
La surveillance des phytosanitaires : *de la connaissance à la mesure exploratoire*

Localisation: Brive La Gaillarde

Date : du 20 avril 2009 au 11 mai 2009



La Surveillance de l'Air en Limousin

Introduction

Initialement, l'usage des pesticides a permis d'améliorer les rendements des cultures afin de satisfaire la demande nutritionnelle liée à l'accroissement de la population. Le contrôle des espèces nuisibles par l'utilisation de nombreuses espèces chimiques (herbicides, insecticides et fongicides) a également été et reste largement utilisé. Cependant cette utilisation provoque des effets néfastes non seulement sur l'environnement mais également pour l'Homme.

LIMAIR a décidé d'effectuer une étude visant la quantification de pesticides. L'initiative se traduit par un travail bibliographique concernant les phytosanitaires, puis une mise en œuvre des mesures de mesure en milieu urbain sur la ville de Brive La Gaillarde.

Ce travail consiste donc en une première approche de la surveillance de pesticides dans l'air ambiant sur le Limousin.

Index des matières

I.	Etude bibliographique des phytosanitaires	4
I.1.	Les pesticides	4
I.1.a.	Définition	4
I.1.b.	Classification des pesticides	4
I.1.c.	Exemples de molécules pesticides	5
I.2.	Effet des pesticides sur la santé et sur l'environnement	6
I.2.a.	Définitions épidémiologiques	6
I.2.b.	Effets dans les populations professionnellement exposées	6
I.2.c.	Effets chroniques	6
I.2.d.	Ecotoxicité	7
I.3.	Mécanisme de contamination de l'atmosphère par des pesticides et phénomène de transport	8
I.3.a.	Les flux dans l'environnement	8
I.3.b.	Mode de contamination de l'atmosphère	8
I.3.c.	Le mode d'épandage	10
I.3.d.	Présence dans l'air	11
I.4.	Réglementation des pesticides dans l'air ambiant	12
I.4.a.	Homologation, distribution et utilisation	13
I.4.b.	Méthode d'analyse	13
II.	Pesticides en Limousin : vers une mise en œuvre des mesures dans l'air	14
II.1.	Activités agricoles en Limousin	14
II.1.a.	Description géographique	14
II.1.b.	Description quantitative des productions végétales	16
II.2.	Sélection des pesticides à rechercher	18
II.2.a.	Critères de choix	18
II.2.b.	Liste des pesticides à rechercher	18
II.3.	Méthodologie de prélèvement et d'analyse des pesticides dans l'air	20
II.3.a.	Le prélèvement	21
II.3.b.	Transport et stockage	21
II.3.c.	Protocole analytique	22

III. Résultats, interprétation et perspectives	23
III.1. Résultats de mesure	23
III.2. Etude comparative	25
Conclusion	27

Table des annexes

Annexe 1 - Agrément LIMAIR	28
Annexe 2 - Les constantes d'échange (sol, eau, air)	29
Annexe 3 - Détails sur le Partisol Speciation	30
Annexe 4 - Caractéristiques physico-chimiques de certaines molécules	33
Annexe 5 - Rapports d'analyse	36

I. Etude bibliographique des phytosanitaires

I.1. Les pesticides

I.1.a. Définition

Un pesticide est un terme générique utilisé pour désigner toutes les substances ou produits chimiques capables de contrôler, d'attirer, de repousser ou de détruire des organismes vivants (microorganismes, animaux ou végétaux) considérés comme nuisibles ou de s'opposer à leur développement.

Très hétérogènes d'un point de vue chimique, les pesticides se répartissent en un grand nombre de familles chimiques. Très utilisés pour la protection des végétaux, (agriculture, jardins, espaces verts, plantes d'intérieur) ils servent également pour le traitement des routes, des voiries, des voies ferroviaires, des boiseries, des denrées, et des animaux domestiques.

La formulation des pesticides associe la substance active, substance ou micro-organisme qui détruit ou empêche l'ennemi de s'installer, à un certain nombre de formulants (mouillants, solvants, anti-mousses...) qui constituent la phase inerte et qui rendent le produit utilisable par l'agriculteur.

I.1.b. Classification des pesticides

Selon la nature de l'espèce nuisible que l'on veut contrôler, les phytosanitaires sont classés selon plusieurs groupes : les herbicides, les insecticides, les fongicides, les moluscides (contre les limaces), les nématicides (contre les nématodes), les rotenticides (contre les taupes et les rongeurs) et les corvicides (pour lutter contre les oiseaux nuisibles).

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

Les **herbicides** permettent d'éliminer les mauvaises herbes ou les plantes adventices des cultures. On distingue les herbicides systémiques et les herbicides de contact.

Les **insecticides** sont des substances actives destinées à protéger les cultures et le bétail contre les insectes. On distingue les insecticides de contact, d'ingestion ou d'inhalation. C'est le groupe de pesticides qui représente le plus de risques pour l'homme.

Les **fongicides** sont des substances actives qui servent à lutter contre les maladies des plantes provoquées par les champignons, des bactéries, des virus ou des mycoplasmes. Les cultures qui consomment les plus de fongicides sont les céréales et les vignes pour combattre le mildiou et les oïdiums.

I.1.c. Exemples de molécules pesticides

Les molécules pesticides les plus utilisées appartiennent aux familles chimiques des triazines, carbamates, urées, organophosphates et organochlorés.

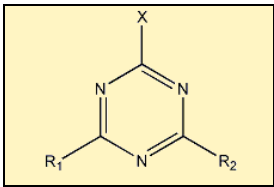
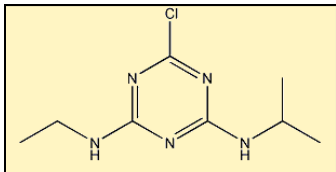
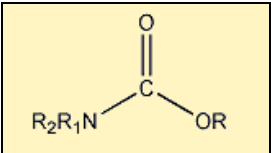
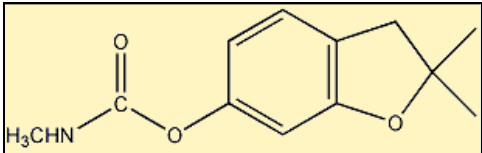
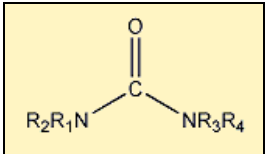
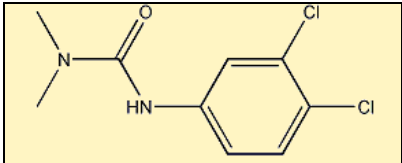
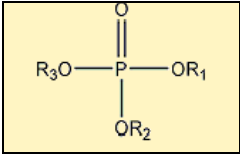
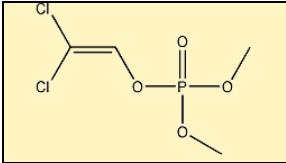
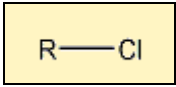
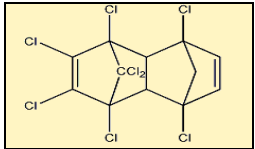
Famille chimique	Exemples
 <p>triazines</p>	 <p>Atrazine (herbicide)</p>
 <p>Carbamates</p>	 <p>Carbofurane (insecticide)</p>
 <p>Urées</p>	 <p>Diuron (herbicide)</p>
 <p>Organophosphates</p>	 <p>Dichlorvos (insecticide)</p>
 <p>Organochlorés</p>	 <p>Aldrine (insecticide)</p>

Tableau 1 : Exemple de molécules pesticides

I.2. Effet des pesticides sur la santé et sur l'environnement

Quelques définitions épidémiologiques seront données afin de s'intéresser aux relations entre pesticides et cancers, pesticides et trouble de la reproduction, pesticides et pathologies neurologiques. Une étude du lien entre pesticides et santé a été notamment réalisée par le Docteur Isabelle Tronc (Effets chroniques des pesticides sur la santé, Etat actuel des connaissances, Observatoire Régional de la Santé Bretagne, janvier 2001).

I.2.a. Définitions épidémiologiques

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

Les études peuvent consister en un suivi de la population sur une longue période en recherchant les évènements survenus.

I.2.b. Effets dans les populations professionnellement exposées

Les agriculteurs sont fortement exposés aux pesticides et permettent l'observation de certains effets. Cette exposition (essentiellement par voie cutanée ou par inhalation) est le plus souvent saisonnière ce qui correspond à une succession de journées d'utilisation de produits différents. Les principaux effets observés sont les suivants :

- Les brûlures chimiques au niveau des yeux
- Les lésions cutanées
- Les effets neurologiques
- Les troubles hépatiques.

Les produits les plus souvent incriminés sont par ordre décroissant : les insecticides, les fongicides et les herbicides.

I.2.c. Effets chroniques

Pesticides et cancers

Différentes études auprès des enfants dont les parents sont professionnellement exposés montrent que la survenue de tumeurs cérébrales chez l'enfant peut être associée à l'exposition professionnelle des parents.

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

En ce qui concerne la population en général, les cancers de l'enfant sembleraient associés à l'utilisation de pesticides à domicile (notamment pour les tumeurs cérébrales).

Cependant, les études doivent être approfondies pour lever toute méconnaissance sur ce qui lie pesticides et cancer.

Pesticides et troubles de la reproduction

Plusieurs phénomènes peuvent être révélés : infertilité masculine et féminine, mort fœtale, prématurité, hypotrophie, retard de croissance intra-utérin, et malformations congénitales.

Les mécanismes d'action varient selon les produits utilisés : les pesticides peuvent interférer avec les hormones, les facteurs de croissance ou les neurotransmetteurs. De ce fait, le lien entre exposition aux pesticides et malformations congénitales est envisagé.

Une exposition avant la conception entraînerait des avortements spontanés et des malformations congénitales dues à la mutation des cellules germinales. Si l'exposition a lieu après la conception, l'exposition de la mère, la plus importante, entraînerait des avortements spontanés et une malformation de l'embryon. Une exposition paternelle provoquerait aussi une contamination indirecte du fœtus.

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

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

Pesticides et pathologies neurologiques

L'étude des manifestations neurologiques en lien avec l'utilisation des pesticides est moins documentée, cependant l'hypothèse d'une action neurotoxique peut être envisagée. En effet, la survenue de la maladie de Parkinson peut être mise en lien avec l'utilisation des phytosanitaires.

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

I.2.d. Ecotoxicité

La toxicité pour les espèces environnementales passe souvent au second plan par rapport à la toxicité humaine. L'impact sur la microflore et la microfaune du sol n'est étudié que pour les nouvelles molécules actives conformément à la directive européenne 91/914.

