

Mesure des pesticides en Poitou-Charentes

Rapport technique

avril 2004

Référence : second semestre 2002 - année 2003

Date : avril 2004

Auteur : ATMO Poitou-Charentes, Fabrice VALLET

Avec la collaboration de Lig'Air

SOMMAIRE

Page

Sommaire	I
A Introduction	III
B Autres rapports disponibles	IV
C Glossaire	V
D Généralités sur les pesticides et leur mesure en Poitou-Charentes	VI
E Rappels sur la métrologie des pesticides dans l'air.....	IX
F Avancement dans les tests métrologiques.....	XI
G Résumé	XIII
1 Poursuite de l'évaluation des techniques de prélèvement.....	1
1.1 Tests de perçage réalisés sur le préleveur haut-débit DA80 de Mégatec.....	1
1.2 Tests de perçage réalisés sur le préleveur Partisol d'Ecomesure - en collaboration avec Lig'Air.....	3
1.3 Conclusion sur les tests de perçage	6
1.4 Indicateurs de perçage	7
1.5 Tests de répétabilité de la mesure avec le préleveur DA80	9
2 Poursuite de l'évaluation des techniques d'analyse	11
2.1 Campagne d'intercomparaison des laboratoires d'analyse.....	11
2.2 Tests de screening.....	11
2.3 Comparaison des analyses en GC/MS et en GC/MSMS	12
2.4 Taux de récupération en GC/MSMS.....	12
2.5 Vers la notion d'incertitudes.....	14
3 Les blancs terrains	16
4 Définition d'indicateurs de qualité	19
5 Perspectives.....	23
6 Conclusion.....	24
H Liste des tableaux et figures.....	25

ATMO Poitou-Charentes se dégage de toute responsabilité quant à l'exploitation ultérieure de ses données par un tiers. Elle rappelle que toute utilisation partielle ou totale de ses données doit faire mention de la source, à savoir ATMO Poitou-Charentes.

A INTRODUCTION

ATMO Poitou-Charentes réalise des mesures de pesticides dans l'air ambiant depuis juin 2001. Des campagnes de mesure ont permis non seulement d'acquérir des données sur les concentrations de pesticides dans l'air en Poitou-Charentes mais également :

- **de valider les techniques de mesure utilisées,**
- **d'améliorer la qualité de ces mesures**
- **et d'aller vers la détermination des incertitudes.**

Ce rapport présente les essais métrologiques réalisés par ATMO Poitou-Charentes d'août 2002 à décembre 2003 sur les sites de La Rochelle, Niort et Poitiers. Il fait suite à la partie 3 du rapport diffusé fin 2002 sur les mesures réalisées à Surgères, Cognac et Niort en 2001 et 2002.

Une vision plus complète et précise de la qualité des mesures a été obtenue dans ce rapport en synthétisant l'ensemble des tests réalisés, ce qui a permis de définir des **indicateurs de qualité pour les mesures.**

Ce travail a permis, dans les autres rapports, de **mieux prendre en compte l'incertitude de la mesure lors de l'interprétation des résultats.**

B AUTRES RAPPORTS DISPONIBLES

D'autres rapports disponibles auprès d'ATMO Poitou-Charentes (par téléchargement à partir de www.atmo-poitou-charentes.org ou sur simple demande) permettent d'en savoir plus sur la pollution par les pesticides dans l'air en Poitou-Charentes :

- Bibliographie sur les pesticides, leur présence et étude dans l'air en France et dans le monde ainsi que l'agriculture de la région
- Caractérisation de la pollution par les pesticides pour 3 villes : Surgères en 2001, La Rochelle et Cognac de mars à juin 2002.
- Qualité des données de mesure des pesticides et méthodes de mesure adoptées

(Voir le rapport intitulé « Mesure des pesticides dans l'atmosphère en Poitou-Charentes » publié fin 2002 par ATMO Poitou-Charentes)

- Caractérisation de la pollution par les pesticides pour 3 villes : La Rochelle et Niort d'août à décembre 2002, Niort et Poitiers de mars à juin 2003, et Poitiers de juillet à décembre 2003.
- Etude de répartition spatiale des pesticides sur la Communauté d'Agglomération de Poitiers
- Vision régionale de la pollution par les pesticides

(Voir le rapport intitulé « Mesure des pesticides dans l'atmosphère en Poitou-Charentes d'août 2002 à décembre 2003 » publié en mai 2004 par ATMO Poitou-Charentes)

- Analyse par molécule de la pollution par les pesticides sur la région, détermination du comportement spatial et temporel des pesticides.

