantes, seules 6 molécules ont été mesurées toutes inférieures au ng/m^3 .
- Les molécules les plus fréquemment détectées correspondent au lindane, parathion méthyl, folpel. Contrairement au parathion méthyl qui est utilisé comme insecticide notamment sur la culture du poireau (Comité Départemental de Développement Maraîcher, communication personnelle), le folpel n'est pas utilisé en zone de maraîchage.

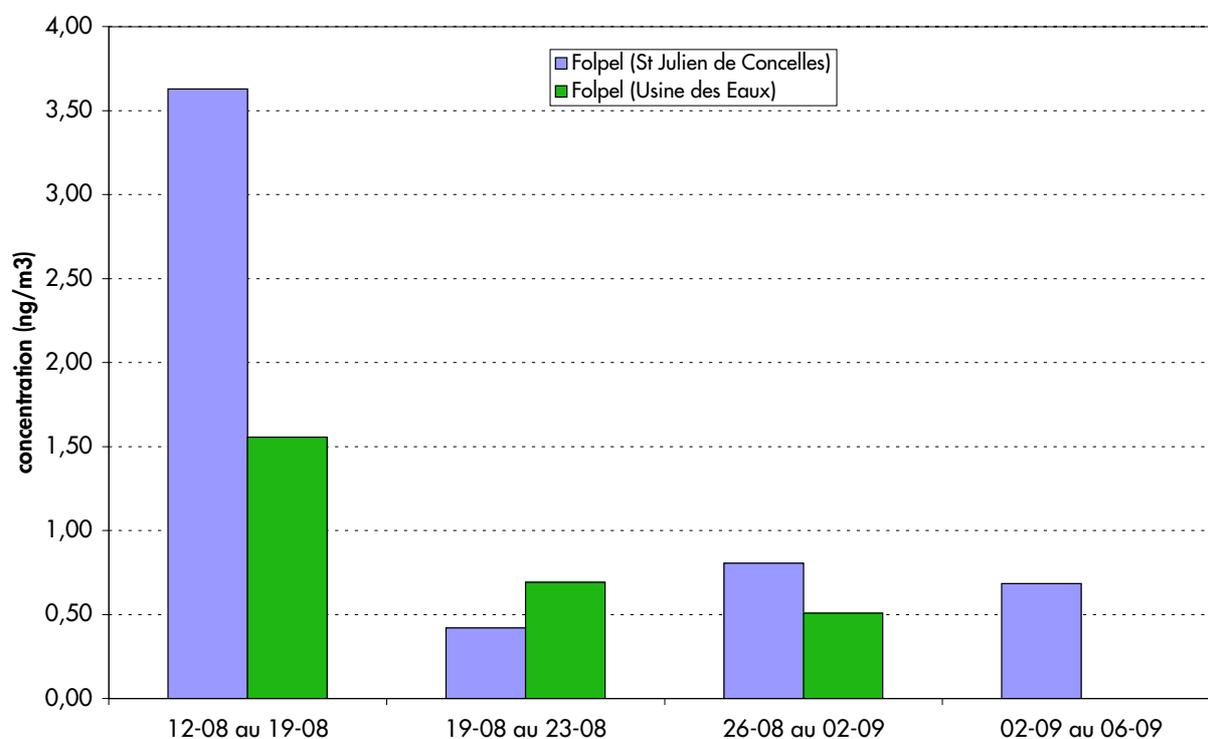
III.3.3. Comparaison Nantes, St Julien de Concelles

Cette étude porte sur les 3 molécules les plus fréquemment détectées.