L'utilisation accumulée de pesticides engendre une dégradation lente et progressive de la biodiversité des sols agricoles. En effet, les produits phytosanitaires parviennent jusqu'au sols et touchent bactéries, champignons, algues, vers de terre et insectes ce qui peut avoir un effet nocif sur la fertilité du sol. Ces espèces sont atteintes par les pesticides via l'eau polluée qui imbibe le sol.

Les phytosanitaires et plus particulièrement les insecticides sont à l'origine de la diminution des effectifs de certains invertébrés non ciblés.

Pour ce qui est des oiseaux, de nombreux cas mortels ont été recensés (ingestion directe de granulés ou d'insectes ayant ingéré des produits toxiques). Les mammifères peuvent aussi être touchés par la nourriture contaminée lors d'une exposition à certains produits.

I.3. Mécanisme de contamination de l'atmosphère par des pesticides et phénomène de transport

I.3.a. Les flux dans l'environnement

L'utilisation actuelle des pesticides entraîne leur dispersion à partir des traitements. Dès l'épandage, une dérive est possible vers l'atmosphère. Cette dérive est influencée par les conditions météorologiques (vent...) et les modes d'application.

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

- L'atmosphère
- Les eaux souterraines et superficielles
- Le sol et le sous-sol.

Différents processus transforment les produits dans chaque compartiment (photolyse, dégradation biologique...). Les échanges entre les différents milieux sont gouvernés par des constantes physiques (Koc, K...). Ces constantes sont présentées en annexe 2.

I.3.b. Mode de contamination de l'atmosphère

La contamination de l'atmosphère par les pesticides s'effectue de trois manières différentes :

- Tout d'abord par dérive au moment de l'application
- Par volatilisation de post-application à partir des sols traités
- Par érosion éolienne sous forme adsorbée sur les poussières de sols traités.

La dérive est la fraction de la pulvérisation qui n'atteint pas le sol ou la culture et qui est mise en suspension par le vent ou les courants d'air.

La volatilisation à partir des sols ou de la végétation traitée et de l'eau a également été reconnue comme source de contamination. Chaque molécule possède une plus ou moins grande capacité à se volatiliser, définie par sa constante de Henry.

La volatilisation de post-application semble être plus importante que la dérive qui a lieu lors des applications.

Les principaux facteurs qui influencent la volatilisation sont les suivants :

– **Nature du pesticide :**

La structure moléculaire du pesticide détermine ses propriétés physico-chimiques, telles que sa pression de vapeur, sa solubilité ou sa stabilité chimique. Le taux de volatilisation d'un pesticide dépend tout d'abord de sa pression de vapeur (plus la pression de vapeur de la substance est élevée, plus elle s'évapore rapidement). Cette dernière tend à augmenter avec la température et à diminuer lors de l'absorption du pesticide à la surface du sol.

La forme du produit sous laquelle la substance active est appliquée a également un impact sur les émissions (poussières, granulés, liquide...).

– **Les conditions météorologiques**

La volatilisation des pesticides dépend de la température ambiante, dont l'augmentation peut selon les cas diminuer ou augmenter la part de substance volatilisée, en fonction de son influence sur divers facteurs tels que la diffusion du pesticide vers la surface du sol, ou les mouvements de l'eau dans le sol. Dans la majeure partie des cas, une augmentation de la température engendre une augmentation de la volatilisation, car la pression de vapeur du pesticide augmente. Mais si la température augmente suffisamment pour assécher le sol, les transports des pesticides par l'eau vers la surface du sol seront stoppés, et la volatilisation réduite.

Le vent a également une influence majeure sur la volatilisation : plus le vent est fort et plus la volatilisation sera favorisée.

– **Les caractéristiques du sol**

Un sol riche en matière organique ou en argile aura tendance à réduire le taux de volatilisation des pesticides, en raison des capacités d'adsorption de ce type de sol. L'humidité du sol est également importante, puisqu'un sol humide aura tendance, par évaporation de l'eau, à entraîner des pesticides vers la surface, et à en augmenter la volatilisation.

Une fois dans l'atmosphère, les pesticides peuvent être précipités vers le sol soit sous forme humide (dans la pluie et la neige), soit sous forme sèche (particules) ou être dégradés. Les voies de contamination et de transformation des phytosanitaires dans l'atmosphère sont résumées dans la figure ci-dessous.

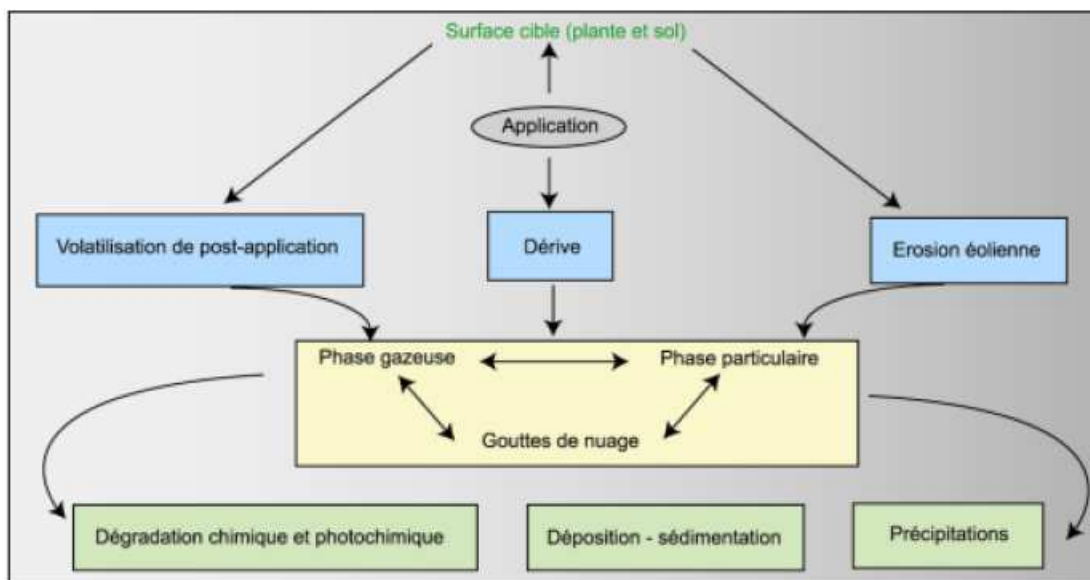


Figure 1 : Voies d'entrée et de sortie des pesticides dans l'atmosphère (Source : Atmo Poitou-Charentes)

I.3.c. Le mode d'épandage



(Source : Atmo Poitou-Charentes)

Les pertes à l'épandage sont à l'heure actuelle mal documentées.

Les pesticides peuvent être appliqués de plusieurs façons. Ils sont principalement épandus par voie terrestre (tracteur, pulvérisateur à dos...). Il s'agit le plus souvent d'une pulvérisation liquide sur les plantes et le sol, mais certains pesticides s'incorporent directement dans le sol, sous forme de liquide ou de granulés ou sont présents directement dans les semences. Ils peuvent également

être épandus par voie aérienne (par hélicoptère, avion ou ULM). En France, 250 000 hectares sont ainsi traités chaque année (principalement des champs de maïs, vignes, rizières, bananeraies et forêts) mais ce mode d'épandage est le plus susceptible de polluer l'air car la dérive lors de l'application est plus importante par rapport aux autres méthodes. En effet, les traitements par avion n'atteignent qu'à 50% la cible.

L'amélioration des conditions d'application des pesticides permet de réduire les pertes lors de l'épandage. En effet, les caractéristiques des buses d'application influent directement sur la taille des gouttelettes créées : plus elles sont petites, plus elles restent longtemps en suspension dans l'air et plus le risque de dérive est grand. L'abaissement de la rampe de pulvérisation réduit la hauteur de chute des gouttelettes et peut atténuer la dérive. Un bon réglage et le choix de la technique d'épandage peuvent donc limiter la dispersion lors de l'application. Des études menées en grande culture et en viticulture ont montré qu'avec une optimisation des réglages et un respect des conditions d'utilisation, la dose homologuée pourrait être réduite de 15 à 30% sans perte d'efficacité.

I.3.d. Présence dans l'air

L'émission et la diffusion des pesticides dans l'atmosphère aboutissent à des concentrations de l'ordre de plusieurs nanogrammes par mètre cube. Ce constat apparaît autant en milieu rural qu'en milieu urbain. Cependant, les désherbants sont plus spécifiques à la ville pour le traitement des routes, des voiries, des voies ferroviaires... . En milieu rural, les pesticides spécifiques à l'agriculture sont utilisés. Les teneurs sont donc généralement plus élevées en milieu rural du fait que les surfaces traitées sont plus importantes qu'en ville. Mais les molécules étant volatiles, elles peuvent être transportées jusqu'en milieu urbain et ainsi on peut détecter des pesticides utilisés en agriculture dans ce milieu.

Par ailleurs, il existe une évolution temporelle du nombre de pesticides dans l'air ambiant en lien avec le calendrier des usages. Le taux de pesticides dans l'air est plus élevé au printemps lors des périodes d'épandage important qui débutent approximativement au mois d'avril. Puisque la présence de pesticides dans l'air est plus importante durant l'épandage, il est donc judicieux d'effectuer les prélèvements pendant cette période.

En se basant sur une étude faite à Oysonville dans la région Centre, nous pouvons observer les effets directs des épandages. Le graphique ci-après permet d'illustrer l'évolution des concentrations de produits phytosanitaires dans l'air par rapport à la période d'utilisation.

