

mesures de produits phytosanitaires



dans l'air en zone arboricole et en milieu
urbain

campagne de mesure printemps-été 2007

avril 2008 – version 2



sommaire

synthèse	1
introduction	5
l'arboriculture dans les Pays de la Loire et en Maine et Loire	6
une activité agricole importante.....	6
une large prédominance de la culture de la pomme de table	7
des vergers essentiellement présents en Maine et Loire	8
le dispositif mis en oeuvre	9
2 sites de mesure	9
une collecte des phases particulaire et gazeuse suivie d'une analyse conjointe en laboratoire	11
50 molécules analysées.....	12
les périodes de mesure.....	12
les résultats	13
comparaison à d'autres études menées en zone arboricole.....	14
les molécules détectées et les gammes de concentrations rencontrées	15
contribution de chaque molécule à la concentration totale en pesticides	17
évolution spatio- temporelle des concentrations en lien avec les périodes de traitement.....	19
conclusions et perspectives	25
annexes	26
bibliographie	33

contributions

Coordination de l'étude - Rédaction : François Ducroz, Mise en page : Bérangère Poussin, Exploitation du matériel de mesure : Arnaud Tricoire, Photographies : Arnaud Tricoire, Validation : Arnaud Rebours - Luc Lavrilleux.

conditions de diffusion

Air Pays de la Loire est l'organisme agréé pour assurer la surveillance de la qualité de l'air dans la région des pays de la Loire, au titre de l'article L. 221-3 du code l'environnement, précisé par l'arrêté du 1^{er} août 2007 pris par le Ministère chargé de l'Environnement.

A ce titre et compte tenu de ses statuts, Air Pays de la Loire est garant de la transparence de l'information sur les résultats des mesures et les rapports d'études produits selon les règles suivantes :

Air Pays de la Loire, réserve un droit d'accès au public aux résultats des mesures recueillies et rapports produits dans le cadre de commandes passées par des tiers. Ces derniers en sont destinataires préalablement.

Air Pays de la Loire a la faculté de les diffuser selon les modalités de son choix : document papier, communiqué, résumé dans ses publications, mise en ligne sur son site Internet www.airpl.org, etc...

Air Pays de la Loire ne peut en aucune façon être tenu responsable des interprétations et travaux intellectuels, publications diverses ou de toute œuvre utilisant ses mesures et ses rapports d'études pour lesquels Air Pays de la Loire n'aura pas donné d'accord préalable.

remerciements

Cette étude a bénéficié de la participation financière du Ministère de la Santé et de la Solidarité.

Nous tenons à remercier Messieurs Peigner (DDASS 49) et Lemasle (ville d'Angers) pour leur collaboration au choix des sites de mesure. Nous tenons à remercier Madame Curie directrice de l'école Paul Valéry à Angers et Monsieur Tessier (coopérative Pom'Anjou) pour avoir accepté d'accueillir nos appareils de collecte.

Nous tenons à remercier Monsieur Huberdeau du Service Régional de Protection des Végétaux de Maine et Loire pour sa collaboration sur les périodes de traitements arboricoles.

synthèse

contexte → premières mesures en zones arboricoles

Les produits phytosanitaires regroupent l'ensemble d'un grand nombre de produits chimiques utilisés pour la protection des cultures.

Ces produits peuvent se retrouver dans l'air ambiant soit par des phénomènes de dérive lors du traitement, de post volatilisation après traitement ou par l'érosion éolienne de particules.

Dans le cadre de l'orientation 2 du Plan Régional de la Qualité de l'Air, Air Pays de la Loire a initié en 2002 un programme de mesure des pesticides dans l'air. Cette première étude portait sur la mesure de produits phytosanitaires en zones viticoles (pays de Muscadet) et maraîchères, et a permis de valider la procédure métrologique. Après cette première campagne expérimentale, Air Pays de la Loire a poursuivi en 2004 et 2006 les mesures en zones viticoles (Muscadet puis Anjou).

En 2007, dans le cadre du Plan Régional Santé Environnement, un cofinancement entre Air Pays de la Loire et la Direction Régionale des Affaires Sanitaires et Sociales des Pays de la Loire a permis d'étudier un autre type d'activité agricole très représentée dans la région : l'arboriculture.

L'extension de la surveillance à des polluants atmosphériques moins pris en compte jusqu'à présent tels que les pesticides est une priorité affichée par le Ministère de l'écologie, du développement et de l'aménagement durables ; rappelée par Nathalie Kosciusko-Morizet, secrétaire d'Etat à l'Ecologie par communiqué de presse du 5 juillet 2007.

objectifs → 3 objectifs principaux

L'objectif de cette étude est triple :

- évaluer les niveaux de produits phytosanitaires dans l'air durant les périodes propices aux traitements en zone arboricole à proximité de vergers ;
- évaluer en même temps les niveaux en pesticides en milieu urbain dans une agglomération proche des zones de vergers ;
- analyser l'évolution temporelle des concentrations atmosphériques en lien avec les périodes de traitement.

moyens → 3.5 mois de mesures simultanées sur 2 sites

Pour répondre aux objectifs fixés, le dispositif suivant a été mis en œuvre :

2 sites de mesure

Deux sites de mesure ont été dotés de collecteurs (partisol 1 m³/h) prélevant les phases particulaire et gazeuse des produits phytosanitaires dans l'air :

l'un en zone arboricole à Écouflant au lieu dit la Plesse à une vingtaine de mètres des vergers les plus proches et le second dans le quartier Monplaisir à Angers (milieu urbain à forte présence de population).

Ces 2 sites sont distants de 4 kilomètres. Leur localisation a été déterminée à partir de l'étude de la répartition des vergers en Maine et Loire, situés essentiellement au nord de l'agglomération angevine.



Localisation des sites de mesures

50 molécules mesurées en continu durant 3,5 mois

Des prélèvements hebdomadaires simultanément sur les 2 sites ont été effectués du 16 mai au 5 septembre 2007. Cette période englobe les principaux traitements insecticides et fongicides réalisés sur les vergers.

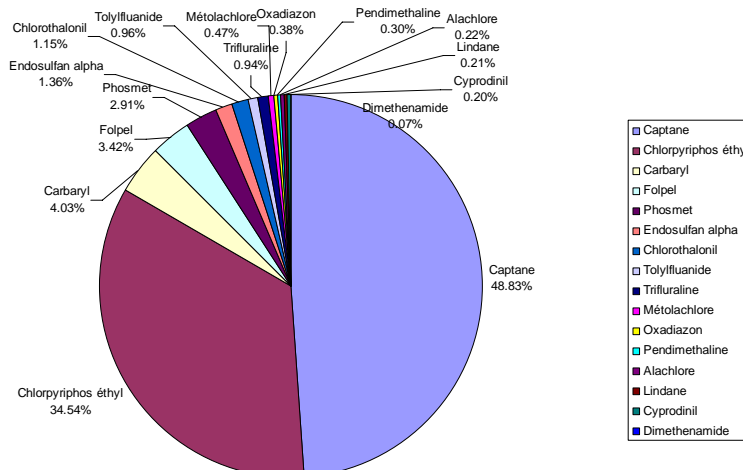
50 molécules ont été analysées dans chaque prélèvement. La sélection de ces molécules a été établie par le croisement de 3 bases de données. Deux listes de molécules ont été fournies respectivement par le Service Régional de la Protection des Végétaux et par la société PomAnjou (principal producteur de pommes sur la commune d'Écouflant). La troisième base de données a été établie à partir de l'étude bibliographique des produits recherchés et détectés dans l'air en zones arboricoles des régions Midi-Pyrénées et Centre [2,3, 4, 5].

résultats 1 en zones arboricoles (la Plesse - Écouflant)

le captane : la molécule la plus abondamment mesurée

L'analyse de la contribution relative de chaque molécule à la concentration atmosphérique totale en pesticides montre que le captane représente près de la moitié de la masse des pesticides mesurés. Le captane et le chlorpyrifos éthyl représentent 83 % de la concentration totale de produits phytosanitaires. Le captane est utilisé en zones arboricoles comme fongicide notamment contre la tavelure de début mars à la période de cueillette (août-octobre). Le chlorpyrifos éthyl est un insecticide utilisé pour la lutte contre le carpocapse (« ver du fruit »).

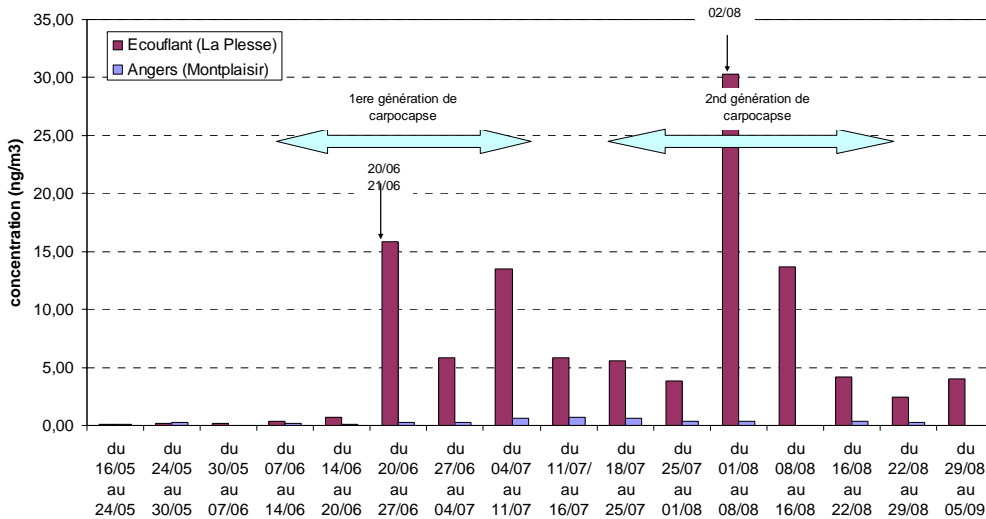
Des molécules peu ou pas utilisées en arboriculture sont également détectées mais restent très minoritaires. Citons pour exemple le folpel utilisé comme fongicide anti mildiou en viticulture, la trifluraline et l'alachlore (herbicides de grandes cultures).



Contribution de chaque molécule à la concentration totale en pesticides mesurée à la Plesse (Écouflant) du 16 mai au 5 septembre 2007

une évolution temporelle cohérente avec les périodes de traitement

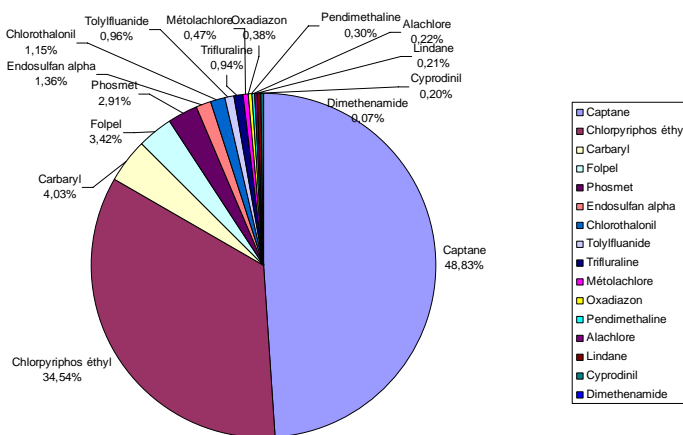
Les périodes de traitements nous ont été fournies par le Service Régional de la Protection des Végétaux et la société Pomanjou. L'étude comparative des périodes de traitements et des variations temporelles des concentrations atmosphériques montre une bonne cohérence entre les niveaux enregistrés dans l'air et les périodes d'utilisation des principaux fongicides et insecticides.



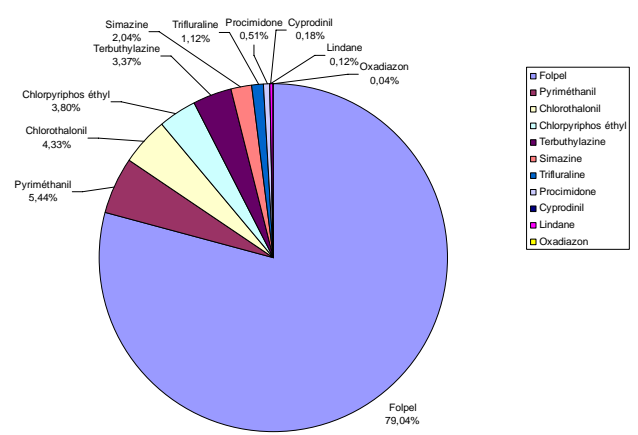
évolution temporelle des concentrations atmosphériques en chlorpyrifos éthyl à la Plesse (Écouflant) et dans le quartier Monplaisir à Angers du 16 mai au 5 septembre 2007

comparaison arboriculture – viticulture : des molécules très spécifiques et des produits communs

L'étude comparative de la contribution des différentes molécules à la concentration totale en pesticides montre la présence de molécules très spécifiques (le captane en zone arboricole et le folpel en viticulture). Des molécules ont aussi été détectées sur les 2 types d'activité agricole. C'est le cas notamment du chlorpyrifos éthyl utilisé comme insecticide à la fois en arboriculture et viticulture.