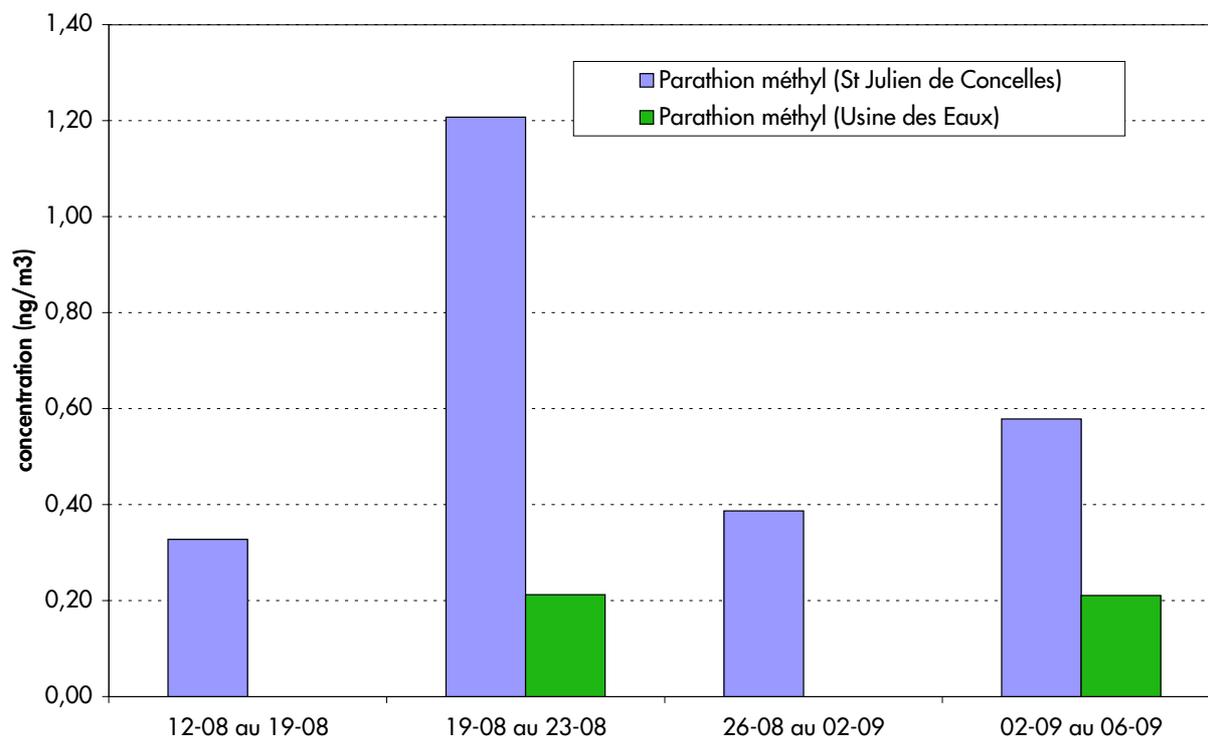
Graphique n°26 : concentrations en lindane (ng/m³) mesurées à Nantes et St Julien de Concelles avec le collecteur moyen débit



Graphique n°27 : concentrations en folpel (ng/m³) mesurées à Nantes et St Julien de Concelles avec le collecteur moyen débit



Graphique n°28 : concentrations en parathion méthyl (ng/m³) mesurées à Nantes et St Julien de Concelles avec le collecteur moyen débit



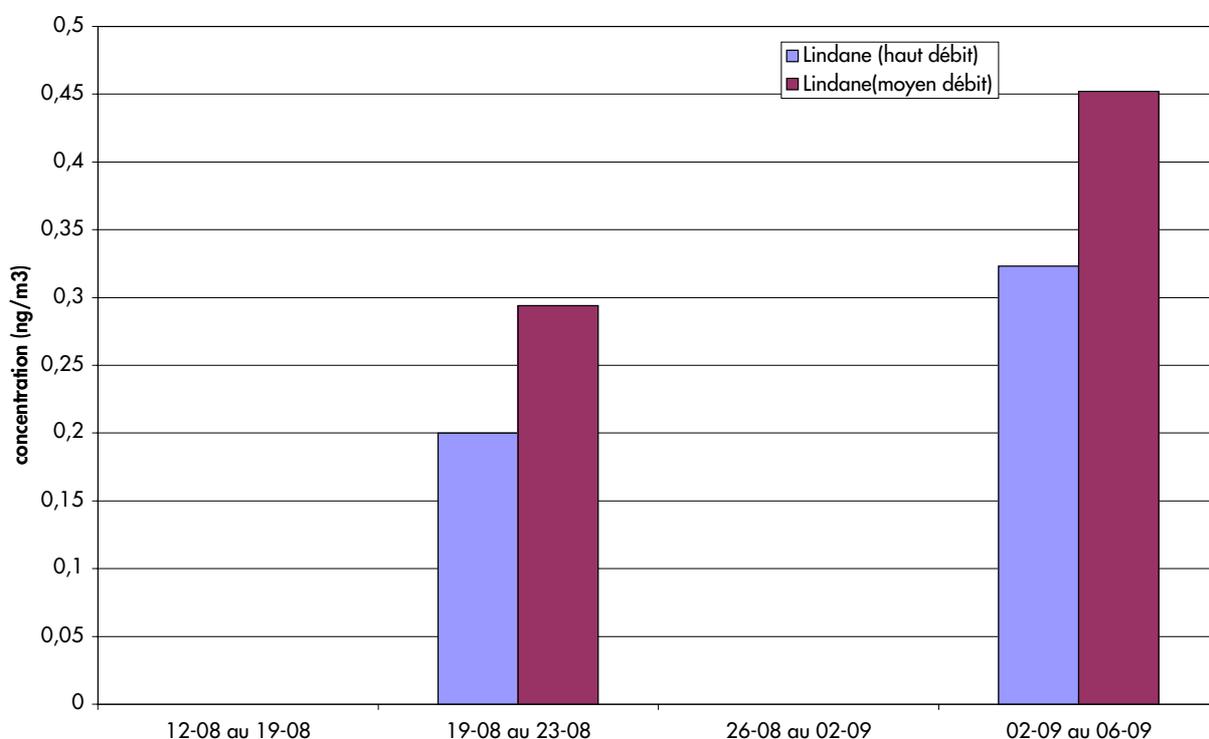
Les concentrations en lindane à Nantes et St Julien de Concelles sont très faibles et homogènes d'un site à l'autre. Celles - ci confirment les résultats obtenus lors de la campagne de mesure en zones viticoles.