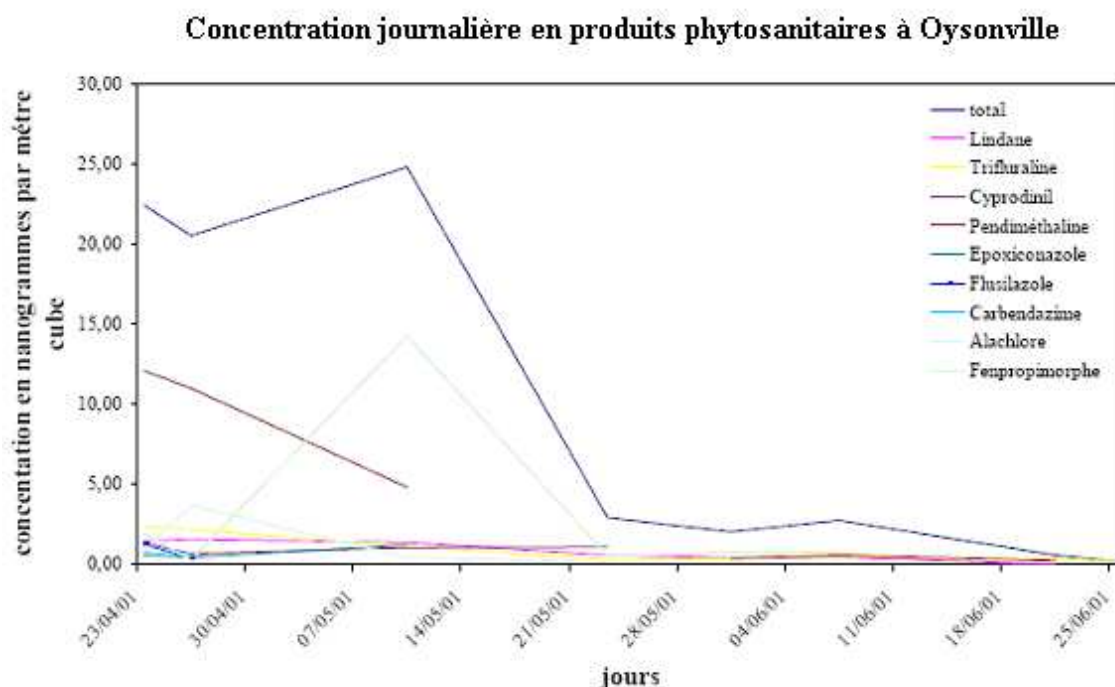


Figure 2 : Evolution des concentrations en produits phytosanitaires à Oysonville (Source : Lig'air)

De façon générale, nous pouvons observer une augmentation de la concentration des pesticides de fin avril à mi-mai, ce qui correspond à la période d'épandage. Les prélèvements seront effectués dans cette période, plus précisément du 20 avril au 11 mai.

La teneur en pesticides dans l'atmosphère à partir de mi-mai est moins importante. Elle semble indiquer la fin des périodes d'épandage.

I.4. Réglementation des pesticides dans l'air ambiant

Il n'existe pas de réglementation aux niveaux national et européen portant sur la présence de pesticides dans l'air, contrairement à d'autres polluants. Ainsi, les mesures sont parcellaires et se limitent aux initiatives locales. Les mesures de pesticides dans l'air sont limitées en Europe en dehors du territoire français.

Par ailleurs, au sein de l'Union Européenne, l'objectif de la réglementation des pesticides consiste à sécuriser les denrées alimentaires produites à partir des végétaux et garantir la santé et la qualité des cultures dans tous les états membres de l'Union Européenne. Elle fixe des normes permettant d'assurer la surveillance et le contrôle des pesticides et elle met en œuvre des mesures de prévention afin de se prémunir contre la propagation de produits nuisibles pour les végétaux.

I.4.a. Homologation, distribution et utilisation

Dans le cadre d'un travail démarré en 1992, la Commission Européenne a lancé une opération de révision de toutes substances actives entrant dans la composition des produits phytosanitaires au sein de l'Union Européenne. (Directive 91/414/CE concernant la mise sur le marché des produits). Ainsi, il doit être démontré qu'une substance peut être utilisée en toute sécurité en ce qui concerne la santé de l'homme, l'environnement, l'écotoxicologie, et les résidus présents dans la chaîne alimentaire. Pour assurer leur protection, une réglementation sur la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances et des préparations dangereuses est mise en place. Deux catégories d'informations doivent figurer sur l'étiquetage du produit :

- Une information relative aux conditions d'emploi : elle reprend les usages autorisés, la dose homologuée, la période de traitement et les délais d'attente avant récolte.
- Une information relative à la toxicité et à l'écotoxicité du produit : les symboles de risque et les conseils de prudence.

I.4.b. Méthode d'analyse

En l'absence de système permettant de mesurer directement les concentrations en pesticides, il faut avoir recours à une étape de piégeage lors de laquelle les composés sont retenus sur un support solide par adsorption. Les pesticides sont ensuite extraits du support solide, puis analysés. La quantité capturée doit être suffisante pour être détectée par les techniques de chromatographie.

Par ailleurs, il existe une grande variété de molécules susceptibles d'être retenues sur le support de prélèvement. La technique d'extraction devra donc être aussi spécifique que possible et décrocher principalement les pesticides. L'analyse devra permettre d'identifier avec certitude les composés. C'est pourquoi on fait souvent appel à la chromatographie couplée à la spectrométrie de masse.

Cependant les méthodes développées permettent l'identification de quelques molécules seulement, en effet il n'est pas envisageable de pouvoir identifier et quantifier l'ensemble des pesticides du marché en une seule méthode.

En France, ces méthodes sont actuellement en voie de normalisation AFNOR (projet NF X 43-058 pour les prélèvements et NF X 43-059 pour les analyses).

II. Pesticides en Limousin : vers une mise en œuvre des mesures dans l'air

II.1. Activités agricoles en Limousin

Les différentes activités agricoles s'accompagnent de l'emploi de produits phytosanitaires permettant la valorisation des rendements. Chaque type de culture est accompagné de l'utilisation de pesticides spécifiques. C'est pourquoi il est nécessaire de s'intéresser à l'agriculture en Limousin afin de cibler quels types de produits sanitaires sont susceptibles d'être utilisés. De plus, le secteur dans lequel les prélèvements seront effectués sera choisi en fonction de l'activité agricole.

II.1.a. Description géographique

Limousin

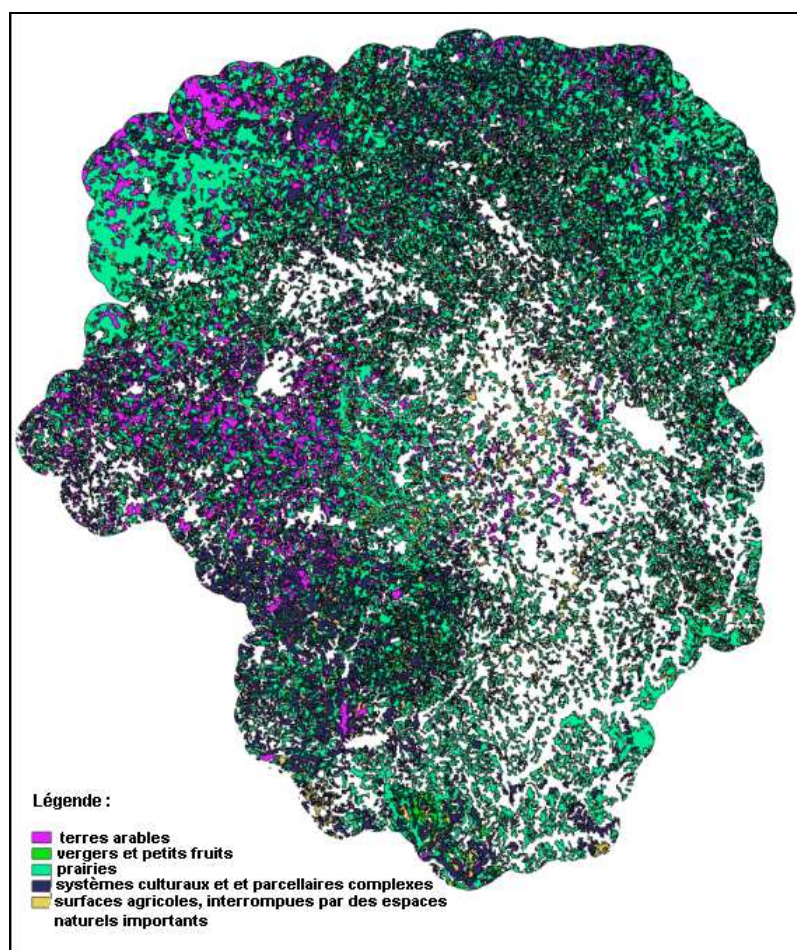


Figure 3 : Répartition des cultures en Limousin

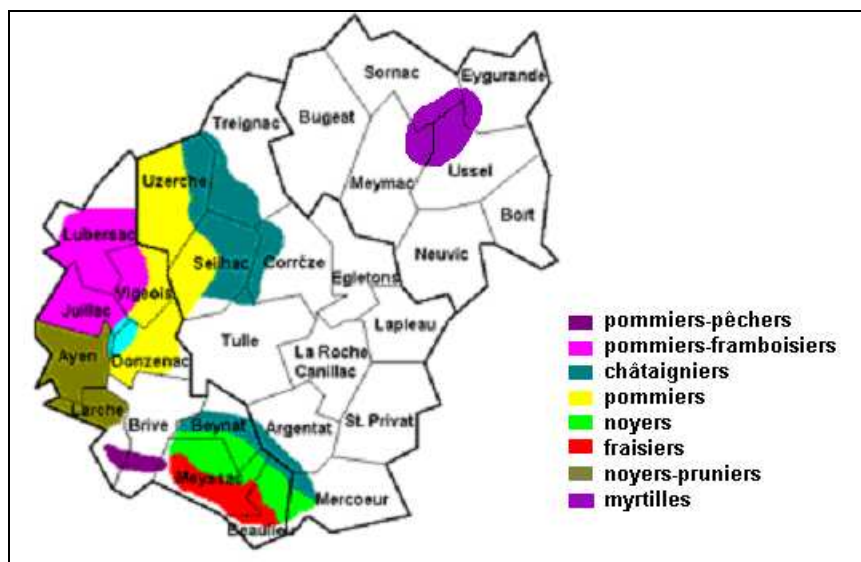
Corrèze

Figure 4 : Répartition des productions en Corrèze (Source : Corrèze expansion)

La production fruitière se situe principalement en pays de Brive La Gaillarde et occupe environ 3 200 hectares soit 0,5% de la SAU totale du département. La production de la pomme golden est la culture prédominante.

La production de noix est située sur le bassin de Brive La Gaillarde et la surface actuelle du verger est d'environ 910 hectares.

Concernant la production de châtaignes, on estime aujourd'hui la surface du verger à 250 hectares environ.

Par ailleurs, la production de céréales est d'une surface totale de 12 420 hectares.

Enfin, la production légumière et la viticulture sont également présentes sur le département.