Contribution de chaque molécule à la concentration totale en pesticides en zone arboricole (la plesse – Écouflant) du 16 mai au 5 septembre 2007

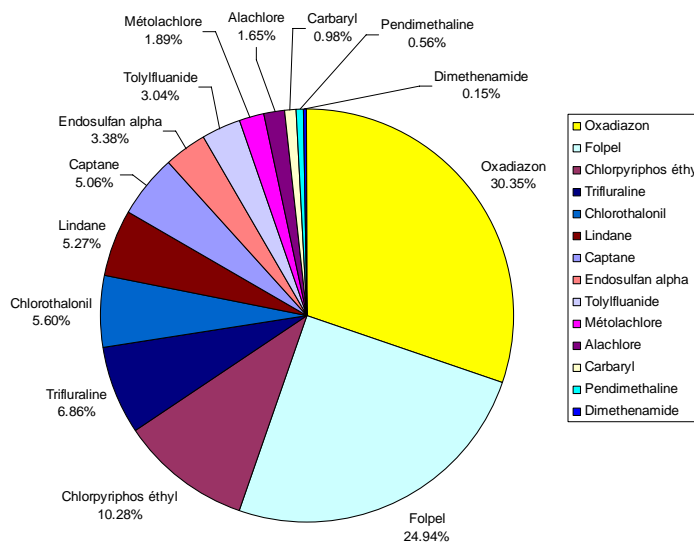


Contribution de chaque molécule à la concentration totale en pesticides en zone viticole (Moulin turquay – Martigné Briand) du 8 juin au 31 août 2006

résultats 2 en zones urbaines (quartier Monplaisir - Angers)

une signature différente des zones arboricoles

Au niveau du quartier Monplaisir à Angers, nous enregistrons une contribution forte (30 %) de l'oxadiazon. Cet herbicide présente un large spectre d'utilisation. Il est notamment employé pour le désherbage des allées de parcs, de jardins publics, des trottoirs en milieu urbain. La présence de cette molécule en zone urbaine a été mise évidence par le réseau de surveillance de la Région centre sur des sites urbains à Tours et Blois en 2004 et Chartes en 2005 [4, 5] A la différence du site d'Écouflant où 2 molécules représentent plus de 80 % de la totalité des produits phytosanitaires, nous observons des contributions plus homogènes des différentes molécules détectées sur le site d'Angers.



Contribution de chaque molécule à la concentration totale en pesticides au niveau du quartier Monplaisir

un impact faible mais visible de certains traitements arboricoles et viticoles

La présence de folpel et de chlorpyrifos éthyl dans le quartier Monplaisir à Angers, indique un impact faible mais visible des traitements arboricoles et viticoles sur les teneurs atmosphériques enregistrés au niveau du quartier Monplaisir. Cet impact demeure faible. En effet, les teneurs en chlorpyrifos éthyl demeurent inférieures respectivement d'un facteur 20 à celles mesurées à proximité des vergers et le niveau moyen de folpel à Angers demeure 18 fois plus faible que celui enregistré en 2006 à proximité des vignes à Martigné Briand [6].

conclusions et perspectives vers une surveillance pérenne des pesticides dans l'air

Suite aux études menées en zones viticoles (Muscadet 2002, Muscadet 2004, Anjou 2006) et arboricole (cette étude), le prolongement de ces études réalisées pendant les périodes de traitement par un suivi périodique et pérenne des niveaux de pesticides dans l'air dans les Pays de la Loire est à construire. Cette surveillance pourrait se baser sur 3 objectifs principaux :

- focaliser la surveillance dans les zones habitées susceptibles d'être impactées par les différentes activités agricoles : bourgs viticoles, agglomérations proches des zones de traitement ;
- appréhender les différentes activités agricoles de la région (viticulture, arboriculture, maraîchage) ;
- se focaliser sur les périodes de traitement avec également une surveillance hors de ces périodes pour connaître la persistance des molécules dans l'air selon une stratégie d'échantillonnage à définir. Les travaux statistiques en cours par un groupe pilote associant différentes structures de surveillance de la qualité de l'air devraient permettre de bâtir cette stratégie.

introduction

Le terme pesticide, dérivé du mot anglais pest (« ravageurs »), désigne les substances ou les préparations utilisées pour la prévention, le contrôle ou l'élimination d'organismes jugés indésirables, qu'il s'agisse de plantes, d'animaux, de champignons ou de bactéries. Parmi les pesticides on distingue les produits phytosanitaires qui sont utilisés dans l'agriculture pour la protection des cultures et les biocides à usage non agricole.

Les produits phytosanitaires regroupent l'ensemble d'un grand nombre de produits chimiques utilisés pour la protection des cultures. Plusieurs familles sont distinguées 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 culture.

L'usage de ces produits a des répercussions sur le réservoir atmosphérique. Dans le cadre de l'orientation 2 du Plan Régional de la Qualité de l'Air, Air Pays de la Loire a initié, en 2002, un programme de mesure des pesticides dans l'air. Cette première étude portait sur la mesure de produits phytosanitaires en zones viticoles (pays du Muscadet) et maraîchères et a permis de valider la procédure métrologique. Dans la poursuite de cette première campagne expérimentale, Air Pays de la Loire a poursuivi en 2004 et 2006 les mesures en zones viticoles (Muscadet puis Anjou).

L'extension de la surveillance à des polluants atmosphériques moins pris en compte jusqu'à présent tels que les pesticides est une priorité affichée par le Ministère de l'écologie, du développement et de l'aménagement durables ; rappelée par Nathalie Kosciusko-Morizet, Secrétaire d'Etat à l'Ecologie par communiqué de presse du 5 juillet 2007.

En 2007, dans le cadre du Plan Régional Santé Environnement et de son action relative à l'estimation de l'exposition de la population aux pesticides, un cofinancement entre Air Pays de la Loire et la Direction Régionale des Affaires Sanitaires et Sociales des Pays de la Loire a permis d'étudier une autre type d'activité agricole : l'arboriculture.

L'objectif de cette étude est d'évaluer les niveaux de produits phytosanitaires dans l'air en zone arboricole à proximité immédiate des vergers et également en milieu urbain à Angers, agglomération de plus de 100 000 habitants proche des zones arboricoles de Maine et Loire.

Ce rapport regroupe les résultats obtenus lors de la campagne de mesure qui s'est déroulée du 16 mai au 5 septembre 2007.

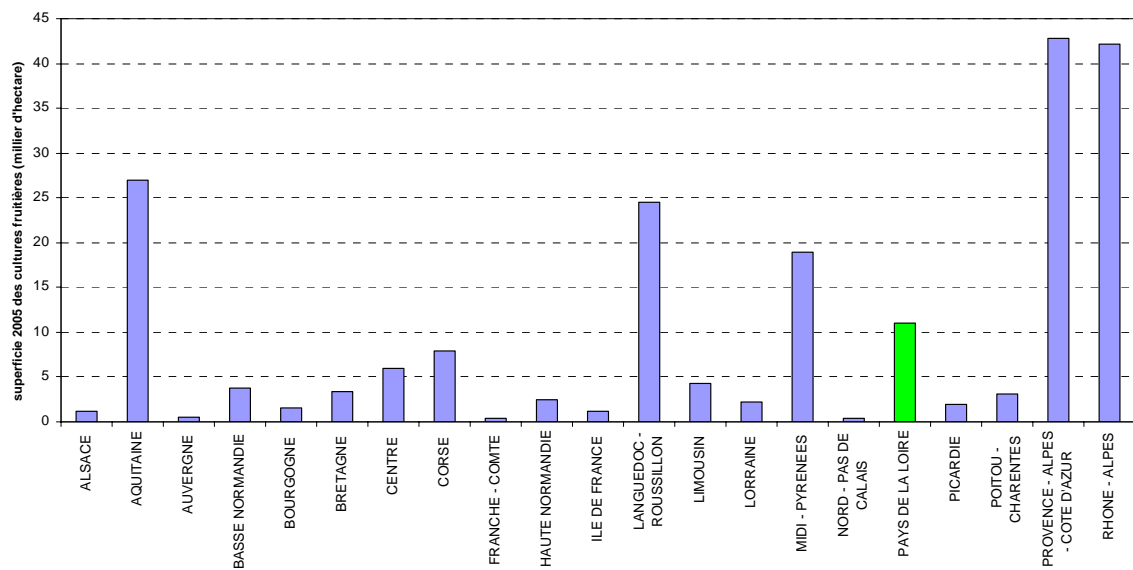
Il présente successivement :

- l'arboriculture dans les Pays de la Loire et en Maine et Loire ;
- le dispositif mis en œuvre ;
- les résultats de mesure et leur interprétation en termes de répartition spatiale et temporelle.

l'arboriculture dans les Pays de la Loire et en Maine et Loire

une activité agricole importante

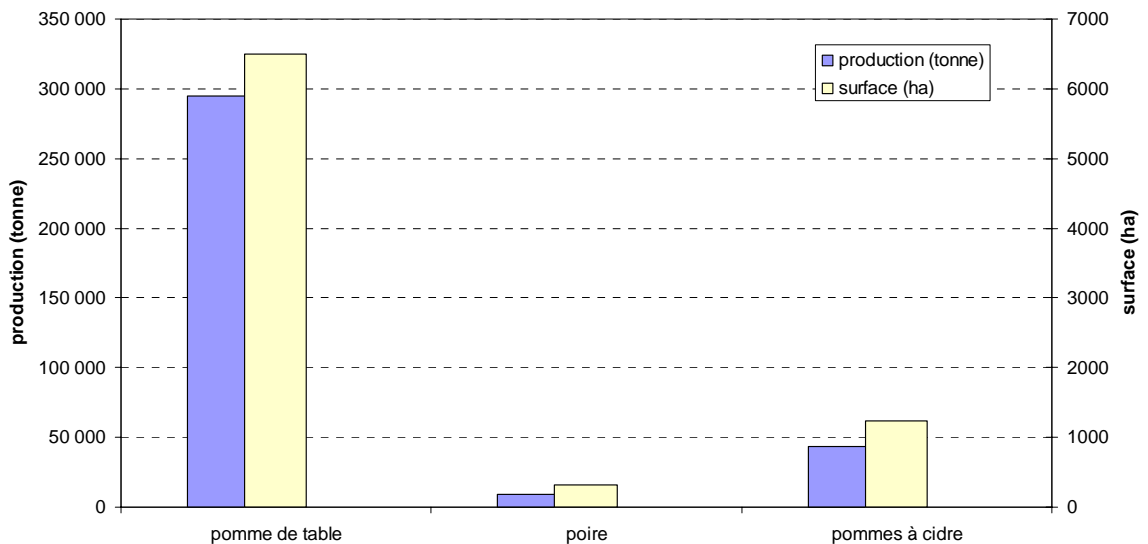
Avec 11 000 ha en cultures fruitières (principalement pommes et poires), l'arboriculture est une activité agricole importante des Pays de la Loire. Les Pays de la Loire fournissent aujourd'hui 18,5 % de la production française de pommes et de poires. En terme de superficie, la culture fruitière se positionne au 6^e rang national et représente 5 % de la surface agricole nationale dédiée à la culture fruitière (cf. graphique suivant).



Graphique 1 : superficie des cultures fruitières en 2005 pour les 22 régions métropolitaines (source Agreste 2007)

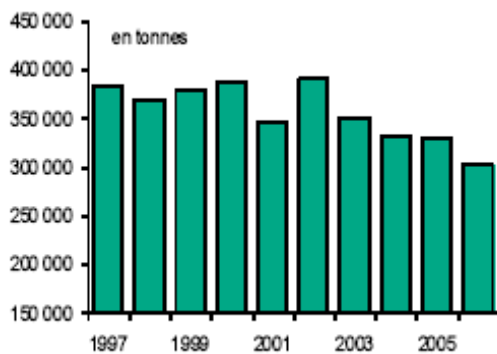
une large prédominance de la culture de la pomme de table

Dans les Pays de la Loire, l'arboriculture est très largement consacrée à la culture de la pomme de table qui représente respectivement 85 % de la production arboricole et 79 % en termes de superficie de vergers (cf. graphique suivant).