(Voir le rapport intitulé « Comportement des pesticides dans l'air en Poitou-Charentes » publié début 2004 par ATMO Poitou-Charentes)

Voir également le **hors-série de notre périodique « Vent d'ouest »** consacré à la pollution par les pesticides dans l'air en Poitou-Charentes, publié en mai 2004

C GLOSSAIRE

AASQA : Association Agréée de Surveillance de la Qualité de l'Air

GC/MS : Chromatographie Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse

GC/MSMS : Chromatographie Gazeuse couplée à une Double Spectrométrie de Masse

GRAP : Groupement Régional d'Action contre la Pollution par les Produits Phytosanitaires en Poitou-Charentes

HPLC/DAD : Chromatographie Liquide couplée à un Détecteur à Barrettes de Diode

INERIS : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques

LCSQA : Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

CONSTANTE DE HENRY :

La constante de Henry est le rapport entre la pression de vapeur (en Pa) et la fraction molaire du pesticide dans l'eau (en mol/m³). Elle permet d'évaluer la tendance d'un produit à se volatiliser, c'est à dire à passer de l'état dissous dans l'eau à celui de gazeux.

D GENERALITES SUR LES PESTICIDES ET LEUR MESURE EN POITOU-CHARENTES

Contexte de l'étude des pesticides dans l'air en Poitou-Charentes

La France est le troisième plus gros utilisateur de pesticides dans le monde après les USA et le Japon. Par rapport aux autres régions françaises, la région Poitou-Charentes se distingue par une forte présence de l'agriculture et une grande hétérogénéité des zones agricoles.

Jusqu'à ces dernières années, la problématique des pesticides dans l'air en France était essentiellement étudiée par certains chercheurs, si bien que des données ont été obtenues dans quelques régions françaises (Bretagne, Alsace et région parisienne). La plupart de ces mesures concernait les eaux de pluie et peu s'intéressaient directement à l'air. De plus, des problématiques particulières étaient souvent étudiées, comme les phénomènes de transport de certains pesticides, leur volatilisation à partir du sol...

En Poitou-Charentes, si les pesticides sont surveillés dans les eaux par le GRAP (Groupement Régional d'Action contre la Pollution par les Produits phytosanitaires), aucune mesure n'avait encore été réalisée dans l'air.

ATMO Poitou-Charentes fait partie des premières Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) à s'être intéressée à cette problématique. Elle participe activement au groupe de travail national sur ce thème et a développé des collaborations avec les AASQA des régions voisines.

De nombreuses campagnes de mesure ont été réalisées sur la région depuis 2001 dans les villes de Surgères, La Rochelle, Cognac, Niort et Poitiers avec comme objectifs de caractériser la présence des pesticides dans l'air mais aussi de développer et valider des méthodes de mesure fiables.

Définition et caractéristiques des pesticides

Un pesticide est une **substance chimique utilisée pour la destruction d'espèces animales ou végétales indésirables.**

Il existe trois grandes classes de pesticides : les **herbicides** (lutte contre les mauvaises herbes), les **fongicides** (lutte contre les champignons) et les **insecticides** (lutte contre les insectes).

Très hétérogènes du point de vue chimique, ils 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 contamination de l'air s'effectue selon trois processus principaux : la **dérive** lors du traitement, la **volatilisation** à partir du sol ou des plantes ainsi que par **l'érosion** éolienne. Ils peuvent ensuite être transportés, dégradés (lumière, réactions chimiques) ou déposés sur le sol.

Si la toxicité aiguë des pesticides est reconnue, leur toxicité chronique est en revanche plus controversée. On les suspecte toutefois de jouer un rôle dans le développement de cancers, de troubles de la reproduction ou de troubles neurologiques.

Les pesticides ne sont à l'heure actuelle **pas réglementés dans l'air ambiant**.

Pesticides recherchés

Environ 300 pesticides sont utilisés sur la région et il n'est pas possible de rechercher l'ensemble de ces composés dans l'air. La figure ci-dessous présente les principaux critères retenus afin de sélectionner une liste caractéristique des utilisations régionales. **Cette liste évolue régulièrement** dans une faible mesure afin de prendre en compte l'évolution des utilisations et d'être de plus en plus représentative des concentrations de pesticides dans l'air de la région. Sont rajoutées à cette liste les molécules à étudier prioritairement au niveau national selon les travaux du LCSQA (Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air).