II.1.b. Description quantitative des productions végétales

Les céréales et les oléo-protéagineux

	Corrèze	Creuse	Haute-Vienne	Limousin	France	Pourcentage Limousin / France (%)
Céréales	11 450	30 950	30 130	72 530	9 089 472	0,79
Oléagineux	85	2 425	1 962	4 472	2 188 836	0,20
Protéagineux	28	270	225	523	221 269	0,24

Tableau 2 : Surface des céréales et oléo-protéagineux en Limousin et en France (en ha)

Les pommes de terre

	Corrèze	Creuse	Haute-Vienne	Limousin	France	Pourcentage Limousin /France (%)
Ensemble des pommes de terre	70	5	230	305	158 078	0,19

Tableau 3 : Surface des pommes de terre en Limousin et en France (en ha)

Les fourrages

	Corrèze	Creuse	Haute-Vienne	Limousin	France	Pourcentage Limousin /France (%)
Choux, racines et tubercules fourragers	81	95	425	601	39 585	1,5
Fourrages annuels	3 450	9 150	14 300	26 900	1 581 406	1,7
Prairies artificielles	450	800	400	1 650	366 483	0,45
Prairies temporaires	43 000	47 000	79 500	169 500	2 778 695	6,1
Surface toujours en herbe (STH)	172 800	237 000	175 800	585 600	9 949 910	5,9

Tableau 4 : Surface des fourrages en Limousin et en France (en ha)

Les fruits

	Corrèze	Creuse	Haute-Vienne	Limousin	France	Pourcentage Limousin /France (%)
Pommes	1 755	75	567	2 397	43 663	5,5
Fruits à coque	750	49	165	964	28 381	3,4
Baies	158	5	16	179	7869	2,3

Tableau 5 : Surface des fruits en Limousin et en France (en ha)

Récapitulatif

Une importante partie de l'espace régional est destinée aux activités agricoles. La répartition des différentes cultures montre une prédominance au niveau des cultures céréalières.

L'histogramme ci-dessous permet de comparer les principales productions végétales entre chaque département :

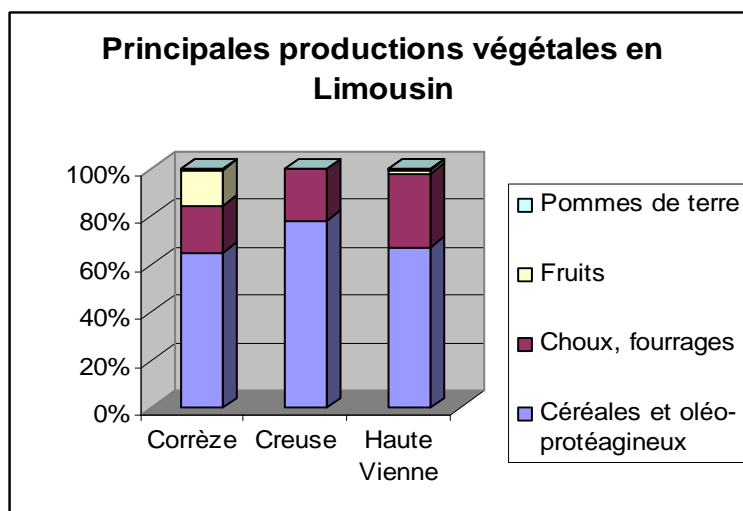


Figure 5 : Comparaison des principales productions végétales entre chaque département

Nous pouvons constater que la production végétale présente en Corrèze est plus diversifiée que dans les deux autres départements. Ainsi, il semble judicieux d'effectuer les mesures de pesticides en Corrèze afin que la probabilité de détecter un grand nombre de molécules soit plus élevée.

II.2. Sélection des pesticides à rechercher

II.2.a. Critères de choix

Dans cette phase exploratoire, une recherche de soixante molécules a été réalisée en s'appuyant sur différents critères de choix :

- sélection de l'ensemble des molécules du socle national (en rouge dans le tableau 6),
- sélection des molécules détectées dans les eaux (test Auvézère) sur la Corrèze,
- sélection ciblée sur les produits utilisés pour les cultures présentes en Corrèze, plus particulièrement aux alentours de Brive La Gaillarde, qui sont principalement l'arboriculture et quelques produits présents dans les herbicides utilisés au printemps,
- sélection de certains pesticides dont la Dose Journalière Admissible, représentant la toxicité chronique, est inférieure à 0,01 mg/kg/jour,
- sélection de certaines substances pour leurs caractéristiques physico-chimiques (pression de vapeur, constante de Henry, solubilité), leur capacité à se retrouver dans les précipitations en se basant sur leur degré de volatilité (constante de Henry) et leur aptitude à se retrouver dans les précipitations (en bleu dans le tableau 6 avec un descriptif de leurs caractéristiques physico-chimiques en annexe 4).

II.2.b. Liste des pesticides à rechercher

Substances actives	Formule	Type de culture	Action	Détection dans les eaux	DJA mg/kg/jour
acetochlore	$C_{14}H_{20}ClNO_2$	Cultures légumières	H	oui	0,02
Aclonifen	$C_{12}H_9ClN_2O_3$	Cultures légumières	H	non	0,02
alachlore	$C_{14}H_{20}ClNO_2$	Cultures légumières	H	non	0,005
Atrazine	$C_8H_{14}ClN_5$	Cultures légumières	H	oui	0,0005
Captane	$C_9H_8Cl_3NO_2S$	Fruits	F	non	0,01
chlorothalonil	$C_8Cl_4N_2$	Cultures légumières, vignes	F	non	0,01
Chlorpyriphos ethyl	$C_9H_{11}Cl_3NO_3P$ S	Fruits	I	non	0,001
cymoxanil	$C_7H_{10}N_4O_3$	Cultures légumières	F	non	0,05
Cyprodinil	$C_{14}H_{15}N_3$	Blé, orges	F	non	0,03
dichlobenil	$C_7H_3Cl_2N$	Particuliers (allées,	H	non	0,025

		parcs...)			
Dimethenamide	C ₁₂ H ₁₈ ClNO ₂ S	maïs	H	non	0,02
Dimethomorphe	C ₂₁ H ₂₂ ClNO ₄	Arboriculture , cultures	H	non	-
Diphenylamine	C ₁₂ H ₁₁ N		H	non	
Endosulfan	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	Fruits	I	non	0,006
Epoxiconazole	C ₁₇ H ₁₃ ClFN ₃ O	Blé, orges	F	non	0,01
Ethoprophos	-	Fruits, légumes	I	non	0,0003
Fenhexamide	C ₁₄ H ₁₇ Cl ₂ NO ₂	Fruits	F	non	-
Fenoxycarbe	C ₁₇ H ₁₉ NO ₄	Fruits	I	non	-
Fenpropidine	C ₁₉ H ₃₁ N	Blé, orges, betteraves	F	non	0,005
Fenpropimorphe	C ₂₀ H ₃₃ NO	Blé, orges	F	non	0,003
Flurochloridone	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₂ F ₃ NO		H	non	0.02
Folpel		viticulture	F	non	-
Kresoxim-methyl	C ₁₈ H ₁₉ NO ₄		F	non	0.4
<u>Lindane G HCH</u>	C ₆ H ₆ Cl ₆	Grandes cultures	I	oui	0,001
Metazachlore	C ₁₄ H ₁₆ ClN ₃ O	colza	H	non	0,05
<u>Metolachlore</u>	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	Maïs, tournesol	H	non	0,03
oxadiazon	C ₁₅ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O ₃		H	non	0.0036
Parathion methyl	C ₈ H ₁₀ NO ₅ PS	viticulture	I	non	0,003
pendimethaline	C ₁₃ H ₁₉ N ₃ O ₄	vignes	H	non	0,05
procymidone	C ₁₃ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	arboriculture	F	non	0.025
propachlore	C ₁₁ H ₁₄ ClNO	Cultures maraîchères	H	non	-
prosulfocarbe	C ₁₄ H ₂₁ NOS	Cultures légumières	H	non	0.005
pyrimethanil	C ₁₂ H ₁₃ N ₃	vigne	F	oui	-
pyrimicarbe	C ₁₁ H ₁₈ N ₄ O ₂	Fruits	I	oui	0.035
tebuconazole	C ₁₆ H ₂₂ ClN ₃ O		F	non	0,03
<u>Tebutame</u>	C ₁₅ H ₂₃ NO	Colza	H	non	0,15
terbuthylazine	C ₉ H ₁₆ ClN ₅	viticulture	H	non	0,0022
tolyfluanide	-	Vergers, vignes	F	non	-
trifloxystrobine	-	-	F	non	-
trifluraline	C ₁₃ H ₁₆ F ₃ N ₃ O ₄	-	H	non	0,015
vinchlozoline	-	colza	F	non	
2,4 D	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃	Céréales, fruits	H	oui	0,01
Atrazine desethyl	-	-	H	oui	-
Atrazine desisopropyl	-	-	H	oui	-
bifenthrine	C ₂₃ H ₂₂ ClF ₃ O ₂	arboriculture	I	non	0,02
bupirimate	C ₁₃ H ₂₄ N ₄ O ₃ S	arboriculture	F	non	0,05

carbaryl	C ₁₂ H ₁₁ NO ₂	-	I	oui	0,003
clopyralid	C ₆ H ₃ Cl ₂ NO ₂	Particuliers (désherbant)	H	oui	0,05
diflufenicanil	C ₁₉ H ₁₁ F ₅ N ₂ O ₂	Arboriculture , orges, blé	H	oui	-
<u>Diuron</u>	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	arboriculture	H	oui	0.0015
flusilazole	C ₁₆ H ₁₅ F ₂ N ₃ Si	Arboriculture , viticulture	F	non	0,001≤DJA <0,01
hexaconazole	C ₁₄ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O	arboriculture	F	non	0,005
Lambda-cyhalothrine	C ₂₃ H ₁₉ ClF ₃ NO ₃	arboriculture	I	non	0,005
MCPA	-	-	H	oui	0,05
Methyl parathion	C ₈ H ₁₀ NO ₅ PS	arboriculture	I	non	0,003
Norflurazon	C ₁₂ H ₉ ClF ₃ N ₃ O	Arboriculture , vigne	H	non	0,04
oxadiazon	C ₁₅ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O ₃	Particuliers (désherbant)	H	non	0,005
propyzamide	C ₁₂ H ₁₁ Cl ₂ NO	Particuliers (désherbant)	H	non	0.085
simazine	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	Arboriculture , vigne	H	non	0,001
triclopyr	-	Particuliers (désherbant)	H	oui	0.005

Tableau 6 : liste des pesticides à rechercher dans les prélèvements

H : Herbicide, I : Insecticide, F : Fongicide

Légende :

- **Molécules du socle national**
- **Molécules dont les caractères physico-chimiques sont décrits en annexe**
- Molécules interdites.

II.3. Méthodologie de prélèvement et d'analyse des pesticides dans l'air

D'un point de vu technique, une mesure de pesticides se décompose en plusieurs phases : le conditionnement préalable du matériel servant aux prélèvements, le prélèvement proprement dit, ainsi que le stockage et le transport des échantillons. Les échantillons sont ensuite envoyés pour analyse au laboratoire agréé.