Graphique 2 : production (tonnes) et superficie (ha) des différentes cultures arboricoles dans les Pays de la Loire (source : Agreste - Statistique agricole annuelle 2006)

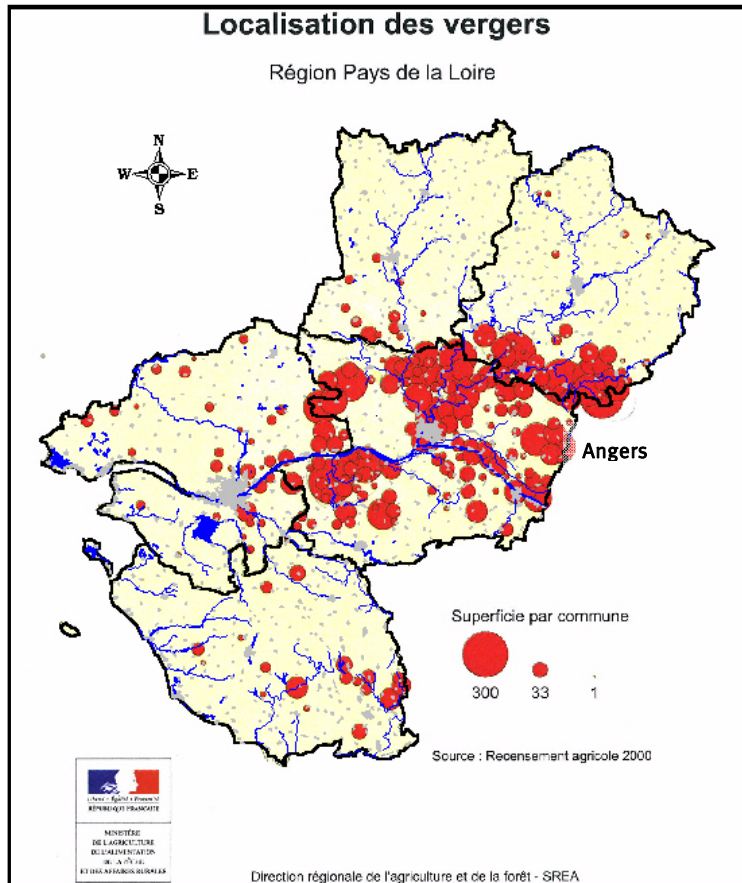
Compte tenu d'une conjoncture économique difficile, nous assistons depuis 5 ans à une baisse de la production de pommes (cf. graphique suivant) dans les Pays de Loire.



Graphique 3 : évolution de la production de pommes (source Agreste Mémento 2007)

des vergers essentiellement présents en Maine et Loire

La localisation des vergers se situe essentiellement en Maine et Loire, leur superficie représentant plus de la moitié de la superficie régionale (cf. carte suivante).



Le Maine et Loire produit donc quasiment les 2/3 de la production régionale de pommes de table.

Avec 5 000 hectares dédiés à la culture de la pomme (soit 9.6 % de la surface nationale), le département du Maine et Loire représente en 2002 le second bassin de production de pommes après le Tarn et Garonne (5 600 hectares soit 10.6 % de la surface nationale).

Les vergers en Maine et Loire sont situés essentiellement au Nord d'Angers ; certains vergers se situent à proximité des quartiers urbanisés.

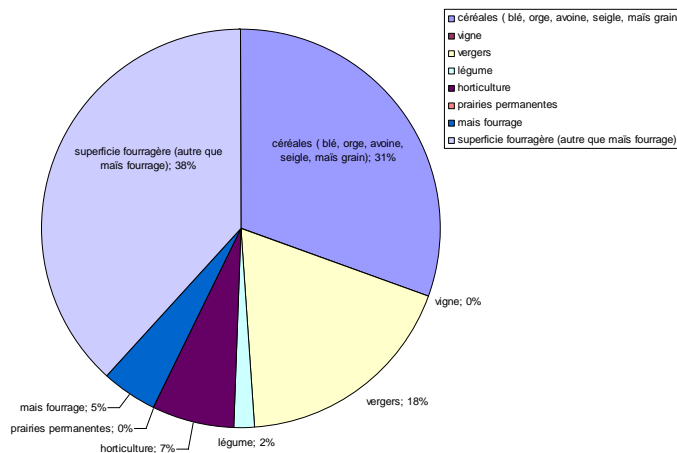
le dispositif mis en oeuvre

Afin d'évaluer les niveaux de produits phytosanitaires dans l'air en zone arboricole à proximité immédiate des vergers et également en milieu urbain à Angers, 2 sites de mesure ont été dotés de collecteurs prélevant la phase gazeuse et particulaire de 50 molécules.

2 sites de mesure

mesures à proximité immédiate des vergers : lieu dit la Plesse à Écouflant

Un collecteur moyen débit a été installé sur la commune d'Écouflant (3 703 habitants, RGP 1999). Cette commune présente un caractère agricole marqué (la Superficie Agricole Utile représente 36 % de la surface totale de la commune). De nombreux vergers (18 % de la SAU de la commune) sont présents sur le territoire de la commune. Il est à noter la présence importante (31 % de la SAU de la commune) de cultures de céréales et l'absence de vignes.



Graphique 4 : importance relative des différentes surfaces agricoles par rapport à la Superficie Agricole Utile de la commune d'Écouflant (source – chambre agriculture du Maine et Loire, fiche communale)

Le collecteur a été installé au lieu dit la Plesse. Situé à 1 kilomètre du bourg d'Écouflant, ce lieu dit se caractérise par la présence dans son environnement immédiat de nombreux vergers appartenant notamment à la société Pomanjou (cf. carte suivante).

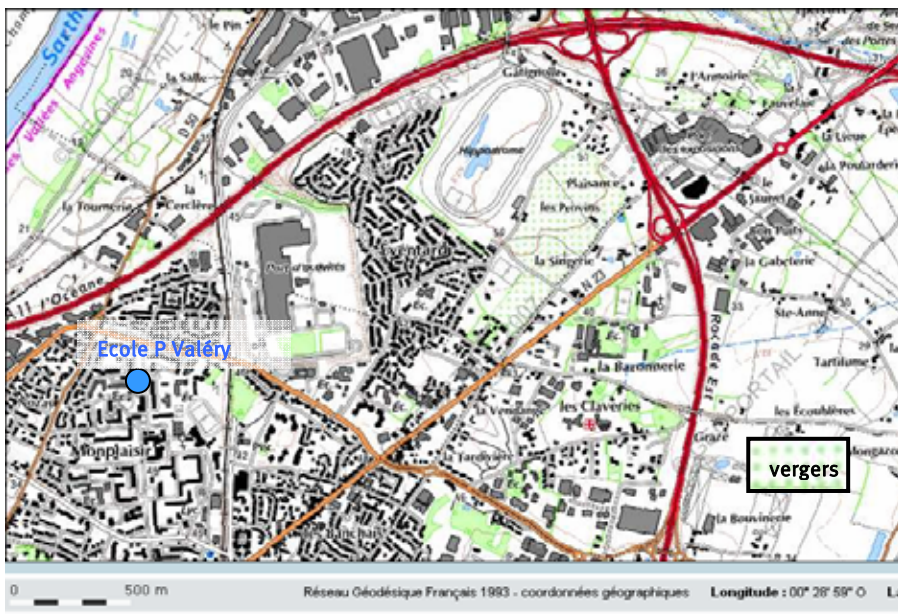




Photo 1 : collecteur moyen débit au lieu dit la Plesse (Écouflant)

mesures dans le quartier Monplaisir à Angers

Un collecteur moyen débit a été installé à Angers dans le quartier Monplaisir dans l'enceinte de l'école Paul Valéry. Cette école maternelle et primaire accueille plus de 300 élèves âgés de 3 à 10 ans. La densité de population dans un rayon de 1 kilomètre autour du site est de 3 700 habitants/km² (source RG 1999). Le site de mesure est situé à environ 1.5 kilomètres des vergers les plus proches (cf. carte suivante) et à 500 mètres d'une station urbaine permanente d'Air Pays de la Loire. Sur la commune d'Angers les vergers représentent 3 % de la superficie de la commune (soit 34 % de la SAU d'Angers).



Carte 1 : localisation du site de mesure à l'école Paul Valéry dans le quartier Monplaisir à Angers



Photo 2 : collecteur moyen débit à l'Ecole Paul Valéry (Angers)

L'école Paul Valéry est située à 4 kilomètres au nord – nord-est du site de mesure de la Plesse (cf. carte ci-après).



Carte 2 : localisation des 2 sites de mesure

une collecte des phases particulaire et gazeuse suivie d'une analyse conjointe en laboratoire

Afin d'appréhender la totalité des produits phytosanitaires présents dans l'atmosphère le dispositif de collecte prélève pour chaque échantillon la phase particulaire sans coupure granulométrique (prélèvement sur filtre) et la phase gazeuse (adsorption sur mousses de polyuréthane). Le principe de collecte est présenté dans la figure suivante. Ce système de collecte fait l'objet d'une normalisation par l'AFNOR (ISO X43-058). Air Pays de la Loire a participé au groupe de travail AFNOR relatif à l'élaboration de cette norme.

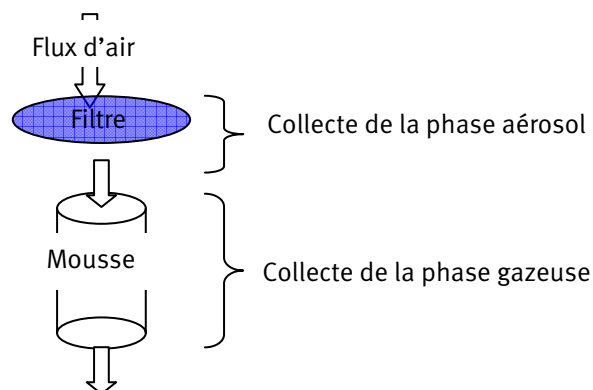


Figure 1 : Principe de collecte des pesticides dans l'air

Après un prélèvement de 7 jours, l'échantillon est envoyé en laboratoire pour extraction et analyse. L'extraction est commune pour le filtre et la mousse de chaque prélèvement. De ce fait, la concentration mesurée pour chaque molécule correspond à la teneur moyenne sur 7 jours sans distinction des phases particulaire et gazeuse.

Une description complète des méthodes utilisées et des opérations de validation des mesures est reportée en annexe 4.

50 molécules analysées

Sur chaque prélèvement, 50 molécules ont été analysées par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC/MS) ou par chromatographie liquide haute performance (LC) au laboratoire IANESCO Chimie de Poitiers. Ce laboratoire accrédité 100-1 dans le domaine des pesticides dans l'air a fait l'objet d'une phase d'évaluation par l'INERIS en 2003 [5].

Une description complète de la méthode de détermination des pesticides à analyser est mentionnée en annexe 3.

les périodes de mesure

Des mesures hebdomadaires ont été effectuées simultanément sur les 2 sites du 16 mai au 5 septembre 2007 ; période propice aux traitements fongicides et insecticides.

N° semaine	Période d'échantillonnage
21	du 16/05 au 24/05
22	du 24/05 au 30/05
23	du 30/05 au 07/06
24	du 07/06 au 14/06
25	du 14/06 au 20/06
26	du 20/06 au 27/06
27	du 27/06 au 04/07
28	du 04/07 au 11/07
29	du 11/07/ au 16/07
30	du 18/07 au 25/07
31	du 25/07 au 01/08
32	du 01/08 au 08/08
33	du 08/08 au 16/08
34	du 16/08 au 22/08
35	du 22/08 au 29/08
36	du 29/08 au 05/09

Tableau 1 : les périodes de prélèvement

les résultats

Une description des sources et pertes de pesticides dans l'atmosphère est mentionnée en annexe 2.

La présente étude aborde successivement :

- les niveaux enregistrés par comparaison à d'autres études menées en milieu arboricole ;
- un aperçu général sur les molécules détectées et les gammes de concentration rencontrées ;
- la contribution de chaque molécule détectée à la concentration totale en pesticides ;
- l'évolution spatio-temporelle des niveaux enregistrés en lien avec les périodes de traitement ;
- enfin, une comparaison entre les teneurs enregistrées en zone arboricole et en zone viticole.

comparaison à d'autres études menées en zone arboricole

Les concentrations de 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 pendant 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 à différentes études les niveaux de concentration (minimum et maximum) enregistrés dans plusieurs zones arboricoles.

Zone	réf- erence	commentaires	captane (ng/m ³)	Chlorphy -riphos éthyl (ng/m ³)	chloroth alonil (ng/m ³)	folpel (ng/m ³)	tolfluani de (ng/m ³)
Écouflant (49)	Cette étude	Prélèvement 7 jours du 16/05/07 au 05/09/07 1 site de mesure à proximité des vergers	0.7 -48.2	0.1-30.3	0.1 – 1.2	0.4 – 2.0	0.2 – 0.7
St Martin d'Auxigny (18)	[1]	Prélèvement 7 jours du 11/04/07 au 11/09/07 Proche de vergers	13.2.- 18.1	0.4 - 6.01	0.6 -10.5	4.0- 30.5	0.7 -78.33
St Martin d'Auxigny (18)	[2]	Prélèvement 7 jours Du 01/04/03 au 31/12/03 Proche de vergers	0.3- 35.4	0.1- 0.8	0.13 – 1.8	0.4 – 3.2	0.9 – 54.2
Castelsarrasin (82)	[3]	1 seule mesure de 48 h (04/06/2005 au 06/06/2005) 1 site de mesure à proximité de vergers	11.1	5.4	nm	1.5	144
Montauban (82)	[3]	Mesure hebdomadaire du 16/05/05 au 11/09/05 Site périurbain dans zone arboricole	1	0.3-2.2	nm	1 – 4.7	- 1.3

Tableau 2 : concentrations en pesticides mesurées dans différentes études
nm : non mesuré

Ce tableau appelle les commentaires suivants :

Il existe une forte variabilité dans les teneurs enregistrées au sein d'une même zone et entre les différentes zones.