Durant la première semaine de mesure les niveaux de folpel (fongicide utilisé en viticulture) présentent des niveaux plus élevés à St Julien de Concelles. Les traitements viticoles ont certainement un impact sur les concentrations atmosphériques mesurées à St Julien de Concelles, bourg situé proche des vignes. Les semaines suivantes les niveaux à Nantes et à St Julien sont très faibles et homogènes et correspondent à la fin des traitements (cf. paragraphe IV.2.6).

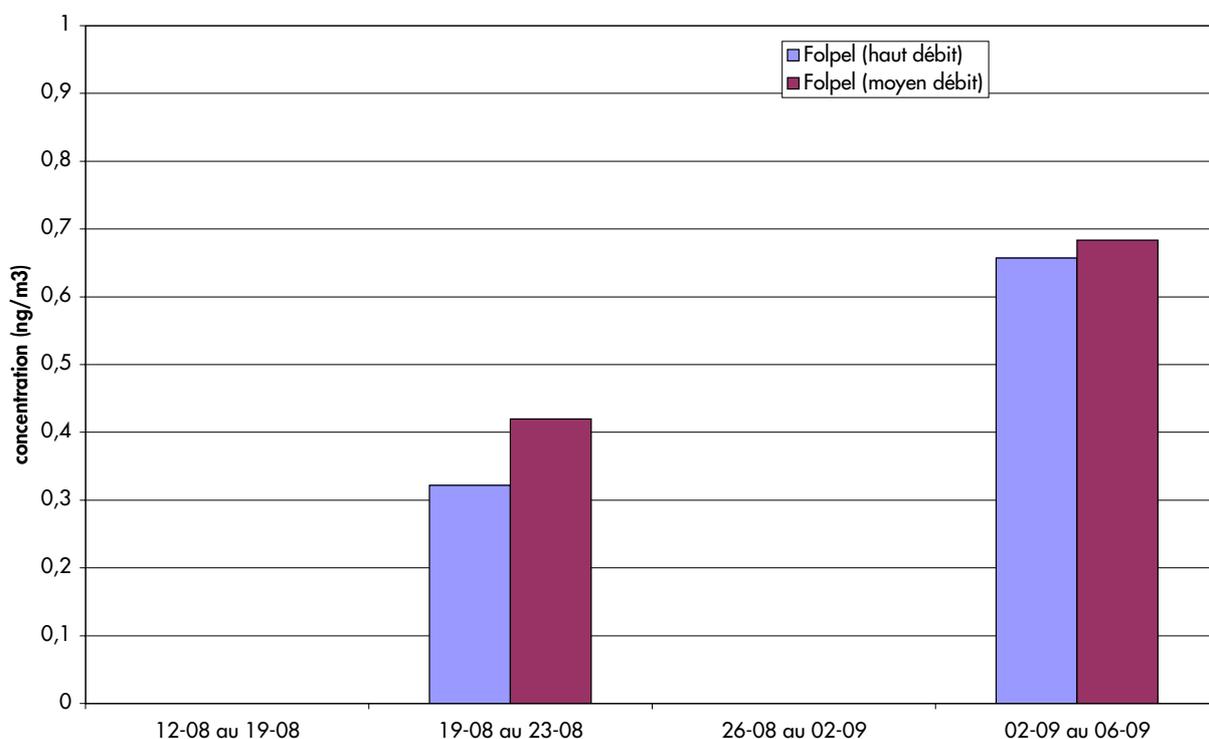
Enfin, les niveaux de parathion méthyl mesurés à St Julien de Concelles sont systématiquement plus élevés qu'à Nantes. Cette remarque est cohérente avec l'utilisation de cet insecticide qui est utilisé pour le traitement des poireaux notamment mais aussi dans le traitement des zones viticoles.