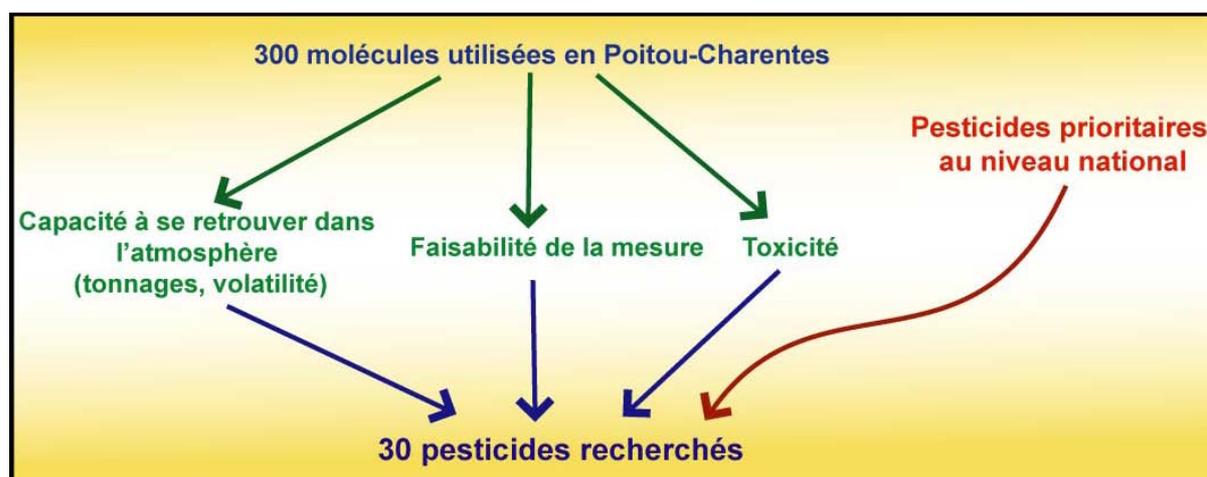


Figure 1 : mode de sélection d'une liste de pesticides à rechercher dans l'air ambiant en Poitou-Charentes

Quelques caractéristiques de la liste étudiée d'août 2002 à août 2003 :

- ❖ Avec 1 pesticide recherché pour 10 utilisés en Poitou-Charentes, elle représente $\frac{1}{4}$ des tonnages de la région.
- ❖ En terme de nombre de molécules, les proportions d'herbicides (47%), d'insecticides (27%) et de fongicides (27%) de la liste sont presque identiques aux utilisations régionales.
- ❖ Les herbicides représentent 85% des tonnages de pesticides de la liste, contre 12% pour les fongicides et 3% pour les insecticides. Sur la région, les fongicides représentent 34 % des tonnages utilisés, si bien qu'ils sont sous-représentés dans la liste au profit des herbicides. Dans la liste modifiée en août 2003, des fongicides plus abondamment utilisés ont ainsi été retenus.

L'historique en Poitou-Charentes

Différents sites ont été échantillonnés en Poitou-Charentes afin de caractériser la présence de pesticides dans l'air et d'étudier les variations géographiques et temporelles des concentrations sur la région.

Les premières mesures ont été effectuées à **Surgères** en juin 2001 sur un site à la fois proche des cultures et des zones habitées. Cette étude s'est poursuivie de fin septembre à fin novembre 2001.

D'avril à juin 2002, les centre-villes de **La Rochelle** et de **Cognac** ont été étudiés. Ces sites se caractérisent par une forte densité de population ainsi qu'un éloignement de quelques kilomètres des cultures. Les variations de concentrations observées sont ainsi représentatives de zones agricoles beaucoup plus larges que pour des sites situés à proximité de cultures.

La durée des campagnes de mesure a ensuite été rallongée afin de mieux cibler les périodes de traitement et d'évaluer la persistance des pesticides dans l'air. De nouvelles mesures ont ainsi été réalisées sur **La Rochelle** et **Niort** d'août à décembre 2002. La campagne terminée à Niort en décembre 2002 a redémarré en mars 2003 pour se terminer fin juin.

Parallèlement, des campagnes de mesure ont été effectuées à **Poitiers** de mars à décembre 2003 sur le site périurbain, mais éloigné des cultures, des Couronneries.

Trois autres sites ont été étudiés sur Poitiers d'août à octobre 2003, afin de caractériser la répartition spatiale des pesticides sur l'agglomération et d'évaluer l'influence de la proximité agricole sur les concentrations en pesticides dans l'air.