Le captane (fongicide) présente des teneurs qui atteignent plusieurs dizaines de ng/m³. Les teneurs en chlorophyriphos éthyl (insecticide) atteignent généralement quelques ng /m³ voire dizaines de ng/m³. Ces 2 molécules présentent des concentrations plus élevées sur le site d'Écouflant.

Le tolfuanide (fongicide) présente des niveaux très différents d'une étude à l'autre avec des maxima qui peuvent être de plusieurs dizaines de ng/m³ (St Martin d'Auxigny et Castelsarrasin).

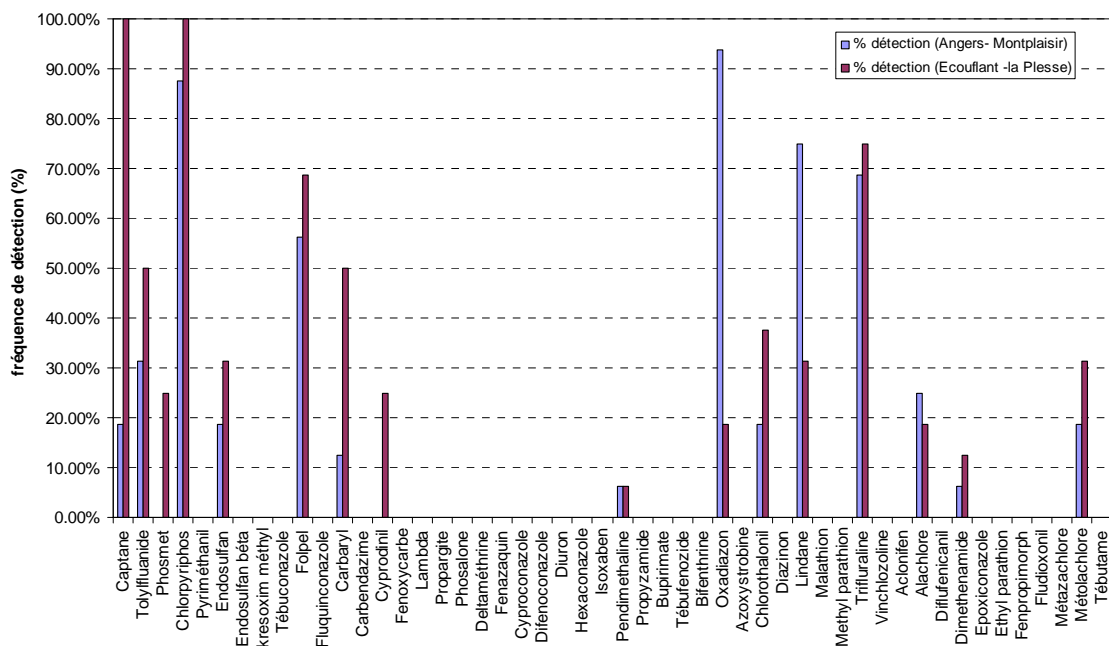
Le Folpel (fongicide anti mildiou) a été détecté à des niveaux qui s'échelonnent de quelques ng/m³ à quelques dizaines de ng/m³.

les molécules détectées et les gammes de concentrations rencontrées

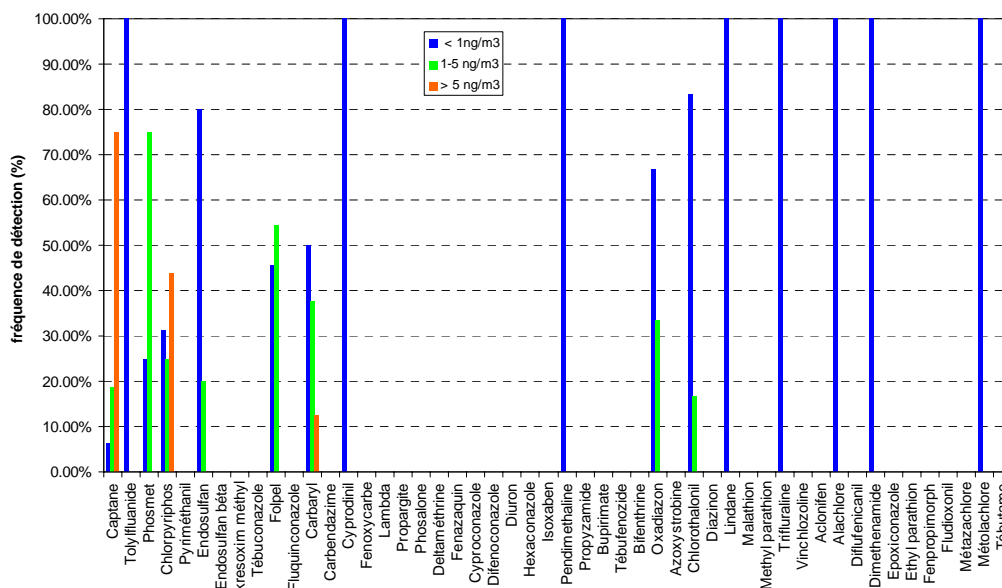
Cette étude vise à étudier le comportement des différentes molécules en fonction de leurs fréquences de détection et des niveaux rencontrés.

Les fréquences d'apparition pour les molécules détectées sont reportées dans le graphique suivant. Les gammes de concentrations rencontrées sont reportées dans les graphiques 6 à 7 qui indiquent la fréquence de détection des molécules en fonction de 3 gammes (< 1 ng/m³ ; 1 - 5 ng/m³ et > 5 ng/m³).

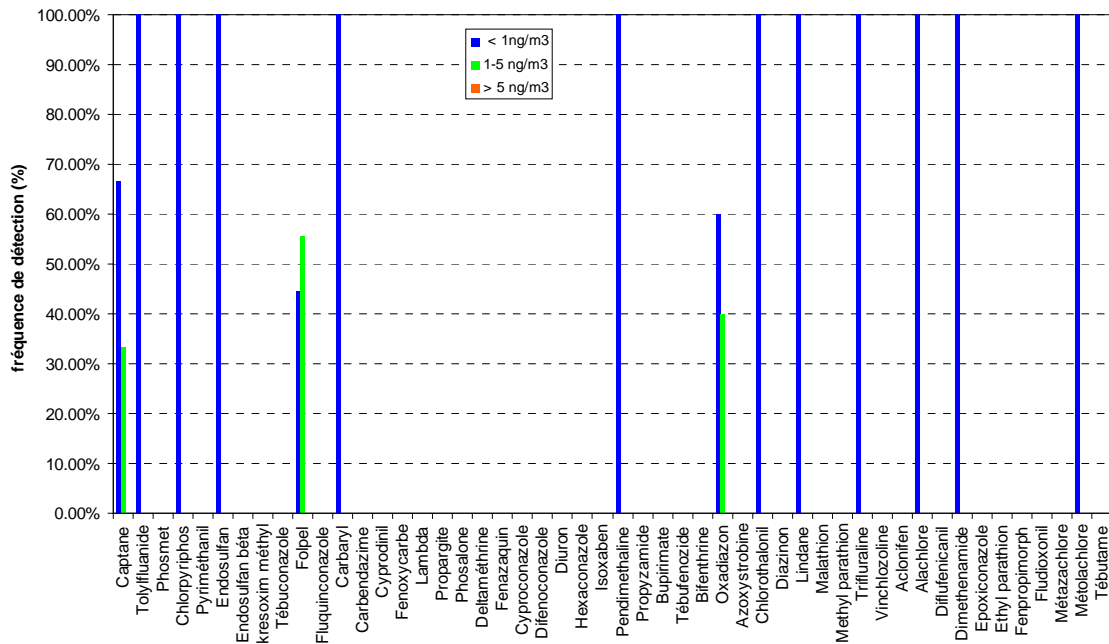
NB : la fréquence de détection d'une molécule correspond au nombre de semaines où une concentration supérieure à la limite de quantification est mesurée rapportée à la durée totale de la campagne.



Graphique 5 : fréquences de détection des 50 molécules



Graphique 6 : fréquences de détection en fonction de la gamme de concentrations mesurées à la Plesse (Écouflant)



Graphique 7 : fréquence de détection en fonction de la gamme de concentrations mesurées au niveau du quartier Monplaisir (Angers)

L'étude de ces graphiques amène les remarques suivantes :

16 molécules sur les 50 molécules recherchées ont été détectées sans interférence sur les 2 sites de mesure. Parmi ces 16 molécules, 14 ont été détectées dans plus de 30 % des prélèvements.

Nous pouvons distinguer 4 groupes de molécules.

Groupe 1 : molécules fréquemment détectées (fréquences de détection supérieures à 30 %) à des niveaux qui peuvent dépasser 5 ng/m³.

Ce sont le captane (fongicide), le chlorpyrifos éthyl (insecticide), le carbaryl (insecticide). Ces molécules sont utilisées en arboriculture.

Groupe 2 : molécules fréquemment détectées (fréquence supérieure à 30 %) à de faibles concentrations (< ng/m³). Ce sont le métolachlore (herbicide), la trifluraline (herbicide) et le lindane (insecticide).

La trifluraline est peu utilisée dans l'arboriculture mais est largement utilisée en grandes cultures (colza, tournesol, blé, seigle...).

L'utilisation du lindane a été interdite en juillet 1998. Toutefois sa longue persistance dans le sol permet d'expliquer sa présence dans l'air. Par ailleurs cet insecticide a largement été utilisé dans le traitement de tout type de culture.

L'utilisation du métolachlore est interdite depuis le 31 décembre 2003. Toutefois le S - métolachlore (isomère du métolachlore) est encore utilisé en grandes cultures. La chromatographie gazeuse utilisée ne permettant pas de distinguer ces deux isomères (IANESCO, communication personnelle), les teneurs détectées dans l'air ambiant concernent certainement le S- métolachlore.

Groupe 3 : molécules peu détectées (fréquence inférieure à 30 %) à de faibles concentrations inférieures au ng/m³. C'est le cas de l'alachlore et du diméthénamide (herbicides de grandes cultures, mais notamment).

Groupe 4 : un groupe intermédiaire qui présente des molécules détectées à des concentrations comprises entre 1 et 5 ng/m³.

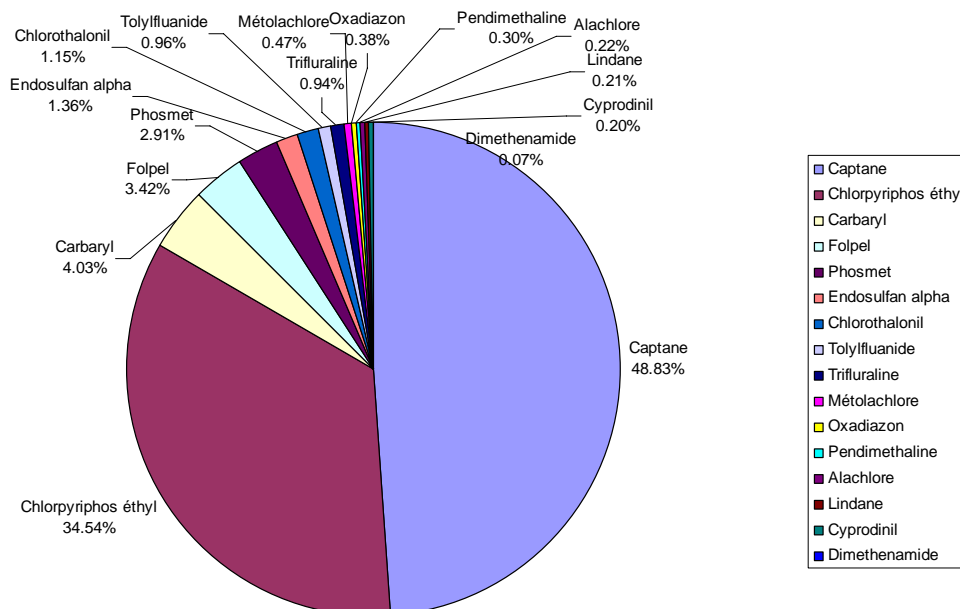
C'est le cas de l'endosulfan alpha (insecticide), du phosmet (insecticide), du chlorotalonil (fongicide), de l'oxadiazon (herbicide) et du folpél (fongicide).