III.3.4. Comparaison haut débit - moyen débit : confirmation des résultats obtenus en zones viticoles

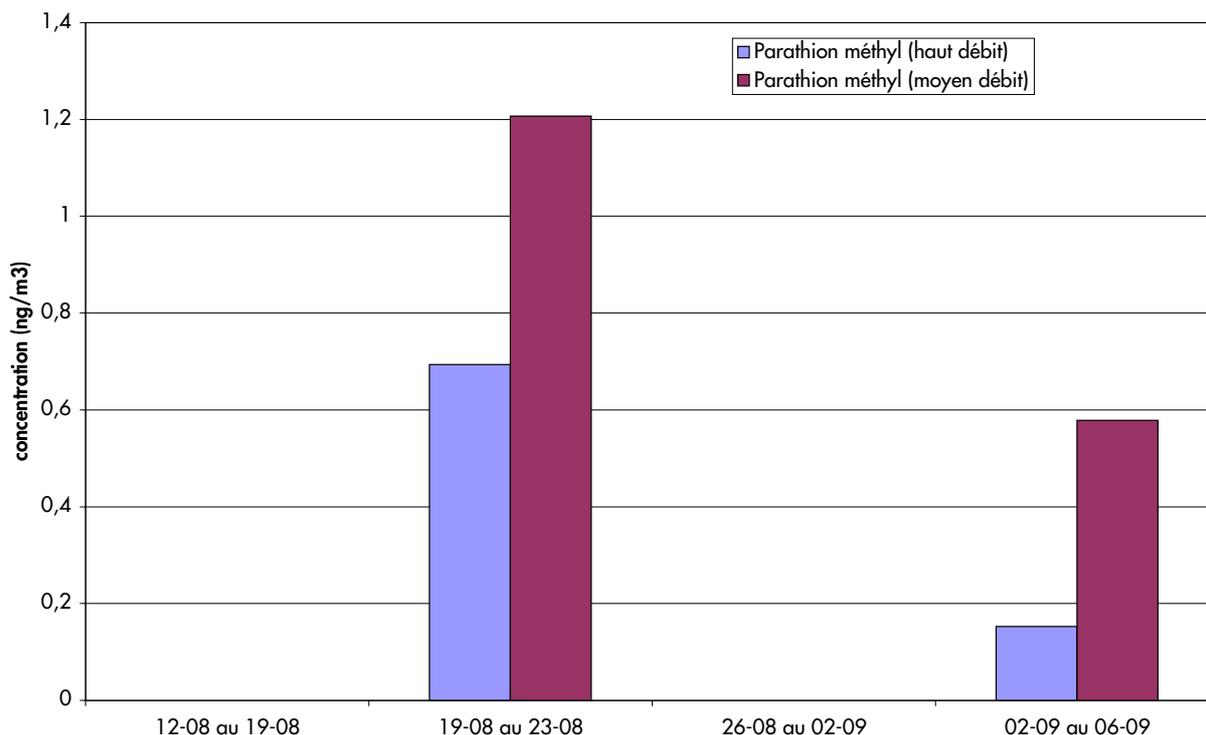
Graphique n°29 : concentrations en Lindane (ng/m³) mesurées à St Julien de Concelles avec les collecteurs haut et moyen débit



Graphique n°30 : concentrations en folpel (ng/m³) mesurées à St Julien de Concelles avec les collecteurs haut et moyen débit



Graphique n°31 : concentrations parathion méthyl (ng/m³) mesurées à St Julien de Concelles avec les collecteurs haut et moyen débit



Les mesures simultanées effectuées par les collecteurs haut et moyen débit confirment la cohérence déjà constatée en zones viticoles entre les deux types de prélèvements.