E RAPPELS SUR LA METROLOGIE DES PESTICIDES DANS L'AIR

ATMO Poitou-Charentes, l'INERIS ainsi que d'autres AASQA participant au groupe de travail national ont retenu comme références les deux **méthodes américaines EPA TO-4A et EPA TO-10A** concernant la détermination des pesticides et des biphényles polychlorés dans l'air ambiant à l'aide de prélèvements respectivement haut-volumes et bas-volumes sur des mousses en polyuréthane, suivis de chromatographies gazeuses et de détections multiples. Ces méthodes traitent de l'ensemble des étapes de la mesure, allant du prélèvement à l'analyse.

D'un point de vue technique, une mesure de pesticides se décompose en plusieurs phases : le nettoyage préalable du matériel servant aux prélèvements et au conditionnement des échantillons, le prélèvement proprement dit, ainsi que le stockage et le transport des échantillons. Ces étapes, mis à part le conditionnement, sont effectuées par ATMO Poitou-Charentes. Les échantillons sont ensuite apportés pour analyse au laboratoire d'analyse Ianesco Chimie basé à Poitiers.



Figure 2 : parcours d'un échantillon de sa préparation à son analyse

Les deux préleveurs sélectionnés pour les mesures de pesticides dans l'air permettent d'effectuer des **prélèvements automatiques, à débits constants, sur filtres et mousses en polyuréthane**. En plus de données concernant les prélèvements, un certain nombre de paramètres météorologiques comme la température, la pression et l'humidité sont mesurés. L'air prélevé passe à travers une tête de prélèvement située à environ 2 mètres du sol au minimum. Il est ensuite dirigé sur un filtre permettant de piéger les pesticides présents en phase particulaire puis sur une mousse permettant de piéger les pesticides présents en phase gazeuse.

Le premier appareil utilisé est le **préleveur haut-volume Digitel DA80**, commercialisé par Megatec en France, dont le débit d'échantillonnage peut varier de 6 à 60 m³/h. Le second préleveur utilisé est le **préleveur moyen-volume R&P - Partisol**, commercialisé par Ecomesure en France, et dont le débit peut varier de 0,3 à 1,1 m³/h.

Equipés de **têtes de prélèvement PM₁₀**, les préleveurs DA80 et Partisol Plus nécessitent des débits d'échantillonnage respectifs de 30 m³/h et de 1 m³/h.

Si **l'échantillonneur haut-volume** prélève en **24 heures** environ 720 m³ d'air, l'échantillonneur moyen-volume nécessite des durées de prélèvement plus longues pour disposer de suffisamment de matière. Le **Partisol** a ainsi échantillonné sur des durées de **7 jours**.

Les prélèvements de la phase particulaire sont effectués sur des **micro-filtres en fibres de quartz** tandis que la fraction gazeuse est piégée sur des **mousses en polyuréthane**.

L'ensemble des supports de prélèvement filtres et mousses et du matériel entrant en contact avec les supports sont soumis à un nettoyage préalable, réalisé par Ianesco Chimie.

L'extraction des échantillons est effectuée au soxhlet, dans un délai de 7 jours après la fin du prélèvement, par :

- 200 mL d'éther diéthylique / hexane (5/95) pendant 8 heures pour les échantillons moyen-volume
- 800 mL d'éther diéthylique / hexane (5/95) pendant 8 heures pour les échantillons haut-volume

L'extrait est ensuite séché, concentré sous vide puis sous courant d'azote à 10 mL puis divisé et concentré à un volume final variable selon les techniques analytiques mises en œuvre ; des étalons internes sont ajoutés.

Les extraits sont conservés à une température inférieure à 4°C jusqu'à l'analyse qui a lieu au plus tard 40 jours après l'extraction. **Les échantillons sont désormais analysés en GC/MSMS à la place de la GC/MS ou de la HPLC/DAD utilisés précédemment.**

F AVANCEMENT DANS LES TESTS METROLOGIQUES

Rappel des travaux métrologiques précédemment réalisés

Depuis le démarrage des campagnes de mesure en 2001, ATMO Poitou-Charentes a cherché à développer et valider les techniques de mesure qu'elle utilisait.

Une réflexion a été menée sur le choix du préleveur et de la stratégie d'échantillonnage. ATMO Poitou-Charentes a ainsi participé à la campagne de comparaison de préleveurs réalisée par Lig'Air en 2001 et organisé elle-même une autre campagne de comparaison cette même année. Air Pays de la Loire a aussi effectué des tests similaires. Des prélèvements journaliers à l'aide de préleveurs haut-débits ont ainsi été comparés à des prélèvements de 4 et 7 jours à l'aide de préleveurs moyen-débits. Les résultats de l'ensemble de ces tests montrent que **2 techniques peuvent être retenues : les prélèvements journaliers à l'aide du préleveur DA80 et les prélèvements hebdomadaires à l'aide du préleveur moyen-volume Partisol.** Les mesures sont en effet assez proches à l'aide de ces 2 techniques.