L'endosulfan alpha et le phosmet sont utilisées en arboriculture tandis que le chlorotalonil présente un large spectre d'utilisation (cultures légumière, arbuste, maïs, blé, vigne). Le folpel est essentiellement utilisé en viticulture et très rarement en arboriculture.

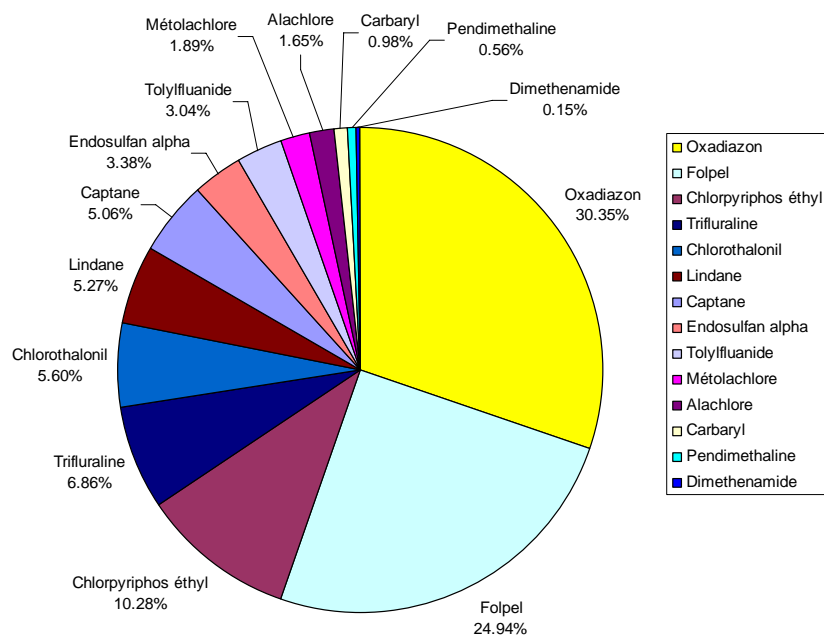
Il est à noter que l'oxadiazon est essentiellement détecté au niveau du quartier Monplaisir à Angers. Cet herbicide présente un large spectre d'utilisation. Il est notamment employé pour le désherbage des allées de parcs, de jardins publics, des trottoirs en milieu urbain. La présence de cette molécule en zone urbaine a été mise évidence par le réseau de surveillance de la Région centre sur des sites urbains à Tours et Blois en 2004 et Chartes en 2005 [4, 5]. Par ailleurs nous avons détecté cette molécule dans le centre du Bourg de Vallet en lien avec des désherbages de trottoirs et de voiries [6].

contribution de chaque molécule à la concentration totale en pesticides

Les 2 graphiques suivants montrent la contribution de chaque molécule à la concentration totale, tous pesticides confondus pour les 2 sites de mesure.



Graphique 8 : contribution de chaque molécule à la concentration totale en pesticides mesurée à la Plesse (Écouflant)



Graphique 9 : contribution de chaque molécule à la concentration totale en pesticides au niveau du quartier Monplaisir

L'analyse de ces deux graphiques appelle les commentaires suivants.

Les deux sites présentent une « signature » différente.

Sur le site d'Écouflant, 6 molécules (captane, chlorpyriphos éthyl, carbaryl, folpel, phosmet et endosulfan alpha) contribuent à plus de 94 % à la concentration totale en pesticides. Le captane et le chlorpyriphos éthyl représentent à eux 2,83 % de la concentration totale en produits phytosanitaires.

Au niveau du quartier Monplaisir à Angers, nous observons une signature différente avec une contribution forte (30 %) de l'oxadiazon (herbicide « urbain »). À la différence du site d'Écouflant où 2 molécules représentent plus de 80 % de la totalité des produits phytosanitaires, nous observons une répartition plus égale entre les différentes molécules détectées sur le site d'Angers. Il est à noter la présence significative du folpel et du chlorpyriphos éthyl.

évolution spatio-temporelle des concentrations en lien avec les périodes de traitement

les périodes de traitement

Le Service Régional de la Protection des Végétaux du Maine et Loire nous a fourni des informations générales sur les pratiques de traitement en zones arboricoles. Dans les pays de la Loire, les traitements phytosanitaires arboricoles se focalisent essentiellement sur la lutte des champignons (tavelure notamment) et des insectes. Peu de traitements herbicides sont utilisés. De façon générale, les traitements fongicides sont surtout réalisés de mars à mai puis en périodes de pré cueillette (à partir d'août). L'année 2007 a été atypique. En effet, le mois d'avril a été particulièrement sec et ensoleillé et de ce fait les traitements durant cette période ont été moins intenses qu'habituellement, les traitements commençant plus tardivement. En revanche, les conditions météorologiques particulièrement humides en juillet et d'août ont nécessité des traitements fongicides plus fréquents qu'à la normale.

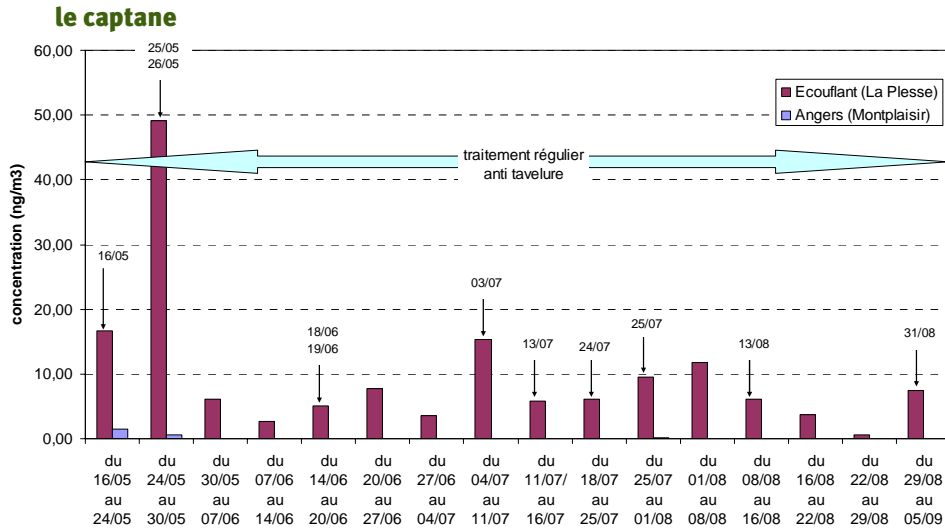
Le tableau suivant récapitule les principales molécules et leurs périodes de traitement.

molécule	action	Période de traitement
Captane	Fongicide polyvalent utilisé notamment contre la tavelure	Ce fongicide est utilisé de début mars à la période de cueillette (août–octobre en fonction des variétés de pommes) avec 2 périodes plus intenses : Mi avril – mi juin 15 août – 15 septembre : Période de pré-cueillette cette seconde période de traitement est moins intense que la première.
Chlorphytiphos éthyl	Insecticides utilisés pour la lutte contre le carpocapse (« ver du fruit »)	2 périodes de traitements principales : De mai à début juillet contre la première génération avec une période plus intense du 15 juin à mi juillet. A partir de la seconde quinzaine de juillet jusqu'à mi août pour la lutte de la seconde génération.
Carbaryl	Insecticide utilisé pour son action « éclaircissage »	Cet insecticide est utilisé pour son action d'éclaircissage (destruction de certains petits fruits afin de favoriser le développement du fruit principal pour l'obtention d'un calibre suffisant). Traitement en mai.
phosmet	Insecticide anti carpocapse	Cet insecticide est utilisé plus fréquemment contre la première génération d'insectes (contrairement au chlorphytiphos éthyl) soit du 15 mai à fin juin.
Endosulfan alpha	Insecticide utilisé contre les pucerons et notamment le lanigère	Traitements principaux en mai–juin. Son utilisation a été interdite le 30 mai 2007 (journal officiel du 22/02/06).

Tableau 3 : période de traitement en Arboriculture

l'évolution temporelle des principaux produits phytosanitaires

Les graphiques suivants montrent l'évolution temporelle des niveaux hebdomadaires en pesticides mesurés sur les 2 sites de mesure. Les flèches horizontales représentent les périodes de traitements mentionnés dans le tableau tandis que les flèches verticales correspondent aux traitements ponctuels réalisés par la société Pomanjou sur une parcelle de 6-7 hectares située à proximité du site de la Plesse.

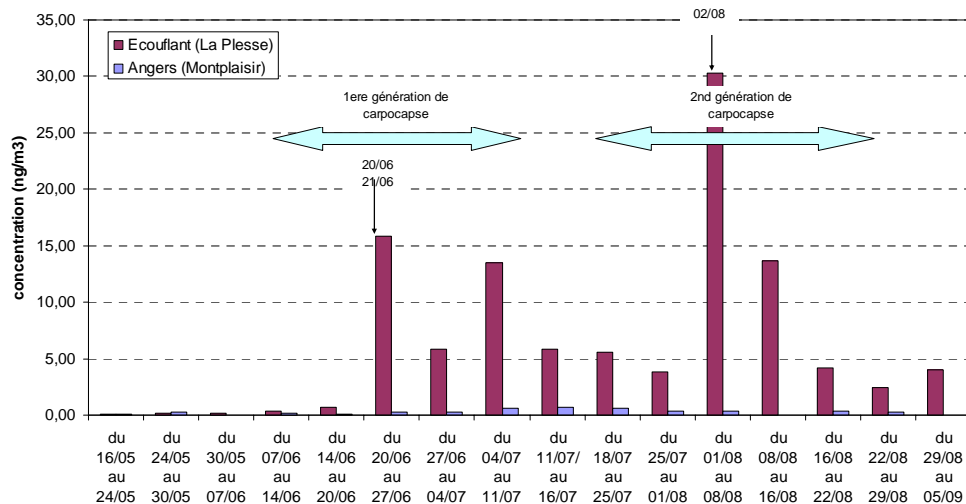


Graphique 10 : évolution temporelle des concentrations atmosphériques en captane à la Plesse (Écoflant) et dans le quartier Monplaisir à Angers du 16 mai au 5 septembre 2007

Nous détectons des concentrations en captane durant toute la campagne de mesure sur le site de la Plesse. Cette évolution dans le temps est cohérente avec l'utilisation de cette molécule. En effet, comme en témoignent les dates de traitement local (flèches verticales sur le graphique), l'utilisation du captane est généralisée et régulière de mai à septembre. Les teneurs maximales ont été enregistrées du 24 au 30 mai. Deux traitements les 25 et 26 mai de la parcelle située à proximité du site de la Plesse ont été réalisés durant cette semaine.

Dans le quartier Monplaisir à Angers, le captane a été détecté ; les niveaux enregistrés étant inférieurs d'un facteur 10 à ceux enregistrés à la Plesse.

le chlorphyrphos éthyl

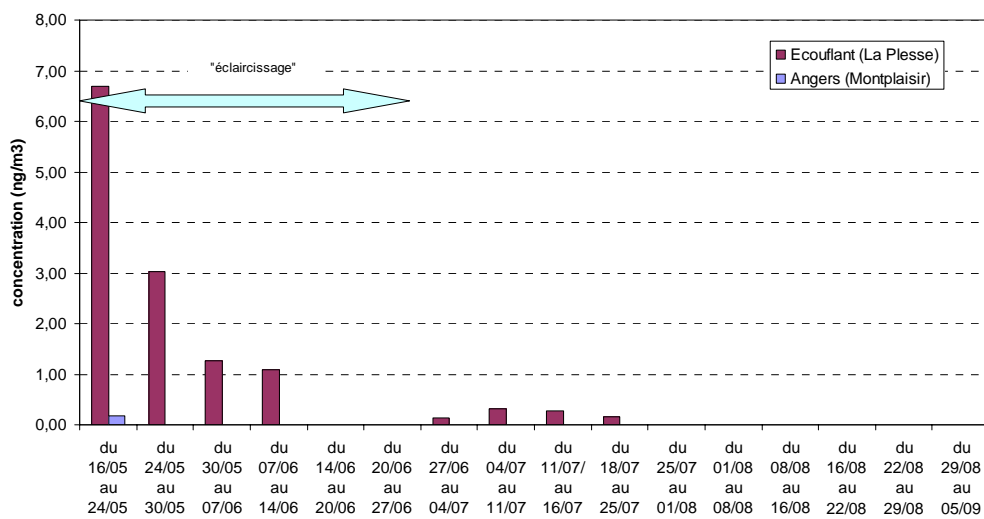


Graphique 11 : évolution temporelle des concentrations atmosphériques en chlorphyrphos éthyl à la Plesse (Écoflant) et dans le quartier Monplaisir à Angers du 16 mai au 5 septembre 2007

Sur le site de la Plesse, l'évolution temporelle des concentrations en Chlophyrifhos éthyl se traduit par des teneurs plus élevées fin juin–début juillet et début août. Ces deux périodes correspondent respectivement aux périodes de traitement de la première et la seconde génération de carpocapse (« vert du fruit »). Les teneurs les plus élevées sont enregistrées lors des traitements effectués sur la parcelle située à proximité du site de mesure. Toutefois nous détectons du chlophyrifhos éthyl dans l'air en l'absence de traitement de cette parcelle. L'évolution temporelle de cette molécule dans l'air est donc aussi représentative des pratiques agricoles d'une zone de vergers plus vaste que la seule parcelle située à proximité du capteur.