Figure 6 : Parcours d'un échantillon de sa préparation à son analyse

II.3.a. Le prélèvement

Les supports de prélèvement (mousse en polyuréthane et filtre en quartz) sont soumis à un conditionnement.

L'air est aspiré à travers une cartouche contenant le filtre en fibre de quartz retenant la phase particulaire et la mousse en polyuréthane (PUF) piégeant la phase gazeuse. Le débit est de 1 m³/h pour une durée de prélèvement de sept jours ce qui correspond à 168 heures, ainsi le volume prélevé est de 168 m³.

Le dispositif permettant le prélèvement est un Partisol Spéciation (préleveur séquentiel de particules en suspension). Ce préleveur est équipé d'un tête de prélèvement PM10, (particules de diamètre inférieur à 10 µm).



Figure 7 : Disposition des cartouches dans le Partisol



Figure 8 : Partisol spéciation

Cet appareil est détaillé en annexe 3

Cette étude s'est déroulée sur le site de Brive La Gaillarde en trois séries de prélèvement d'une durée de sept jours, du 20 avril au 11 mai.

II.3.b. Transport et stockage

Les échantillons, après prélèvement, placés à l'abri de la lumière sont maintenu au froid dans une glacière garantissant une température d'environ 4°C pour le transport, puis stockés dans un réfrigérateur. L'intérêt de la chaîne du froid est d'éviter la dégradation de l'échantillon jusqu'au laboratoire d'analyses.

II.3.c. Protocole analytique

Le protocole d'analyse des pesticides effectué au laboratoire est le suivant :

- extraction solide-liquide à l'ASE (Accelerated Solvent Extraction). Le solvant utilisé est le dichlorométhane. Cette technique demande peu de temps et peu de solvant,
- filtration avec une seringue de 0,45 microns
- séparation de l'extrait en deux (un pour GC/MS¹ et un pour LC/MS/MS²).
- évaporation du solvant (concentration),
- analyse par GC/MS et LC/MS/MS.

Le schéma ci-après résume le principe de mesure des pesticides dans l'air ambiant.

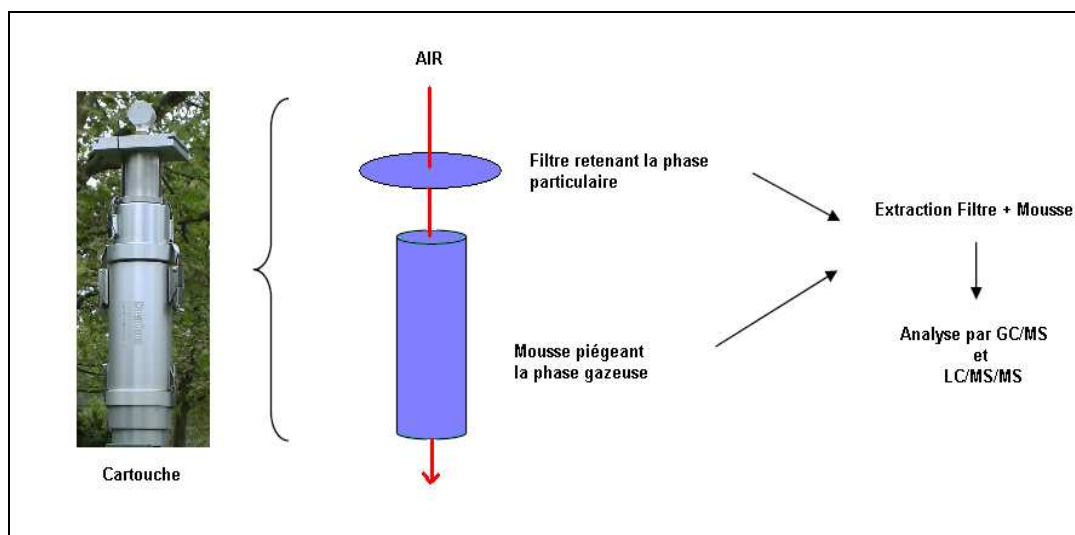


Figure 9 : Principe de mesure des pesticides dans l'air ambiant

¹ Chromatographie Gazeuse avec Spectromètre de Masse.

² Chromatographie liquide avec deux passages au Spectromètre Masse.

III. Résultats, interprétation et perspectives

III.1. Résultats de mesure

Les rapports d'analyse effectués par le laboratoire sont présents en annexe 5. Seulement quatre molécules, faisant partie du socle national, ont été détectées lors de cette campagne de prélèvement : le chlorothalonil, le G HCH (lindane), le metolachlore et la pendimethaline. Il s'agit de molécules dont la constante de Henry est supérieure à $1.10^{-5} \text{ Pa.m}^3.\text{mole}^{-1}$, c'est-à-dire considérées comme volatiles ($2,50.10^{-2}$ pour le chlorothalonil, 0,98 pour le lindane, $2,4.10^{-3}$ pour le metolachlore et 2,73 pour la pendimethaline). Le tableau et l'histogramme ci-dessous présentent les concentrations des pesticides retrouvés :

	Du 20/04 au 27/04	Du 27/04 au 4/05	Du 4/05 au 11/05
Concentration en chlorothalonil en ng / m³	1.16	2.65	2.51
Concentration en G HCH en ng / m³	0.38	0.39	0.43
Concentration en Metolachlore en ng / m³	-	-	0.17
Concentration en pendimethaline en ng / m³	-	-	0.17

Tableau 7 : Concentration des pesticides retrouvés dans l'air à Brive La Gaillarde du 20 avril au 11 mai 2009

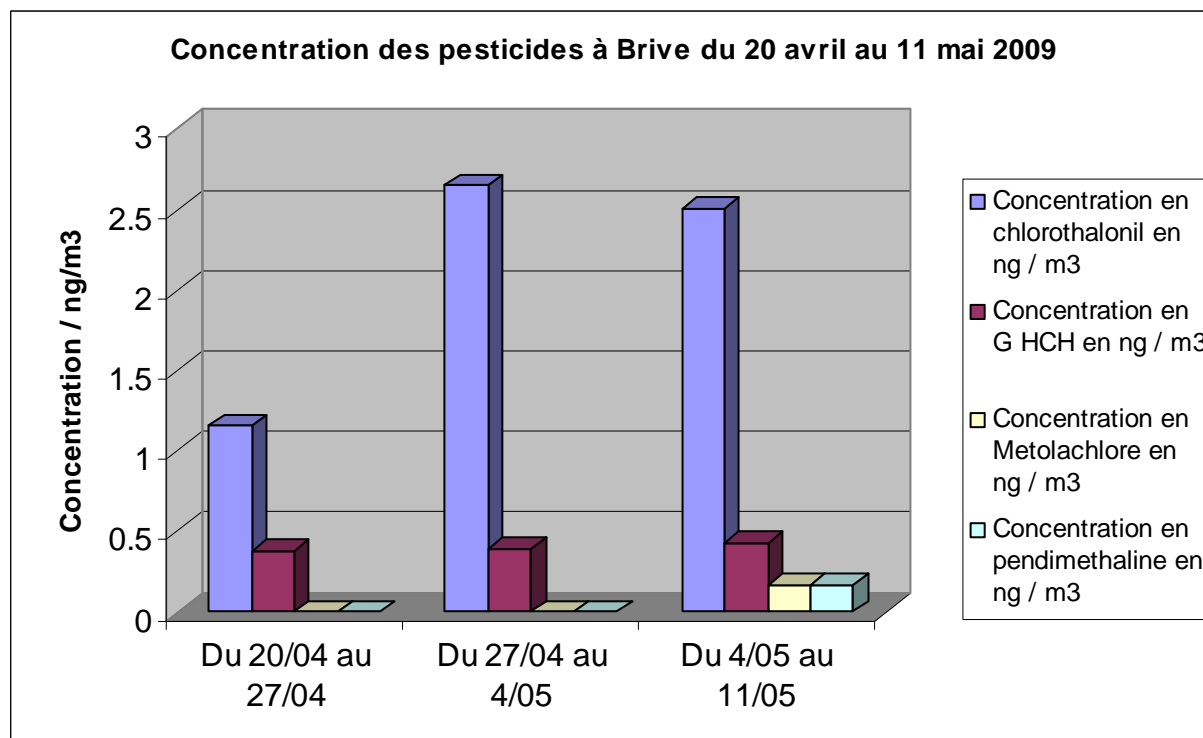


Figure 10 : Représentation des concentrations des pesticides retrouvés dans l'air à Brive La Gaillarde du 20 avril au 11 mai 2009

Le pesticide qui enregistre les concentrations les plus importantes est le chlorothalonil, fongicide utilisé sur le blé mais aussi pour des activités non agricoles, ce qui peut expliquer le fait qu'il soit détecté en milieu urbain. Nous pouvons constater une nette augmentation entre les deux premières analyses.

Cette molécule fait partie des 47 substances classées les plus dangereuses pour l'homme et l'environnement par le Ministère du développement durable (MEEDDM). Le plan de réduction des risques, inscrit dans le cadre du plan national santé environnement, prévoit de réduire de 50 % sa vente d'ici à la fin de l'année 2009.

Nous distinguons également la présence du lindane (insecticide) dans l'air. Cette concentration varie peu tout au long de la campagne de mesure. Ce produit n'est théoriquement plus utilisé en raison de son interdiction. Il faut noter que ce pesticide est considéré persistant (sa demi-vie dans le sol est de deux ans) et, par conséquent, soumis aux phénomènes de transport à grande distance. Au printemps, les températures sont favorables à la volatilisation, les concentrations de lindane dans l'air sont donc vraisemblablement issues de sa volatilisation.

Par ailleurs, la troisième semaine de prélèvement, le metolachlore et la pendimethaline (herbicides) sont détectés. Or, le metolachlore est interdit depuis 2003. Mais cette molécule a été remplacée depuis son interdiction par du S-metolachlore, mélange contenant en proportion supérieure à 80% l'isomère le plus

actif du metolachlore. L'analyse ne permet pas de différencier le metolachlore du S-metolachlore, il est donc possible que les résultats présentés sous le terme metolachlore comprennent les concentrations mesurées en S-metolachlore.

Quant à la pendimethaline qui est une molécule très volatile, elle peut provenir d'épandage, pouvant débiter à cette période, ou de l'utilisation par des particuliers.

En ce qui concerne les autres molécules recherchées, leur concentration est inférieure aux limites de quantification ou de détection, ce qui ne signifie pas qu'elles ne sont pas présentes dans l'air en quantité très faible.