III.3.5. Conclusions

Les résultats de cette seconde campagne de mesure des produits phytosanitaires dans l'air ont permis d'avancer les conclusions suivantes :

- Contrairement aux mesures en zones viticoles, peu de molécules ont été détectées en zones maraîchères ; les produits mesurés présentant de très faibles concentrations inférieures au ng/m³. Cette différence peut s'expliquer par le type de culture. En zone viticole, contrairement aux zones de maraîchage, les traitements se font généralement durant une même période. En revanche, les maraîchers pratiquent un roulement au sein de leur exploitation. Il n'y a donc pas un seul type de culture et donc de traitement associé, réalisé au même instant.
- la comparaison des prélèvements haut et bas volume confirme l'étude effectuée en zones viticoles c'est à dire une bonne cohérence dans les résultats obtenus avec les types de collecteurs.

Références bibliographiques

Agreste –Pays de la Loire,1997

Statistique agricole , Spécial Grand Ouest, 34 pages

ARS Pesticide Properties Database (LIENHYPERTEXTE <http://www.wizard.arsusda.gov>
www.wizard.arsusda.gov)

Agriculture Research Service

USDA, ARS, Alternate Crops & Systems Lab

Clément M, Arzel S, Le Bot B, Seux, R, Millet, 1999

Adsorption/thermal desorption –GC/MS for the analysis of pesticides in the atmosphere

Chemosphere, 40 (2000), pp 49-56

Marlière, 2000

Mesure des pesticides dans l'atmosphère

Laboratoire Central de la Qualité de l'Air – Loi sur l'Air – Convention 18/99, 73 pages

Marlière , 2001

Pesticides dans l'air ambiant

Laboratoire Central de la Qualité de l'Air – Loi sur l'Air – Convention 41/2000 , 117 pages

US EPA , 1999

Compendium Method TO-4A

Determination of pesticides and Polychlorinated Biphenyls in ambient air using high volume polyurethane foam sampling (PUF) followed by gas chromatographic/multi detector detection (GC/MD)

EPA, 49 pages

US EPA , 1999

Compendium Method TO-10A

Determination of pesticides and Polychlorinated Biphenyls in ambient air using low volume polyurethane foam sampling (PUF) followed by gas chromatographic/multi detector detection (GC/MD)

EPA, 33 pages

Eisenrereich, ,Looney B. B. Thorston J. D. , 1981

Airborne organic contaminanats in the Great Lakes ecosystem

Environ. Sci. Technol., 15, pp 30-38

Chan C., Perkin L. H. , 1989

Monitoring of trace organic contaminanats in atmosheric precipitation

J. Great Lakes Res., 15 (3), pp 546-550

INRA

Serveur minitel Agritox

M. C Paternelle ; A. Couteux, 2002

Index Phytosanitaire,2001

ACTA , 788 pages

Millet

Etude des processus qui conduisent à la contamination de l'atmosphère par les produits phytosanitaires-
rapport bibliographique

Ecole National de la Santé Publique, Rennes

P. Pernot, 2000

Caractérisation et quantification de pesticides en atmosphère urbaine et périurbaine

Mémoire de DESS « Procédés pour la Qualité de l'Environnement, 40 pages

P. Pernot, 2001

Les pesticides en milieu atmosphériques : Etude en Région Centre

Lig'Air, GREPPES, 55 pages

Wortham,2002

Présentation sur les techniques de prélèvements de pesticides dans l'air, journée technique d'information sur
l'air et les produits phytosanitaires, UIPP, ADEME