A Angers, cette molécule est également détectée à des niveaux inférieurs d'un facteur 20 à ceux enregistrés à la Plesse. Ceci indique un impact faible mais visible des traitements arboricoles sur les teneurs atmosphériques enregistrées au niveau du quartier Monplaisir.

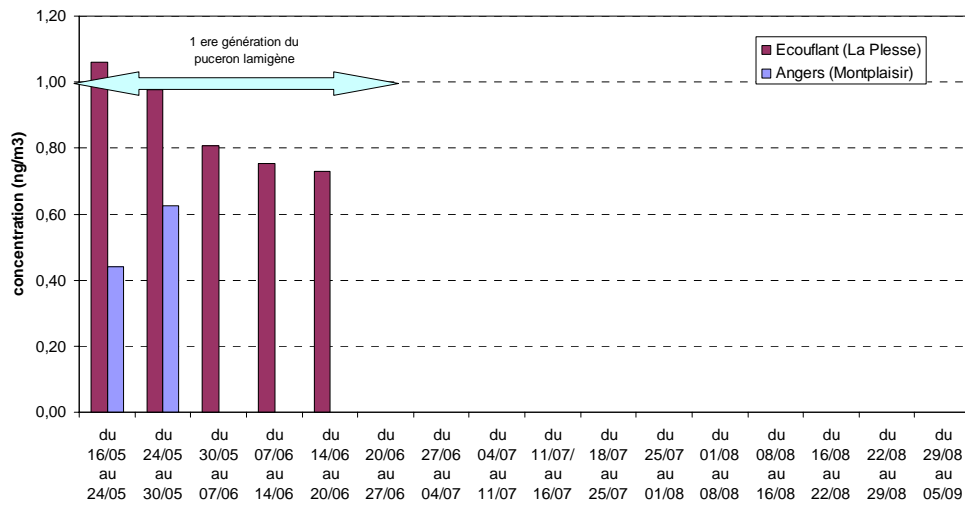
le carbaryl



Graphique 12 : évolution temporelle des concentrations atmosphériques en carbaryl à la Plesse (Écouflant) et dans le quartier Monplaisir à Angers du 16 mai au 5 septembre 2007

À la Plesse, Cette molécule est présente essentiellement de mi-mai à mi-juin en lien avec son utilisation pour l'éclaircissage des vergers. Elle n'est quasiment pas présente au niveau du quartier Monplaisir à Angers.

l' endosulfan alpha



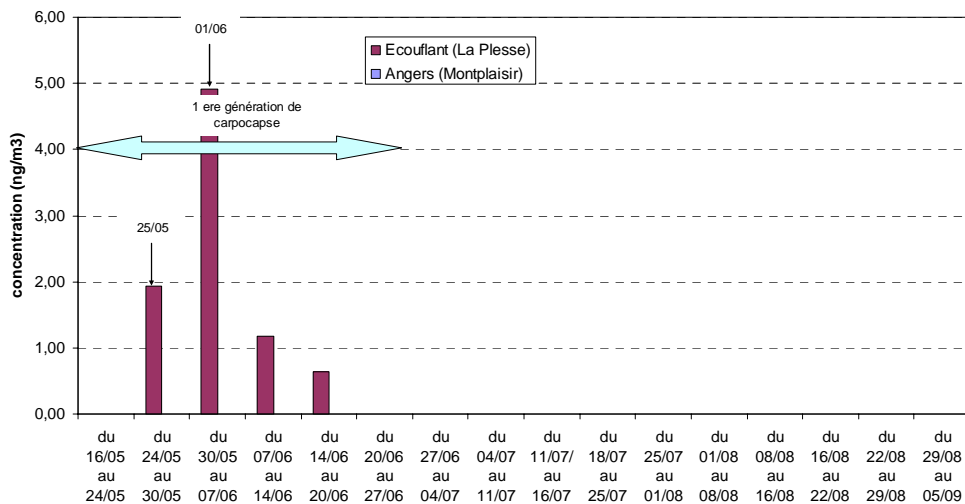
Graphique 13 : évolution temporelle des concentrations atmosphériques en endosulfan alpha à la Plesse (Écouflant) et dans le quartier Monplaisir à Angers du 16 mai au 5 septembre 2007

L'endosulfan alpha est uniquement détecté de mi-mai à mi-juin en lien avec son utilisation contre la première génération du puceron lamigène.

L'avis paru au journal officiel du 22 février 2006 retire les autorisations de mise sur le marché des produits phytosanitaires contenant de l'endosulfan, pour tous les usages agricoles et non agricoles, avec un délai d'écoulement des stocks jusqu'au 31 décembre 2006 pour la distribution, et jusqu'au 30 mai 2007 pour l'utilisation.

Les teneurs enregistrées dans l'air du 30 mai au 20 juin sont certainement dues à une utilisation de résidu de stock. Il est à noter que l'endosulfan alpha n'a plus été détecté à partir du 20 juin.

le phosmet

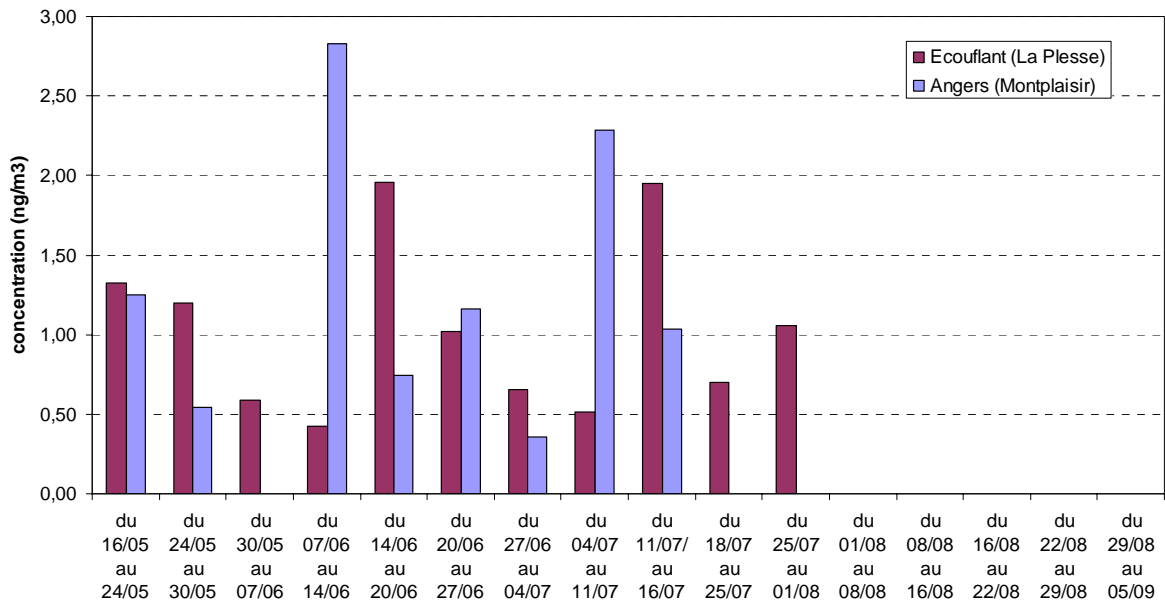


Graphique 14 : évolution temporelle des concentrations atmosphériques en phosmet à la Plesse (Écouflant) et dans le quartier Monplaisir à Angers du 16 mai au 5 septembre 2007

L'évolution des concentrations atmosphériques en phosmet est liée à son utilisation contre la première génération du carlincus. Les teneurs les plus élevées sont enregistrées lors des traitements de la parcelle voisine du site de mesure. Aucune détection dans l'air n'est enregistrée à partir du 20 juin.

À Angers cette molécule n'a pas été détectée durant les 16 semaines de mesure.

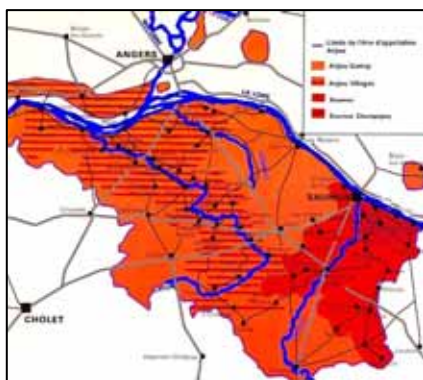
le folpel



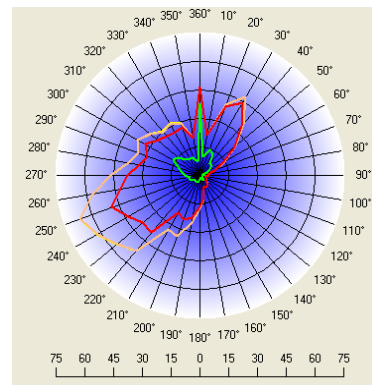
Graphique 15 : évolution temporelle des concentrations atmosphériques en folpel à la Plesse (Écouflant) et dans le quartier Monplaisir à Angers du 16 mai au 5 septembre 2007

Les niveaux de folpel dans l'air enregistrés sont homogènes à Écouflant et Angers. Cette homogénéité dans les niveaux observés suggère des zones de traitement plus lointaines que les zones arboricoles. En effet, cette molécule est très peu employée dans les zones arboricoles de Maine et Loire (SRPV communication personnelle). Elle est surtout utilisée comme fongicide anti mildiou essentiellement en viticulture et notamment en Anjou de mai à août. Compte tenu des conditions météorologiques particulièrement humides durant l'été 2007 le folpel a été particulièrement utilisé en zones viticoles en 2007.

En d'autres termes, les teneurs en folpel détectées à Écouflant et Angers peuvent provenir des vignobles d'Anjou situés essentiellement au Sud de l'agglomération angevine (cf. carte suivante) notamment par vents de Sud ouest. Ces vents ont été les plus fréquents pendant la période de mesure (cf. graphique 16).



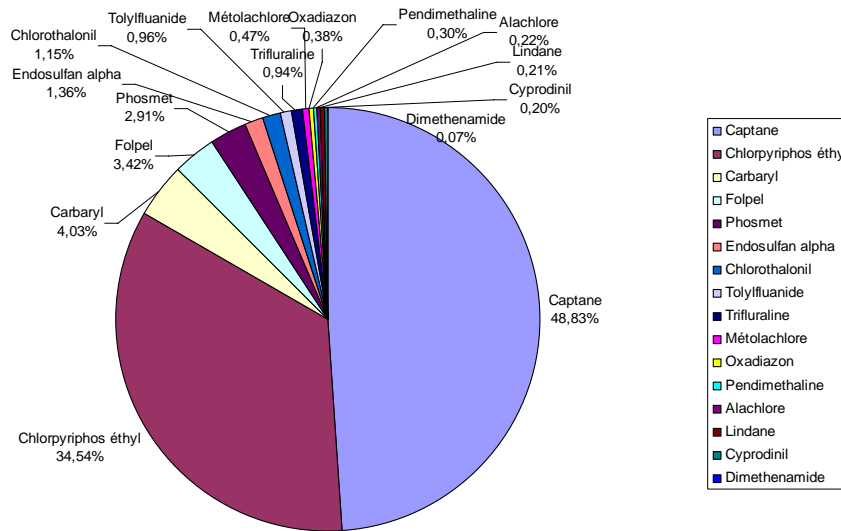
Carte 3 : localisation du vignoble d'Anjou



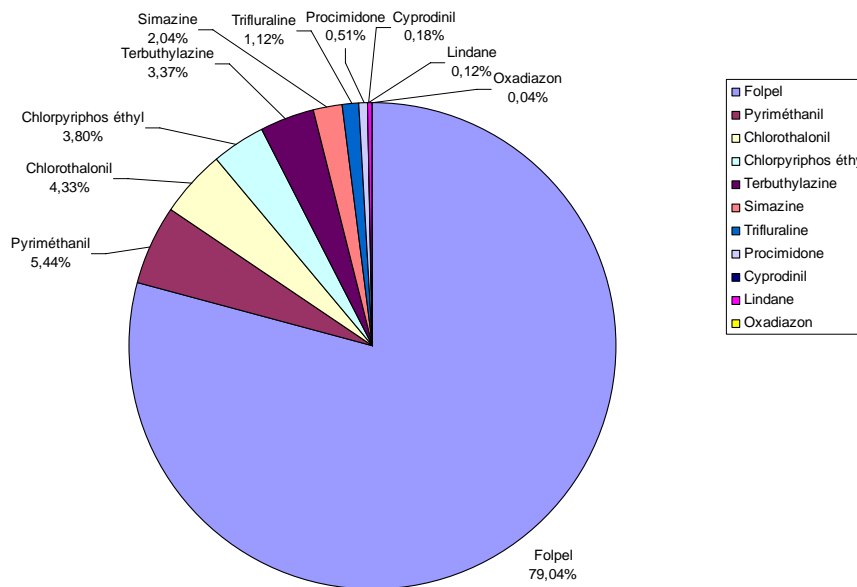
Graphique 16 : rose des vents enregistrée à Angers du 16 mai au 5 septembre 2007

comparaison arboriculture viticulture

Les deux graphiques suivants représentent respectivement la contribution des molécules détectées à la concentration totale en pesticides à proximité de vergers (site de la Plesse) et à proximité de vignobles (Anjou) [6].