Les pesticides mesurés proviennent donc soit de traitements agricoles environnants, soit de l'utilisation par des particuliers. Dans le cas d'un usage agricole, un transfert de pesticides en provenance des zones traitées vers la ville serait donc mis en valeur.

III.2. Etude comparative

Dans cette partie seront exposés et confrontés les résultats d'une campagne de mesure menée en Poitou-Charentes, région de pratiques agricoles importantes (viticulture, culture céréalières,...) avec ceux de Brive La Gaillarde durant la même période de prélèvement.

➤ Campagne de mesures en zone urbaine, éloignée des cultures : exemple de Niort

Lors de cette campagne de mesure, les conditions sont proches de celles de Brive La Gaillarde : la zone est urbaine et éloignée des cultures, les techniques de prélèvement sont identiques.

Les résultats des mesures de pesticides à Niort sont présentés dans le tableau et l'histogramme suivants :

Prélèvements Niort	22 au 29/04	29/04 au 6/05	6 au 13/05
trifluraline	1.5	2.69	1.03
lindane	0.82	0.69	0.72
alachlore	1.12	1.75	2.29
endosulfan	0.31	0.19	0.29
pendimethaline	0.44	0.46	0.72
atrazine	0.15	0.32	0.28
chlorothalonil	0.12	-	0.24
métolachlore	0.4	0.46	0.34
fenpropimorphe	0.12	0.22	0.31

aclonifen	0.19	0.13	0.12
malathion	0.05	0.1	0.03
cyprodinil	0.2	0.09	0.06
chlorpyriphos éthyl	0.04	0.04	0.07
dichlorvos	-	0.57	-

Tableau 8 : Résultats des mesures de pesticides à Niort du 22 avril au 13 mai 2003 en ng/m³
(Source Atmo Poitou Charentes)

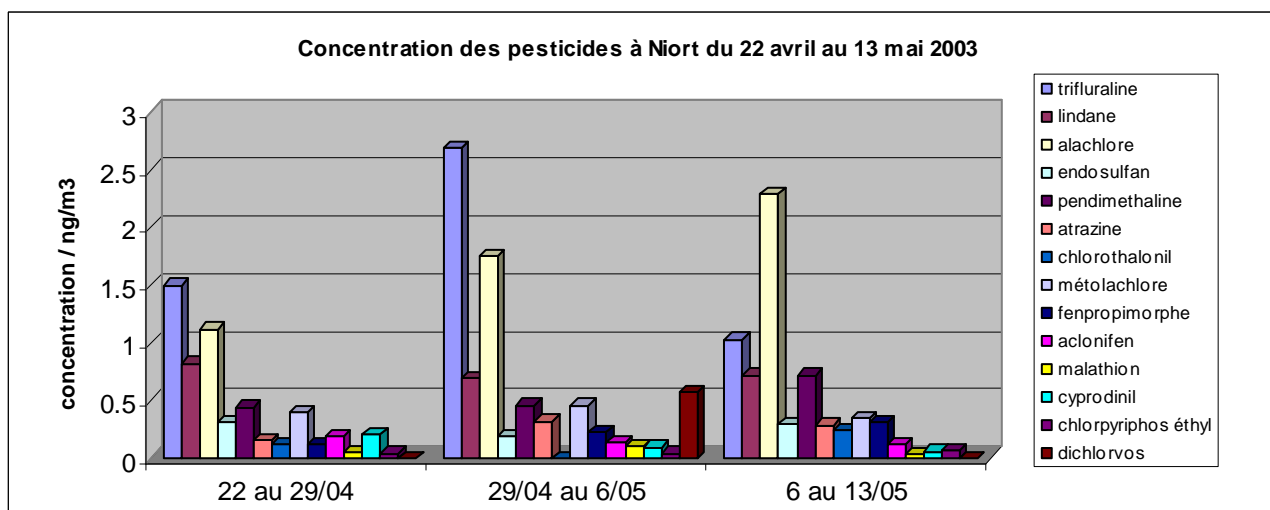


Figure 11 : Représentation de la concentration des pesticides retrouvés dans l'air à Niort du 22 avril au 13 mai 2003 (Source Atmo Poitou Charentes)

On retrouve dans l'air au centre ville de Niort une grande diversité de pesticides provenant pour la plupart des traitements agricoles environnants mais pouvant également provenir, pour certaines molécules, d'utilisations par les particuliers. Un transfert de pesticides des zones agricoles vers la ville peut donc être mis en évidence.

Les pesticides sont largement présents dans l'air dans une région où l'agriculture est très présente, même en zone urbaine où les cultures sont éloignées.

Cependant la concentration en chlorothalonil à Brive La Gaillarde est nettement supérieure : elle est en moyenne de 2,10 ng/m³ alors qu'à Niort elle est de 0,18 ng/m³. Quant aux autres molécules, elles ont une concentration plus élevée dans l'air à Niort.

Cette approche comparative n'est donnée qu'à titre informatif car différents paramètres comme la météorologie peuvent apporter des variations importantes dans les résultats d'analyse.

Conclusion

L'objectif de ce travail a été de mettre en place un dispositif de mesure de pesticides afin d'obtenir une première estimation des concentrations dans l'air ambiant par les produits phytosanitaires sur Brive La Gaillarde.

Durant la période de mesure, l'analyse en laboratoire a révélé quelques molécules supérieures au seuil de quantification. Ces molécules proviennent soit des traitements agricoles environnants, soit de leur utilisation par des particuliers. Dans le cas d'un usage agricole, le transfert des pesticides provenant des zones traitées est donc à mettre en évidence. Une surveillance à proximité des sources d'épandage aurait vraisemblablement montré des résultats plus marqués. Cette première évaluation en zone urbaine est cependant une bonne base de travail pour développer cette activité de surveillance. Des partenariats avec différentes structures en charge de la santé et des milieux agricoles permettraient une surveillance concentrée sur le milieu aérien. Seuls aujourd'hui des travaux dans les eaux du Limousin sont effectués.

Annexe 1 - Agrément LIMAIR

LIMAIR est une des 34 associations formant le dispositif national de surveillance de la qualité de l'air et fait partie intégrante de la fédération ATMO France. LIMAIR a été mise en place dans un cadre réglementaire conformément à la loi sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie du 30 décembre 1996. LIMAIR est agréée par le Ministère de l'Écologie de l'Énergie du Développement Durable et de la Mer (dernier arrêté en date du 21 décembre 2007 portant agrément d'associations de surveillance de la qualité de l'air au titre de la loi n°96-1236 du 30 décembre 1996).

Décrets, arrêtés, circulaires

TEXTES GÉNÉRAUX

**MINISTÈRE DE L'ÉCOLOGIE, DU DÉVELOPPEMENT
ET DE L'AMÉNAGEMENT DURABLES**

**Arrêté du 21 décembre 2007 portant agrément d'associations de surveillance
de la qualité de l'air au titre du code de l'environnement (livre II, titre II)**

NOR : DEVP0773195A

Le ministre d'Etat, ministre de l'écologie, du développement et de l'aménagement durables,
Vu le code de l'environnement, et notamment ses articles L. 221-3 et R. 221-9 à R. 221-14 ;
Vu le code des douanes, et notamment son article 266 *decies* relatif à la taxe générale sur les activités polluantes,

Arrête :

Art. 1^{er}. – Les associations suivantes sont agréées au titre de l'article L. 221-3 du code de l'environnement, pour une durée de trois ans à compter du présent arrêté :

- l'association pour la surveillance de la qualité de l'air Atmo Picardie. Cette association exerce sa compétence dans la région Picardie ;
- l'association pour la surveillance de la qualité de l'air Limair. Cette association exerce sa compétence dans la région Limousin ;
- l'association pour la surveillance de la qualité de l'air Atmo Poitou-Charentes. Cette association exerce sa compétence dans la région Poitou-Charentes ;
- l'association de surveillance de la qualité de l'air Atmo Champagne-Ardenne. Cette association exerce sa compétence dans la région Champagne-Ardenne.

Art. 2. – Le directeur de la prévention des pollutions et des risques est chargé de l'exécution du présent arrêté, qui sera publié au *Journal officiel* de la République française.

Fait à Paris, le 21 décembre 2007.

Pour le ministre et par délégation :
*Le directeur de la prévention
des pollutions et des risques,
délégué aux risques majeurs,
L. MICHEL*

Annexe 2 - Les constantes d'échange (sol, eau, air)

Les pesticides possèdent des caractères physico-chimiques qui favorisent ou non leur passage dans l'air. Les principaux facteurs physiques qui influencent leur transfert dans l'atmosphère sont la constante de Henry, la pression de vapeur et la demi-vie dans l'air.

La constante de Henry (H en $\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$) correspond au coefficient de partage entre la phase vapeur et la phase solide. Elle est indicative de la tendance d'un produit à se volatiliser c'est-à-dire à passer d'un état dissous dans l'eau à l'état gazeux. Plus la constante de Henry est élevée, plus le pesticide aura tendance à se volatiliser. La température, le degré faible d'adsorption du produit sur les particules du sol et l'humidité vont déplacer l'équilibre vers l'état gazeux. Plus le sol est humide, moins le produit va pénétrer. Il restera alors « disponible à la volatilisation » sur la surface du sol en phase aqueuse, le principe est le même sur les particules du sol. Une substance est considérée comme volatile dès que sa constante de Henry est supérieure à $10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$.

La pression de vapeur est la pression à laquelle un liquide et sa vapeur sont en équilibre à une température donnée. Plus la pression de vapeur d'un liquide est élevée, plus ce liquide s'évapore rapidement.

La demi-vie (DT 50 en jours) représente la persistance dans l'air d'une substance : plus elle augmente, plus le temps de rémanence des substances dans le compartiment aérien augmente et donc plus la fréquence de détection augmente aussi. Le potentiel de transport sur les longues distances est défini par une demi-vie dans l'air supérieure à deux jours. La demi-vie est calculée soit en laboratoire soit en plein champ. Les calculs en plein champ permettent d'intégrer différentes migrations (volatilisation, ruissellement, absorption par les plantes...).