Annexe 1

Liste prioritaire de pesticides à analyser

Substance active	actions	cste de Henry
folpel	fongicide	0,38
mancozebe	fongicide	5,90E-04
Diuron	herbicide	5,10E-05
thirame	fongicide	1,07E-02
Terbutylazine	herbicide	4,00E-03
EPTC	herbicide	1,02E+00
simazine	herbicide	2,60E-05
chlorothalonil	fongicide	3,40E-02
linuron	herbicide	6,60E-03
pyrimethanil	fongicide	3,60E-03
bentazone	herbicide	7,20E-05
vinchlozoline	fongicide	1,30E-03
pendimethaline	herbicide	3,78E+00
terbumeton	herbicide	4,68E-04
captane	fongicides	1,00E-03
norflurazon	herbicide	3,46E-05
cyprodinil	fongicides	8,40E-03
chlorpyrifos -ethyl *	insecticide	1,75
procymidone	fongicide	1,10E+00
parathion méthyl*	insecticide	9,60E-04
diclofop-méthyl	herbicide	0,196
chlorpyrifos -methyl	insecticide	0,45
isoxaben	herbicide	1,29E-04
flufenoxuron	insecticide	0,38
lambda-cyhalothrine	insecticide	1,80E-02
deltamethrine	insecticide	0,5
fenoxycarbe	insecticide	1,01E-03
lindane	insecticide	0,98
parathion éthyl	insecticide	8,10E-03
aclonifen	herbicide	3,20E-03
phosalone	insecticide	8,00E-03
hexaconazole	fongicide	3,20E-04
cyproconazole	fongicide	7,30E-05
oxadiazon	herbicide	3,57E-07
oxyfluorfen	herbicide	0,1
fenitrothion*	insecticide	3,60E-03
metam sodium ,isothiocyanate de méthyl *	maraichage	26
fosethyl d'aluminium *	fongicide	3,90E-08
Aminotriazole	herbicide	1,76E-08
thiocyanate d'ammonium	herbicide	
arsenite de sodium	fongicide	
metirame de zinc	fongicide	
glyphosate	herbicide	4,60E-10
cymoxanil	fongicide	3,30E-10
carbendazime	fongicide	1,60E-06
manebe	fongicide	
diethofencarbe	fongicide	
carbofuran	insecticides	2,50E-05
metaldehyde	molluscicide	
paraquat	herbicide	
azoxystrobine	fongicide	7,30E-09
glufosinate ammonium	herbicide	1,40E-08
zinebe	fongicide	
fluzilazole	fongicide	2,70E-09
ofurace	fongicide	
quinalfos	insecticide	
ethephon	subst de croissance	1,51E-09
fludioxonil	fongicide	
dichlofluanide	fongicide	
tebuconazole	fongicide	1,20E-05
tau-fluvalinate	insecticide	
difenoconazole	fongicide	8,90E-07
methomyl	insecticide	2,10E-09
fenbuconazole	fongicide	
cuiivre	fongicide	
atrazine	herbicide	2,60E-04
alachlore	herbicide	2,10E-03
isoproturon	herbicide	9,70E-06
chlortoluron	herbicide	5,30E-05
trifluraline	herbicide	16,8

Annexe 2 :

Liste des molécules analysées et limites de quantifications associées aux prélèvements réalisées avec les collecteurs Haut débit.

Famille	molécules	méthode	Limites de quantification (ng)	limite de quantification (ng/m3)
Triazines	Atrazine	GC/MS	50	0,07
	Simazine	GC/MS	50	0,07
	Terbutylazine	GC/MS	50	0,07
	Terbuméton	GC/MS	50	0,07
Amides	Métazachlore	GC/MS	50	0,07
	Alachlore	GC/MS	50	0,07
	Métolachlore	GC/MS	50	0,07
	Tébutame	GC/MS	50	0,07
Carbamates	Carbendazime	HPLC/DAD	50	0,07
	Carbofuran	GC/MS	50	0,07
	Carbaryl	GC/MS	50	0,07
	Méthomyl	HPLC/DAD	100	0,14
Urées	Chlortoluron	HPLC/DAD	50	0,07
	Isoproturon	HPLC/DAD	50	0,07
	Diuron	HPLC/DAD	50	0,07
	Linuron	HPLC/DAD	50	0,07
	Méthabenzthiazuron	HPLC/DAD	50	0,07
Triazoles	Epoxiconazole	GC/MS	125	0,17
	Flusilazole	GC/MS	125	0,17
	Tébuconazole	GC/MS	250	0,35
	Hexaconazole	GC/MS	250	0,35
	Cyproconazole	GC/MS	125	0,17
	Metconazole	GC/MS	250	0,35
	Propiconazole	GC/MS	125	0,17
Pyrethrinoides	Deltaméthrine	GC/MS	250	0,35
	Lambda-Cyhalothrine	GC/MS	125	0,17
Autres molécules	Pendiméthaline	GC/MS	75	0,10
	Diiflufénicanil	GC/MS	50	0,07
	Aclonifen	GC/MS	150	0,21
	Cyprodinil	GC/MS	50	0,07
	Fenpropimorphe	GC/MS	250	0,35
	Trifluraline	GC/MS	50	0,07
	Fénitrothion	GC/MS	100	0,14
	Fenpropidine	GC/MS	100	0,14
	Oxadiazon	GC/MS	50	0,07
	Azoxystrobine	GC/MS	125	0,17
	Lindane	GC/MS	50	0,07
	Chlorothalonil	GC/MS	50	0,07
	Chlorpyriphos éthyl	GC/MS	50	0,07
	Vinchlozoline	GC/MS	125	0,17
	Parathion méthyl	GC/MS	50	0,07
	Chlorpyriphos méthyl	GC/MS	50	0,07
	Parathion éthyl	GC/MS	100	0,14
	Norflurazon	GC/MS	125	0,17
	Diclofop-méthyl	GC/MS	100	0,14
	Phosalone	GC/MS	125	0,17
	Isoxaben	GC/MS	375	0,52
	Folpel	GC/MS	250	0,35
	Molécule hors liste	Deséthylterbutylazine	GC/MS	50