Graphique 17 : contribution de chaque molécule à la concentration totale en pesticides en zone arboricole (la plesse –Écouflant)



Graphique 18 : contribution de chaque molécule à la concentration totale en pesticides en zone viticole (Moulin turquay–Martigné Briand)

Sur les 2 sites, nous observons des signatures très différentes avec des molécules très spécifiques (le captane en zone arboricole et le folpel en viticulture). Il est intéressant de noter la présence de molécules détectées sur les 2 types d'activité agricole. C'est le cas notamment du chlorphyriphos éthyl utilisé à la fois en arboriculture et viticulture mais également de molécules plus minoritaires comme la trifluraline, le lindane, le chlorothalonil, l'oxadiazon et le cyprodinil.

conclusions et perspectives

Cette étude de 3,5 mois (16 mai au 5 septembre 2007) menée en zone arboricole (Écouflant) et dans l'agglomération angevine (quartier Monplaisir) a permis de dégager les conclusions suivantes.

en zones arboricoles (Écouflant)

16 molécules sur les 50 molécules recherchées ont été détectées. Parmi ces 16 molécules, 14 ont été détectées dans plus de 30 % des prélèvements.

Le captane et le chlorpyrifos éthyl représentent 83 % de la concentration totale en produits phytosanitaires. Le captane est utilisé en zone arboricole comme fongicide notamment contre la tavelure de début mars à la période de cueillette (août-octobre). Le chlorpyrifos éthyl est un insecticide utilisé pour la lutte contre le carpocapse (« ver du fruit »).

Des molécules peu ou pas utilisées en arboriculture sont également détectées mais restent très minoritaires. Citons pour exemple le folpel utilisé comme fongicide anti mildiou en viticulture, la trifluraline et l'alachlore comme herbicides de grandes cultures.

L'étude croisée des variations temporelles des concentrations atmosphériques avec les périodes de traitement montre une bonne cohérence entre les niveaux enregistrés dans l'air et les périodes d'utilisation des principaux fongicides et insecticides. Citons pour exemple le cas de l'endosulfan alpha qui est uniquement détecté de mi-mai à mi-juin en lien avec son utilisation contre la première génération du puceron lamigène. Par ailleurs l'utilisation de cet insecticide a été interdite à partir du 30 mai 2007 (journal officiel du 22 février 2007). Les teneurs enregistrées du 30 mai au 20 juin sont certainement dues à une utilisation de résidu de stock. Il n'est plus détecté dans l'air à partir du 20 juin.

L'analyse comparative des molécules détectées en viticulture (Anjou) et en zone arboricole montre des signatures différentes avec des molécules spécifiques aux 2 zones : le captane en zone arboricole et le folpel en viticulture.

dans le quartier Monplaisir à Angers

À la différence du site d'Écouflant où 2 molécules représentent plus de 80 % de la totalité des produits phytosanitaires, nous observons une répartition plus homogène entre les différentes molécules détectées à Angers.

Nous enregistrons une contribution forte (30 %) de l'oxadiazon. Cet herbicide présente un large spectre d'utilisation. Il est notamment employé pour le désherbage des allées de parcs, de jardins publics, des trottoirs en milieu urbain. La présence de cette molécule en zone urbaine a été mise évidence par le réseau de surveillance de la Région centre sur des sites urbains à Tours et Blois en 2004 et Chartes en 2005 [4, 5] d'Angers.

Les traitements arboricoles et viticoles ont un impact faible mais visible sur les teneurs en produits phytosanitaires enregistrés dans le quartier Monplaisir notamment pour le chlorpyrifos éthyl et le folpel.

perspectives

Suite aux études menées en zones viticoles (Muscadet 2002, Muscadet 2004, Anjou 2006) et arboricole (cette étude), le prolongement de ces études réalisées pendant les périodes de traitement par un suivi périodique et pérenne des niveaux de pesticides dans l'air dans les Pays de la Loire est à construire. Cette surveillance pourrait se baser sur 3 objectifs principaux :

- focaliser la surveillance dans les zones habitées susceptibles d'être impactées par les différentes activités agricoles : bourgs viticoles, agglomérations proches des zones de traitement ;
- appréhender les différentes activités agricoles de la région (viticulture, arboriculture, maraîchage) ;
- se focaliser sur les périodes de traitement avec également une surveillance hors période de traitement pour connaître la persistance des molécules dans l'air selon une stratégie d'échantillonnage à définir. Les travaux statistiques en cours par un groupe pilote associant différentes structures de surveillance de la qualité de l'air devraient permettre de bâtir cette stratégie.

annexes

- annexe 1 : Air Pays de la Loire
- annexe 2 : sources et puits des produits phytosanitaires dans l'atmosphère
- annexe 3 : méthode de sélection des produits phytosanitaires à mesurer
- annexe 4 : collecte et analyse des pesticides dans l'air

annexe 1 : Air Pays de la Loire

Dotée d'une solide expertise riche de vingt-cinq ans d'expérience, Air Pays de la Loire est agréée par le Ministère de l'Écologie, du Développement et de l'Aménagement durables pour surveiller la qualité de l'air de la région des Pays de la Loire. Air Pays de la Loire regroupe de manière équilibrée l'ensemble des acteurs de la qualité de l'air : services de l'État et établissements publics, collectivités territoriales, industriels et associations et personnalités qualifiées.

Air Pays de la Loire mène deux missions d'intérêt général : surveiller et informer.

surveiller pour savoir et comprendre



l'air de la région sous haute surveillance

Fonctionnant 24 heures sur 24, le dispositif permanent de surveillance est constitué d'une cinquantaine de sites de mesure, déployés sur l'ensemble de la région : principales agglomérations, zones industrielles et zones rurales.

mesurer où et quand c'est nécessaire

Air Pays de la Loire s'est doté de systèmes mobiles de mesure (laboratoires mobiles, préleveurs...). Ces appareils permettent d'établir un diagnostic complet de la qualité de l'air dans des secteurs non couverts par le réseau permanent. Des campagnes de mesure temporaires et ciblées sont ainsi menées régulièrement sur l'ensemble de la région.

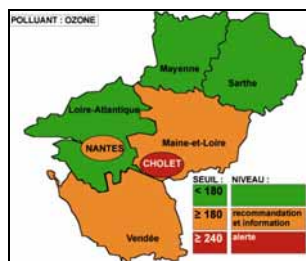
la fiabilité des mesures garantie

Les mesures de qualité de l'air consistent le plus souvent à détecter de très faibles traces de polluants. Elles nécessitent donc le respect de protocoles très précis. Pour assurer la qualité de ces mesures, Air Pays de la Loire dispose d'un laboratoire d'étalonnage, airpl.lab accrédité par le Cofrac et raccordé au Laboratoire National d'Essais.



simuler et cartographier la pollution

Pour évaluer la pollution dans les secteurs non mesurés, Air Pays de la Loire utilise des logiciels de modélisation. Ces logiciels simulent la répartition de la pollution dans le temps et l'espace et permettent d'obtenir une cartographie de la qualité de l'air. La modélisation permet par ailleurs d'estimer l'impact de la réduction, permanente ou ponctuelle, des rejets polluants. Elle constitue un outil d'aide à la décision pour les autorités publiques compétentes et les acteurs privés.



prévoir la qualité de l'air

Si le public souhaite connaître la pollution prévue pour le lendemain afin de pouvoir adapter ses activités, les autorités ont, elles, besoin d'anticiper les pics de pollution pour pouvoir prendre les mesures adaptées. En réponse à cette attente, Air Pays de la Loire réalise des prévisions de la pollution atmosphérique grâce à ses logiciels Sib'Air.

informer pour prévenir



pics de pollution : une vigilance permanente

En cas d'épisodes de pollution, une information spécifique est adressée aux autorités et aux médias. Suivant les concentrations de pollution atteintes, le préfet de département prend, si nécessaire, des mesures visant à réduire les émissions de polluants (limitations de vitesse, diminution d'activités industrielles...)

sur Internet : tous les résultats, tous les dossiers

Le site Internet www.airpl.org donne accès à de très nombreuses informations sur la qualité de l'air des Pays de la Loire. Elles sont actualisées plusieurs fois par jour. On y trouve les cartes de pollution et de vigilance, les communiqués d'alerte, les indices Atmo, les mesures de pollution heure par heure, les actualités, toutes les publications d'Air Pays de la Loire...

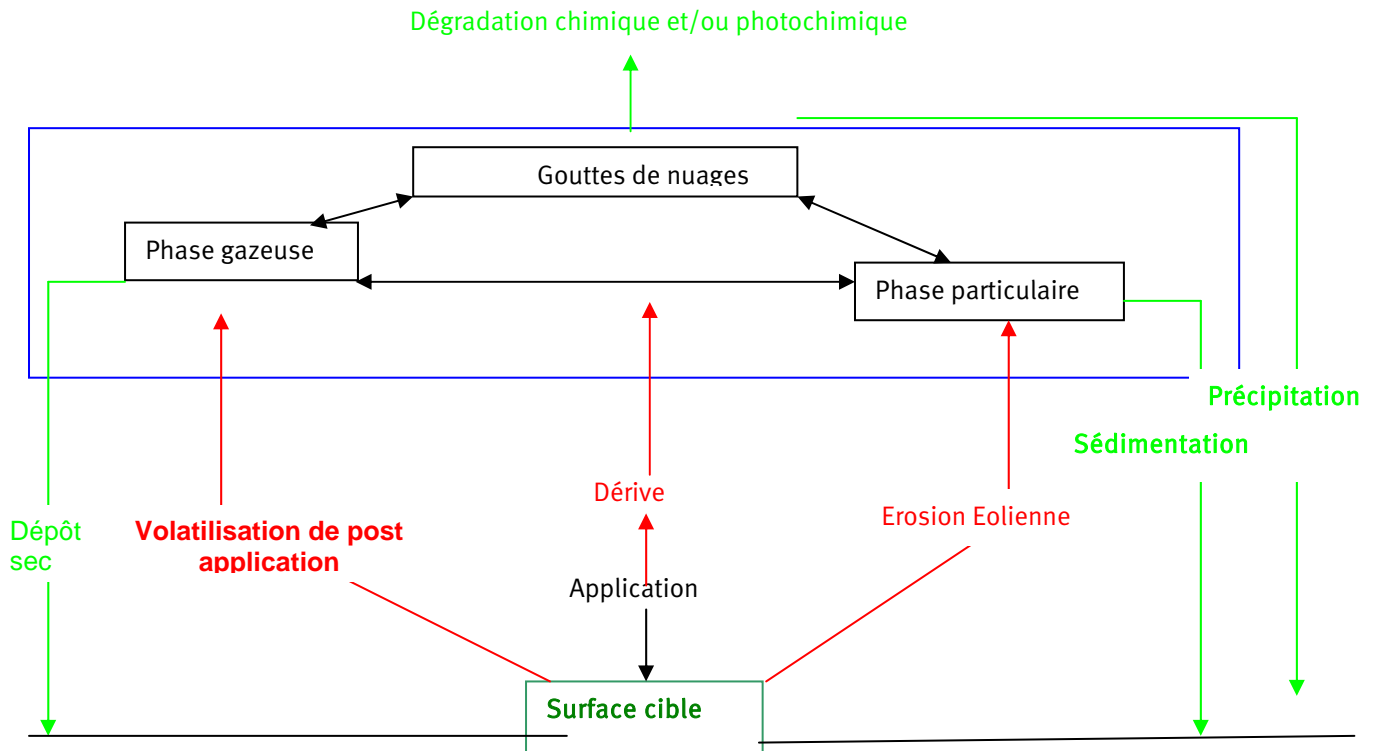


des publications largement diffusées

Chaque mois, Air Pays de la Loire publie des informations sur la qualité de l'air de la région, grâce à son bulletin *Au fil de l'air*. Un rapport annuel dresse par ailleurs un état très complet de la qualité de l'air.

annexe 2 : sources et puits des produits phytosanitaires dans l'atmosphère

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



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.