La mobilité peut être étudiée avec le coefficient de partage carbone organique - eau Koc ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$). Cette constante représente la sorption d'un produit par rapport au sol.

$$\mathbf{Koc = K/(\%OC)}$$

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

Annexe 3 - Détails sur le Partisol Speciation

- Caractéristiques :

Les principales caractéristiques du Partisol Speciation sont présentées ci-dessous :

- Un système de changement de cartouches automatique avec une capacité de chargement jusqu'à 12 cartouches entre deux visites sur site.
- Un microprocesseur interne et un logiciel à menu déroulant permettent des contrôles de performances ainsi que le déchargement des données enregistrées.
- Un système de contrôle du débit volumique maintient le débit volumique à la valeur définie par l'utilisateur grâce à 4 régulateurs de débit massique, un capteur de température et un capteur de pression ambiante. Le débit est réglable indépendamment sur chaque régulateur entre 5 et 18 l/min.
- Un fichier de données « Interval Data » est enregistré toute les 5 minutes. Il comprend les valeurs moyennes sur 5 minutes des paramètres suivants : température ambiante, pression ambiante, et débits. L'enregistrement des données s'effectue pendant et après l'exposition des cartouches. L'échantillonneur a une capacité d'enregistrement du fichier « interval Data » de 16 jours.
- Un enregistrement de données par cartouche est réalisé pour chaque cartouche exposée. Il comprend les messages de condition d'erreur, la température et pression moyennes. Les enregistrements de données par cartouche contiennent également le volume échantillonné, ainsi que les données d'entrées analogiques, les données météorologiques moyennées sur la période de collection. L'échantillonneur a une capacité d'enregistrement de ces données pour 50 cartouches.
- L'échantillonneur enregistre un fichier de données « InputData » toutes les 30 minutes (par défaut). Ce fichier comprend les moyennes sur l'intervalle de mémorisation, des paramètres météorologiques et des informations sous forme de signaux analogiques provenant d'autres sources. L'échantillonneur a une capacité de 32 jours de stockage des enregistrements « InputData », avec un intervalle de mémorisation de 30 minutes.
- Les signaux analogiques provenant d'autres sources sont convertis en unité à l'aide de formules définies par l'utilisateur.
- Une faible maintenance est requise grâce à une pompe à vide.
- Les canaux de sorties et d'entrées analogiques peuvent être calibrés automatiquement.
- Une interface bidirectionnelle RS 232 permet un transfert aisé des données « IntervalData », « FilterData » et « InputData » sur PC. La configuration standard de l'échantillonneur comprend un logiciel de communication type PC pour l'échange bidirectionnel d'informations avec le système.
- Test de fuite automatique.

- Schéma fluide

Le schéma fluide fournit une vision générale des flux d'air et des connections électroniques.

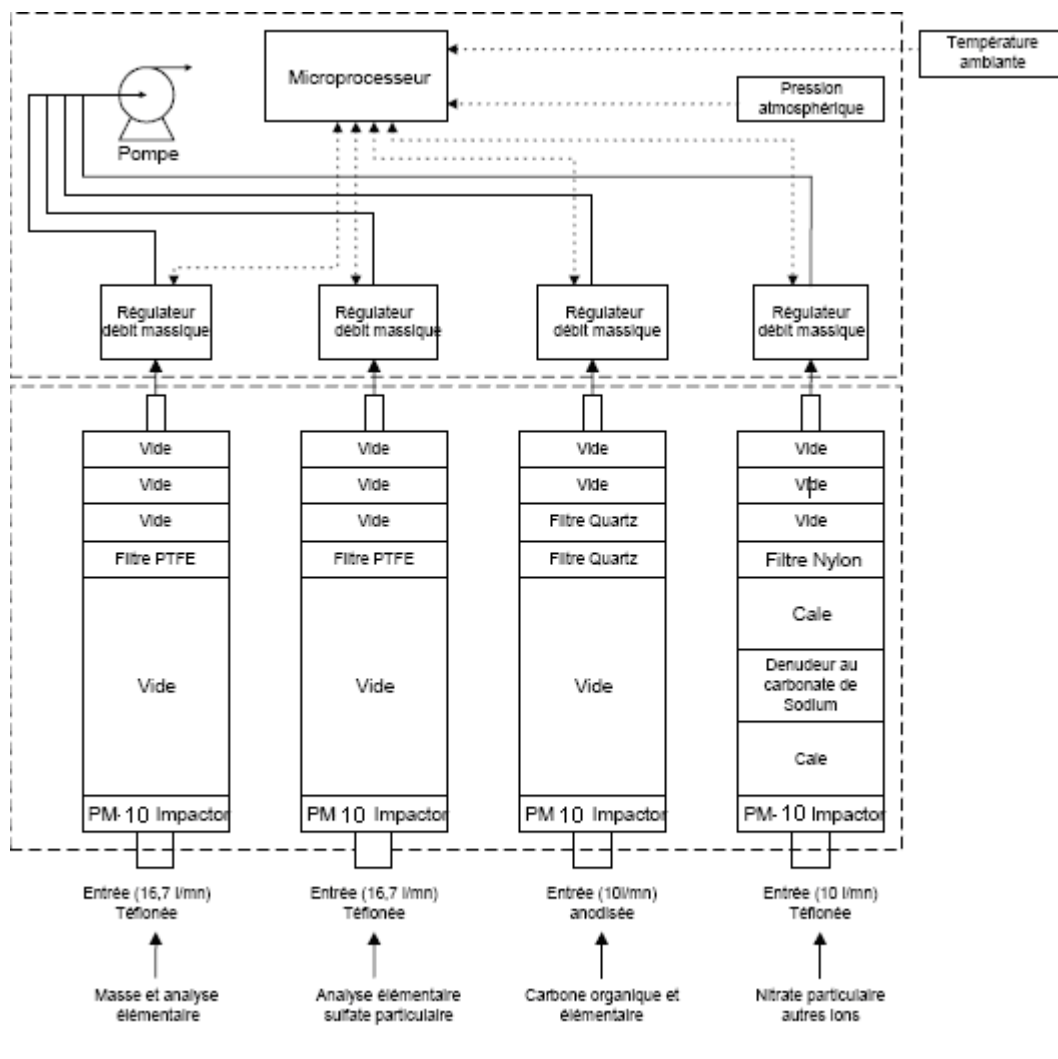


Figure 12 : Schéma fluide

Le Partisol Speciation possède 12 canaux de prélèvement. Chaque canal est connecté à une cartouche possédant au moins un filter pack à trois étages, précédé de 0, 1 ou 2 dénudeurs ChemComb. Un système de vanne permet d'exposer séquentiellement les cartouches par groupe de 1, 2, 3 ou 4.

Les régulateurs de débit massique opèrent sous le contrôle du microprocesseur et maintiennent constant le débit volumique grâce à un capteur de température ambiante et un capteur de pression ambiante. La chambre d'accumulation réduit les pulsations causées par la pompe à vide

Le préleveur séquentiel Partisol Speciation maintient les débits volumiques constants à la valeur de consigne rentrée par l'utilisateur (généralement 10 ou 16,7 l/min) et enregistre les volumes échantillonnés en volumique ou en standard.

Le système d'échantillonnage détermine la pression et la température ambiantes pour les calculs de débit grâce à l'utilisation de capteurs qui fournissent en continu une information mise à jour dans le microprocesseur.

Les régulateurs de débit massique du Partisol Speciation sont calibrés à une température de 0°C et une pression de d'une atmosphère (1013,2 mbar ou 760 mmHg). Pour maintenir le débit volumique correct, ils utilisent la température et la pression mesurées. Grâce à cette information, le microprocesseur calcule le débit massique (Flow Rate STP) requis pour avoir le débit volumique désiré :

$$\text{Flow Rate STP} = \text{Flow Rate VOL} \times \frac{273,15}{\text{Ave Temp} + 273,15} \times \frac{\text{Ave Pres}}{760}$$

où :

Flow Rate STP : Point de consigne du débitmètre massique (débit équivalent à 0°C et 1 atmosphère).

Flow Rate VOL : Point de consigne du débit volumique rentré par l'utilisateur dans l'écran Setup. Cette valeur est 16,7 l/min pour la majorité des applications.

Ave temp : Température (en °C) mesurée par le capteur de température monté sur le tube d'échantillonnage du préleveur.

Ave Pres : Pression (en mm Hg) mesurée par le capteur de pression dans l'enceinte du préleveur.

Le Partisol Speciation détermine automatiquement les volumes échantillonnés en m³ volumique ou standard pour chaque cartouche exposée et enregistre cette information, en vue d'une visualisation ou d'un déchargement ultérieurs.

Annexe 4 - Caractéristiques physico-chimiques de certaines molécules

Dans l'ensemble, ces molécules ont été choisies pour leur persistance et leur volatilité assez importantes.

Bifenthrine

	Valeur	Interprétation
Demi-vie (DT 50) (jours)	106,4 (à 20°C) 84,6 (au champ)	Assez persistant
Pression de vapeur à 25°C (mPa)	0,0178	Volatil
Constante de Henry à 25°C (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	7,74.10 ⁻⁵	Volatil

Tableau 9 : Caractéristiques physico-chimiques de la bifenthrine

Bupirimate

	Valeur	Interprétation
Demi-vie (DT 50) (jours)	100 (à 20°C) 34 (au champ)	Persistance modérée
Pression de vapeur à 25°C (mPa)	0,057	Volatil
Constante de Henry à 25°C (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	1,35	Très volatil

Tableau 10 : Caractéristiques physico-chimiques du Bupirimate

Hexaconazole

	Valeur	Interprétation
Demi-vie (DT 50) (jours)	225 (au champ)	Persistant
Pression de vapeur à 25°C (mPa)	0,018	Volatil
Constante de Henry à 25°C (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	3,33.10 ⁻⁴	Peu volatil

Tableau 11 : Caractéristiques physico-chimiques de l'hexaconazole

Cette molécule est sélectionnée pour sa persistance et sa volatilité mais également pour sa DJA qui est de 0,005 mg/kg/jour.

Lambda-cyhalothrine

	Valeur	Interprétation
Demi-vie (DT 50) (jours)	65 (à 20°C) 25(au champ)	Assez persistant
Pression de vapeur à 25°C (mPa)	0.0002	Volatil
Constante de Henry à 25°C (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	2,00.10 ⁻²	Peu volatil

Tableau 12 : Caractéristiques physico-chimiques de la lambda-cyhalothrine

Comme précédemment, cette molécule est assez persistante et volatile et de plus sa DJA est assez faible (0,005 mg/kg/jour).

Methyl parathion

	Valeur	Interprétation
Demi-vie (DT 50) (jours)	19	Peu persistant
Pression de vapeur à 25°C (mPa)	-	-
Constante de Henry à 25°C (Pa. m ³ .mol ⁻¹)	-	-

Tableau 13 : Caractéristiques physico-chimiques du methyl parathion

Cette molécule a été sélectionnée pour son caractère toxicologique. En effet, sa DJA est de 0,003 mg/kg/jour, ce qui est très faible.