Liste des molécules analysées et limites de quantifications associées aux prélèvements réalisés avec les collecteurs moyens débits.

Famille	molécules	méthode	Limites de quantification(ng)	limite de quantification (ng/m3)
Triazines	Atrazine	GC/MS	10	0,10
	Simazine	GC/MS	10	0,10
	Terbuthylazine	GC/MS	10	0,10
	Terbuméton	GC/MS	10	0,10
Amides	Métazachlore	GC/MS	10	0,10
	Alachlore	GC/MS	10	0,10
	Métolachlore	GC/MS	10	0,10
	Tébutame	GC/MS	10	0,10
Carbamates	Carbendazime	HPLC/DAD	50	0,52
	Carbofuran	GC/MS	10	0,10
	Carbaryl	GC/MS	10	0,10
	Méthomyl	HPLC/DAD	100	1,04
Urées	Chlortoluron	HPLC/DAD	50	0,52
	Isoproturon	HPLC/DAD	50	0,52
	Diuron	HPLC/DAD	50	0,52
	Linuron	HPLC/DAD	50	0,52
	Méthabenzthiazuron	HPLC/DAD	50	0,52
Triazoles	Epoxiconazole	GC/MS	25	0,26
	Flusilazole	GC/MS	25	0,26
	Tébuconazole	GC/MS	50	0,52
	Hexaconazole	GC/MS	50	0,52
	Cyproconazole	GC/MS	25	0,26
	Metconazole	GC/MS	50	0,52
	Propiconazole	GC/MS	25	0,26
Pyrethrinoides	Deltamethrine	GC/MS	50	0,52
	Lambda-Cyhalothrine	GC/MS	25	0,26
Autres molécules	Pendiméthaline	GC/MS	15	0,16
	Diflufénicanil	GC/MS	10	0,10
	Aclonifen	GC/MS	30	0,31
	Cyprodinil	GC/MS	10	0,10
	Fenpropimorphe	GC/MS	50	0,52
	Trifluraline	GC/MS	10	0,10
	Fénitrothion	GC/MS	20	0,21
	Fenpropidine	GC/MS	20	0,21
	Oxadiazon	GC/MS	10	0,10
	Azoxystrobine	GC/MS	25	0,26
	Lindane	GC/MS	10	0,10
	Chlorothalonil	GC/MS	10	0,10
	Chlorpyriphos éthyl	GC/MS	10	0,10
	Vinchlozoline	GC/MS	25	0,26
	Parathion méthyl	GC/MS	10	0,10
	Chlorpyriphos méthyl	GC/MS	10	0,10
	Parathion éthyl	GC/MS	20	0,21
	Norflurazon	GC/MS	25	0,26
	Diclofop-méthyl	GC/MS	20	0,21
	Phosalone	GC/MS	25	0,26
	Isoxaben	GC/MS	75	0,78
	Folpel	GC/MS	50	0,52

Annexe 3

Evolution temporelle des concentrations en chlopyriphos méthyl