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.

la volatilisation de post traitement

Cette perte se fait après le traitement. Elle dépend de nombreux facteurs telles 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 volatiles les molécules dont la constante de Henry est supérieure à 10^{-5} .

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.

les puits de produits phytosanitaires

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 dégradation 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).

annexe 3 : méthode de sélection des produits phytosanitaires à mesurer

Un grand nombre de molécules est utilisé pour les traitements phytosanitaires des vergers. Il a donc fallu déterminer les molécules prioritaires à mesurer. La hiérarchisation des molécules à mesurer dans l'air a été réalisée en croisant différentes bases de données :

- une base de données, fournie par le Service Régional de la Protection des Végétaux incluant les principales molécules utilisées en arboriculture et leurs quantités utilisées ;
- une base de données, transmise par la coopérative Pomanjou sur les principales molécules utilisées par cette coopérative dans le traitement de ces vergers ;
- enfin les études bibliographiques réalisées nous a permis de constituer une troisième base de données qui inclut les molécules recherchées et détectées dans l'air par les organismes de surveillance des régions Centre et Midi-Pyrénées en zones arboricoles [2, 3, 4, 5].

Le croisement de ces 3 bases de données nous a permis de dégager une liste primaire de molécules qui a ensuite été transmise au laboratoire prestataire pour déterminer la possibilité analytique de chaque molécule selon la norme ISO x43-059. Au final 50 molécules ont été analysées par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC/MS) ou par chromatographie liquide haute performance (LC).

Substances actives	actions	méthode d'analyse	Limite de Quantification (ng)	Limite de Quantification pour un prélèvement hebdomadaire de 168 m3 (ng/m3)
Captane	fongicide	GC/MS	25	0.15
Tolyfluanide	fongicide	GC/MS	25	0.15
Phosmet	insecticide	GC/MS	10	0.06
Chlorpyrifos éthyl	insecticide	GC/MS	10	0.06
Pyriméthanol	fongicide	GC/MS	10	0.06
Endosulfan alpha	insecticide	GC/MS	50	0.30
Endosulfan bêta	insecticide	GC/MS	50	0.30
kresoxim méthyl	fongicide	GC/MS	10	0.06
Tébuconazole	fongicide	GC/MS	50	0.30
Folpel	fongicide	GC/MS	50	0.30
Fluquinconazole	fongicide	GC/MS	40	0.24
Carbaryl	insecticide	GC/MS	10	0.06
Carbendazime	fongicide	LC	50	0.30
Cyprodinil	fongicide	GC/MS	10	0.06
Fenoxycarbe	insecticide	GC/MS	25	0.15
Lambda cyhalothrine	insecticide	GC/MS	50	0.30
Propargite	insecticide	GC/MS	50	0.30
Phosalone	insecticide	GC/MS	25	0.15
Deltaméthrine	insecticide	GC/MS	50	0.30
Fenazaquin	acaricide	GC/MS	25	0.15
Cyproconazole	fongicide	GC/MS	25	0.15
Difenoconazole	fongicide	GC/MS	100	0.60
Diuron	herbicide	LC	50	0.30
Hexaconazole	fongicide	GC/MS	50	0.30
Isoxaben	herbicide	LC	50	0.30
Pendimethaline	herbicide	GC/MS	15	0.09
Propyzamide	herbicide	GC/MS	10	0.06
Bupirimate	fongicide	GC/MS	25	0.15
Tébufenozide	insecticide	LC	50	0.30
Bifenthrine	insecticide	GC/MS	10	0.06
Oxadiazon	herbicide	GC/MS	10	0.06
Azoxystrobine	fongicide	GC/MS	25	0.15
Chlorothalonil	fongicide	GC/MS	10	0.06
Diazinon	insecticide	GC/MS	10	0.06
Lindane	insecticide	GC/MS	10	0.06
Malathion	insecticide	GC/MS	25	0.15
Methyl parathion	insecticide	GC/MS	10	0.06
Trifluraline	herbicide	GC/MS	10	0.06
Vinchlorzoline	fongicide	GC/MS	25	0.15
Aclonifen	herbicide	GC/MS	30	0.18
Alachlore	herbicide	GC/MS	10	0.06
Diflufenicanil	herbicide	GC/MS	10	0.06
Dimethenamide	herbicide	GC/MS	10	0.06
Epoxiconazole	fongicide	GC/MS	25	0.15
Ethyl parathion	insecticide	GC/MS	20	0.12
Fenpropimorphe	fongicide	GC/MS	50	0.30
Fludioxonil	fongicide	GC/MS	25	0.15
Métazachlore	herbicide	GC/MS	10	0.06
Métolachlore	herbicide	GC/MS	10	0.06
Tébutame	herbicide	GC/MS	10	0.06

Tableau 3 : molécules collectées et analysées en 2007

annexe 4 : collecte et analyse des pesticides dans l'air

Les techniques de collecte et d'analyse des pesticides dans l'air utilisées dans cette étude sont basées sur les normes AFNOR X43 -058 et X43 -059.

pour le prélèvement :

- utilisation de collecteur conventionnel (collecte de la phase aérosol puis de la phase gazeuse),
- utilisation de filtre en fibre de quartz pour la collecte particulaire ;
- utilisation de mousses en polyuréthane disposées en aval des filtres par rapport au flux d'air pour les prélèvements gazeux ;
- collecte des poussières totales sans distinction de granulométrie ;
- collecte hebdomadaire à moyen débit (1 m³/h) à l'aide de Partisol sur les sites de mesure.

pour le conditionnement, l'extraction et l'analyse en laboratoire

- les opérations de nettoyage et de conditionnement de substrats de collecte ont été effectuées selon les préconisations des normes AFNOR X43 -058 et X43 -059 ;
- extraction des molécules piégées sur les substrats de collecte (filtre et mousse) selon la norme X43 -059 par percolation à l'aide d'un soxhlet ;
- pré-concentration de l'extrait avant analyse ;
- analyse des molécules par Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC/DAD) ou chromatographie gazeuse couplée avec un spectromètre de masse (GC/MS).

L'ensemble des opérations de conditionnement, d'extraction et d'analyse a été réalisé par le laboratoire IANESCO Chimie à Poitiers. Ce laboratoire accrédité COFRAC 100-1 dans le domaine des pesticides dans l'eau a fait l'objet d'une phase d'évaluation par l'INERIS en 2003 [7].

Air Pays de la Loire a participé également au groupe de travail sur la normalisation AFNOR de ces différentes techniques de collecte et d'analyse.

validation des mesures

les blancs

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 50 molécules analysables sur une mousse en polyuréthane préalablement nettoyée. La totalité des concentrations mesurées restent inférieures aux seuils de quantification analytiques. Les procédures de nettoyage et d'extraction utilisées dans cette étude n'engendrent pas de contaminations parasites et significatives sur les mesures.

détermination des taux de récupération – validité de la méthode d'extraction

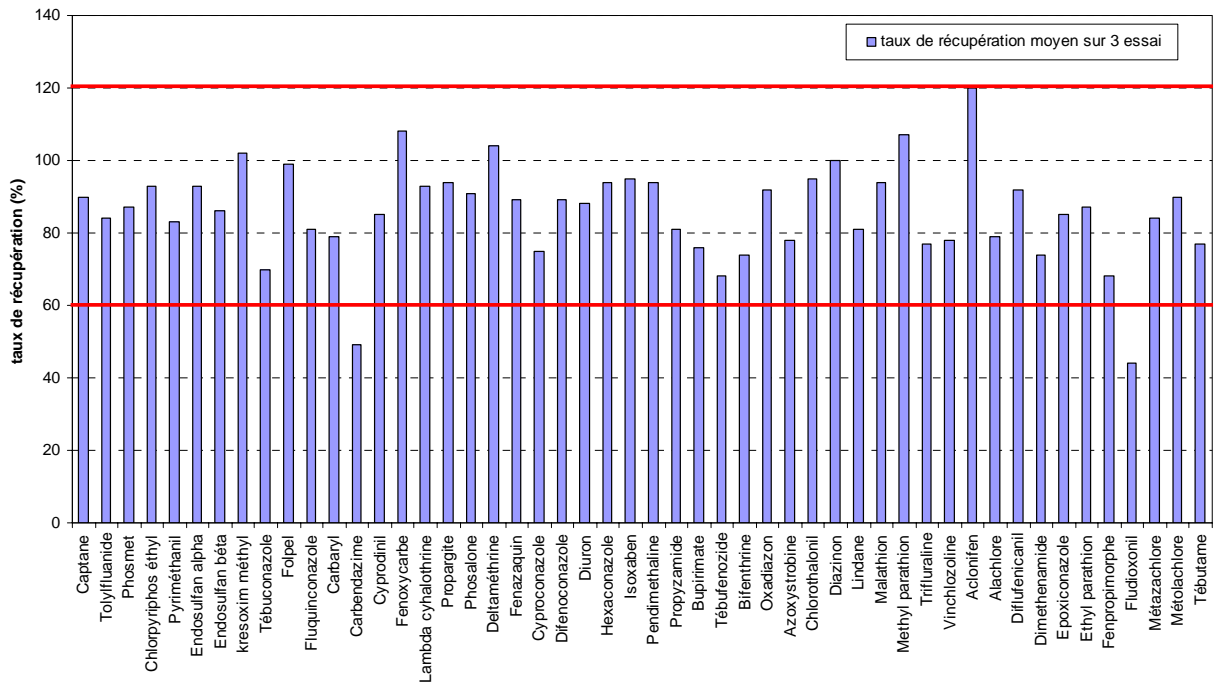
Des tests de récupération ont été effectués en laboratoire. Une quantité connue de chaque molécule à analyser est déposée sur une mousse. Les molécules sont ensuite extraites selon la même procédure que pour un échantillon réel.

Le taux de rendement est calculé pour chacune des 62 molécules par la relation suivante :

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

Selon la norme AFNOR X43-059, les taux de récupération sont acceptables lorsqu'ils sont compris entre 60 % et 120 %.

Le graphique suivant récapitule les taux de récupération moyens calculés sur 3 essais.

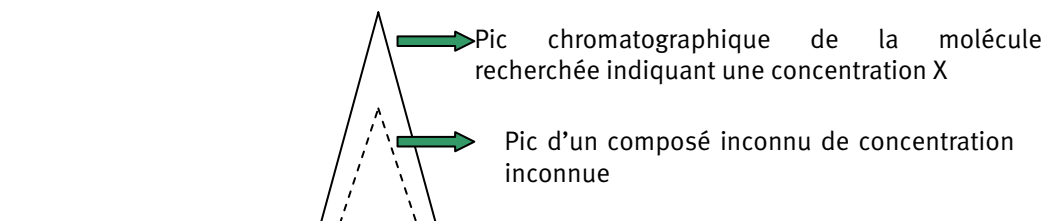


Graphique 18 : Taux de récupération moyens pour les 50 molécules analysées

Parmi les 50 molécules analysées, 2 molécules (carbendazime et fludioxonil) présentent des taux de récupération moyens inférieurs à 60 %. Pour les autres molécules, les taux de récupération moyens sont conformes à la norme AFNOR X43-059.

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).

La présence d'interférents sur la détection de certaines molécules s'observe uniquement lorsque les concentrations sont proches des limites de quantification analytique.

Nous avons enregistré des interférents sur la détection du captane sur le site d'Angers et sur la mesure du carbaryl à partir du 01/08/07.

bibliographie

[1].Lig 'Air, 2007

Contamination de l'air par les produits phytosanitaires en Région centre, année 2007, rapport final, 22 pages

[2] Lig'Air, 2004

Contamination de l'air par les pesticides en zone pomicole, Rapport mars 2004, 44 pages

[3] ORAMIP, 2006

Evaluation des concentrations en phytosanitaires en secteur arboricole, 17 pages

[4] Lig'Air, 2005

Contamination de l'air par les produits phytosanitaires en Région centre, année 2004, rapport final, 20 pages

[5] Lig'Air, 2006

Contamination de l'air par les produits phytosanitaires en Région centre, année 2005, rapport final, 21 pages

[6] Air Pays de la Loire, 2006

Mesures de produits phytosanitaires dans l'air en Anjou
Campagne de mesure été 2006, rapport d'étude : 39 pages.

[7] Marlière ,2004

Intercomparaison analytique de produits phytosanitaires sur support de collecte atmosphérique
Laboratoire Central de la Qualité de l'Air – Loi sur l'Air – Convention 03000115 , 68 pages

airpays de la loire

7, allée Pierre de Fermat – CS 70709 – 44307 Nantes cedex 3

Tél + 33 (0)2 28 22 02 02

Fax + 33 (0)2 40 68 95 29

contact@airpl.org