Norflurazon

	Valeur	Interprétation
Demi-vie (DT 50) (jours)	225 (au champ)	Persistant
Pression de vapeur à 25°C (mPa)	3,86.10 ⁻³	Volatil
Constante de Henry à 25°C (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	3,50.10 ⁻⁵	Volatil

Tableau 14 : Caractéristiques physico-chimiques du norflurazon

Oxadiazon

	Valeur	Interprétation
Demi-vie (DT 50) (jours)	585 (à 20°C) 151 (au champ)	Très persistant
Pression de vapeur à 25°C (mPa)	-	-
Constante de Henry à 25°C (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	-	-

Tableau 15 : Caractéristiques physico-chimiques de l'oxadiazon

Cette molécule est sélectionnée pour son importante persistance. De plus sa DJA est faible (0,005 mg/kg/jour).

Propyzamide

	Valeur	Interprétation
Demi-vie (DT 50) (jours)	47 (à 20°C) 56 (au champ)	Persistance modérée
Pression de vapeur à 25°C (mPa)	0,0267	Volatil
Constante de Henry à 25°C (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	3,12.10 ⁻⁷	Volatilité modérée

Tableau 16 : Caractéristiques physico-chimiques du propyzamide

Simazine

	Valeur	Interprétation
Solubilité dans l'eau (mg.L ⁻¹)		Assez soluble
Demi-vie (DT 50) (jours)	60	Persistance modérée
Mobilité (Koc)		Assez mobile

Tableau 17 : Caractéristiques physico-chimiques de la simazine

Aucun renseignement concernant la volatilité de cette molécule n'a été trouvé mais d'après les travaux effectués par ATMO Poitou Charentes, nous pouvons constater que cette molécule est assez soluble dans l'eau, elle peut donc être présente dans les eaux de pluie. Par ailleurs, elle est assez persistante et assez mobile, il est donc assez probable de la trouver dans l'air ambiant. Enfin, sa DJA est très faible (0,001 mg/kg/jour).

Annexe 5 - Rapports d'analyse

- **Rapport d'analyse du prélèvement effectué du 20 au 27 avril :**
- Analyse par GC/MS :

Référence externe	Cartouche n° 1
Référence interne	IMED007
Composés	Concentration en ng/éch
Acetochlor	<8
Aclonifen	<40
Alachlor	<8
Chlorothalonil	195
Chlorpyrifos ethyl *	<8
Cyprodinil	<8
Dichlobenil	<8
Dimethenamide *	<8
Dimethomorphe I	<40
Dimethomorphe II	<40
A-endosulfan *	<40
B-endosulfan	<40
Ethoprophos *	<8
Fenpropidin	<8
Fenpropimorphe	<8
Folpel	<40
Kresoxim-methyl	<8
G HCH *	64
Metazachlore	<8
Metolachlore	<8
Oxadiazon	<8
Parathion methyl	<8
Pendimethaline	<8
Procymidone	<8
Propachlor	<8
Pyriméthanil	<8
Tébutame	<8
Tolyfluanid	<8
Trifluraline	<20
Vinclozolin	<8
Bifenthrin	<8
Bupirimate	<40
Diflufenicanil	<8
Norflurazon	<8
Lambda cyhalotrine	<8

Propyzamide	<8
% recov Prélèvement	95
% recov extraction	113

Tableau 18 : Analyse du prélèvement effectué du 20 au 27 avril 2009 (par GC/MS)

Légende : < Valeur : valeur inférieure à la limite de quantification

Les incertitudes associées aux résultats quantitatifs et les rendements d'extraction de chaque substance sont disponibles auprès du laboratoire.

* : analyse couverte par l'accréditation.

- Analyse par LC/MS/MS :

Référence externe	Cartouche n° 1
Référence interne	IMED007
Nature	Air ambiant
Congénères	Concentration (ng/échantillon)
Atrazine	<8
Captane	<8
Cymoxanil	<200
Diphenylamine	<8
Epoxiconazole	<8
Fenhexamide	<8
Fenoxycarbe	<8
Fluorochloridone	<8
Prosulfocarbe	<8
Pyrimicarbe	<8
Tebuconazole	<8
Terbuthylazine	<8
Trifloxystrobine	<8
2,4D	<8
Atrazine desethyl	<8
Atrazine Desisopropyl	<8
Carbaryl	<200
Clopyralid	<8
Diuron	<40
Flusilazol	<8
Hexaconazole	<8
MCPA	<200
Simazine	<8
Triclopyr	<8

Tableau 19 : Analyse du prélèvement effectué du 20 au 27 avril 2009 (par LC/MS/MS)

Légende : < **Valeur** (caractère gras, italique) : valeur inférieure à la limite de quantification
 < Valeur (caractère simple) : valeur inférieure à la limite de détection

Rapport d'analyse du prélèvement effectué du 27 avril au 4 mai :

- Analyse par GC/MS :

Référence externe	Cartouche n°2
Référence interne	IMEE001
Composés	Concentration en ng/éch
Acetochlor	<8
Aclonifen	<40
Alachlor	<8
Chlorothalonil	445
Chlorpyrifos ethyl *	<8
Cyprodinil	<8
Dichlobenil	<8
Dimethenamide *	<8
Dimethomorphe I	<40
Dimethomorphe II	<40
A-endosulfan *	<40
B-endosulfan	<40
Ethoprophos *	<8
Fenpropidin	<8
Fenpropimorphe	<8
Folpel	<40
Kresoxim-methyl	<8
G HCH *	66
Metazachlore	<8
Metolachlore	<8
Oxadiazon	<8
Parathion methyl	<8
Pendimethaline	<8
Procymidone	<8
Propachlor	<8
Pyriméthanil	<8
Tébutame	<8
Tolyfluanid	<8
Trifluraline	<8
Vinclozolin	<8
Bifenthrin	<8
Bupirimate	<40
Diflufenicanil	<8
Norflurazon	<8
Lambda cyhalotrine	<8
Propyzamide	<8

% recov Prélèvement	100
% recov extraction	104

Tableau 20 : Analyse du prélèvement effectué du 27 avril au 4 mai 2009 (par GC/MS)

Légende : < Valeur : valeur inférieure à la limite de quantification

Les incertitudes associées aux résultats quantitatifs et les rendements d'extraction de chaque substance sont disponibles auprès du laboratoire.

* : analyse couverte par l'accréditation.

- Analyse par LC/MS/MS

Référence externe	Cartouche n°2
Référence interne	IMEE001
Nature	Air ambiant
Congénères	Concentration (ng/échantillon)
Atrazine	<8
Captane	<8
Cymoxanil	<200
Diphenylamine	<8
Epoxiconazole	<8
Fenhexamide	<8
Fenoxycarbe	<8
Fluorochloridone	<8
Prosulfocarbe	<8
Pyrimicarbe	<8
Tebuconazole	<8
Terbutylazine	<8
Trifloxystrobine	<8
2,4D	<8
Atrazine desethyl	<8
Atrazine Desisopropyl	<8
Carbaryl	<200
Clopyralid	<8
Diuron	<40
Flusilazol	<8
Hexaconazole	<8
MCPA	<200
Simazine	<8
Triclopyr	<8

Tableau 21 : Analyse du prélèvement effectué du 27 avril au 4 mai 2009 (par LC/MS/MS)

Légende : < **Valeur** (caractère gras, italique) : valeur inférieure à la limite de quantification
 < Valeur (caractère simple) : valeur inférieure à la limite de détection

➤ **Rapport d'analyse du prélèvement effectué du 4 mai au 11 mai :**

- Analyse par GC/MS :

Référence externe	Cartouche n° 3
Référence interne	IMEE002
Composés	Concentration en ng/éch
Acetochlor	<8
Aclonifen	<40
Alachlor	<8
Chlorothalonil	421
Chlorpyrifos ethyl *	<8
Cyprodinil	<8
Dichlobenil	<8
Dimethenamide *	<8
Dimethomorphe I	<40
Dimethomorphe II	<40
A-endosulfan *	<40
B-endosulfan	<40
Ethoprophos *	<8
Fenprovidin	<8
Fenpropimorphe	<8
Folpel	<40
Kresoxim-methyl	<8
G HCH *	73
Metazachlore	<8
Metolachlore	29
Oxadiazon	<8
Parathion methyl	<8
Pendimethaline	28
Procymidone	<8
Propachlor	<8
Pyriméthanil	<8
Tébutame	<8
Tolyfluanid	<8
Trifluraline	<8
Vinclozolin	<8
Bifenthrin	<8
Bupirimate	<40
Diflufenicanil	<8
Norflurazon	<8
Lambda cyhalotrine	<8
Propyzamide	<8

% recov Prélèvement	110
% recov extraction	104

Tableau 22 : Analyse du prélèvement effectué du 4 au 11 mai (par GC/MS)

Légende : < Valeur : valeur inférieure à la limite de quantification

Les incertitudes associées aux résultats quantitatifs et les rendements d'extraction de chaque substance sont disponibles auprès du laboratoire.

* : analyse couverte par l'accréditation.

- Analyse par LC/MS/MS :

Référence externe	Cartouche n° 3
Référence interne	IMEE002
Nature	Air ambiant
Congénères	Concentration (ng/échantillon)
Atrazine	<8
Captane	<8
Cymoxanil	<200
Diphenylamine	<8
Epoxiconazole	<8
Fenhexamide	<8
Fenoxycarbe	<8
Fluorochloridone	<8
Prosulfocarbe	<8
Pyrimicarbe	<8
Tebuconazole	<8
Terbuthylazine	<8
Trifloxystrobine	<8
2,4D	<8
Atrazine desethyl	<8
Atrazine Desisopropyl	<8
Carbaryl	<200
Clopyralid	<8
Diuron	<40
Flusilazol	<8
Hexaconazole	<8
MCPA	<200
Simazine	<8
Triclopyr	<8

Tableau 23 : Analyse du prélèvement effectué du 4 au 11 mai 2009 (par LC/MS/MS)

Légende : < **Valeur** (caractère gras, italique) : valeur inférieure à la limite de quantification
 < Valeur (caractère simple) : valeur inférieure à la limite de détection



La Surveillance de l'Air en Limousin

Bâtiment OXO - 4, rue Atlantis
Parc ESTER Technopole
B.P. 6845 - 87068 Limoges Cedex
Tél. : **05.55.33.19.69** - Fax :
05.55.33.37.11

www.limair.asso.fr

Rédaction
Elise GUILLOT
Vérification/Approbation
Rémi Feuillade - Directeur de
LIMAIR