Au niveau de l'analyse, ATMO Poitou-Charentes sous-traite les analyses au laboratoire Ianesco Chimie. Après avoir fait analyser les échantillons obtenus en 2001 en GC/MS et HPLC/DAD, **la GC/MSMS a été développée.** Cette technique a permis de nous affranchir des phénomènes d'interférences se produisant parfois et de réduire nettement les seuils de quantification. La qualité des mesures s'en est vue nettement améliorée. Des écarts avaient cependant été constatés en comparant plusieurs échantillons analysés à la fois en GC/MS et en GC/MSMS. Des résultats obtenus en GC/MSMS étaient parfois nettement inférieurs à ceux obtenus en GC/MS. Des interférences non détectées en GC/MS étaient alors suspectées. Cela semblait nous confirmer l'intérêt de la GC/MSMS, mais des tests complémentaires devaient être effectués.

Les taux de récupération de l'analyse et sa répétabilité ont été déterminés pour les analyses en GC/MS et HPLC/DAD afin de s'assurer que les performances analytiques étaient acceptables. Ces tests se sont avérés satisfaisants pour la plupart des molécules mesurées, mais ils n'avaient pas été effectués pour la GC/MSMS.

Nouveaux travaux métrologiques réalisés et présentés dans ce rapport

Concernant la validation des préleveurs et de l'analyse, des mesures ont été effectuées en parallèle avec 2 DA80 afin **d'étudier la répétabilité de la mesure.**

Des **tests de perçage** et de répartition entre les phases gazeuse et particulaire ont été réalisés à l'aide de préleveurs hauts et moyens volumes afin de vérifier si l'ensemble des pesticides prélevés était bien piégé sur les supports de prélèvement.

Les taux de récupération de l'analyse ont été déterminés pour la GC/MSMS. Ianesco Chimie a aussi participé à la **campagne d'inter-comparaison des laboratoires d'analyse.** Des **comparaisons entre les techniques GC/MSMS et GC/MS** ont été à nouveau effectuées. **L'incertitude de l'analyse a été déterminée.**

Un indicateur a été élaboré reprenant les résultats de ces tests afin de mieux estimer la qualité des mesures.

G RESUME

Ce rapport présente les **résultats de la poursuite des tests métrologiques** réalisés par ATMO Poitou-Charentes d'août 2002 à décembre 2003.

Des **indicateurs de qualité de la mesure** ont été élaborés pour chaque pesticide afin de synthétiser l'ensemble des tests réalisés par ATMO Poitou-Charentes mais aussi par d'autres organismes. Plusieurs étapes sont prises en compte dans la définition des indicateurs de qualité :

- Le **piégeage** sur les supports de prélèvement pour les différents préleveurs (tests de perçage)
- La **contamination** durant le parcours de l'échantillon (blancs terrain)
- Le taux de **recupération** à l'analyse
- L'**incertitude** de l'analyse

L'objectif est de connaître le mieux possible la qualité des mesures pour chaque pesticide, afin d'adapter, dans les rapports, l'interprétation des résultats à la précision des données.

Certaines **modifications au niveau du prélèvement et de l'analyse** sont proposées afin d'améliorer la qualité de mesure de certains pesticides.

1 POURSUITE DE L'ÉVALUATION DES TECHNIQUES DE PRELEVEMENT

1.1 Tests de perçage réalisés sur le préleveur haut-débit DA80 de Mégatec

Présentation des tests :

Les tests de perçage effectués consistent à **rechercher si lors de prélèvements d'air, les pesticides piégés sur les filtres et/ou les mousses ne sont pas en partie relargués**. Du point de vue technique, un test de perçage consiste à rechercher dans la seconde mousse (mousse 2, voir figure 3) si des pesticides sont présents afin d'évaluer l'efficacité du système de piégeage constitué du filtre et de la première mousse (mousse 1). Lors d'un prélèvement classique, les deux mousses sont utilisées pour le piégeage des pesticides. On estime que si le système de piégeage est efficace, on ne devrait pas retrouver de pesticides sur la seconde mousse. **On dit qu'un pesticide perce si on le retrouve sur la seconde mousse, la mesure n'est alors pas représentative des concentrations dans l'air**. Afin de permettre une meilleure exploitation des résultats, l'analyse du filtre piégeant les particules a été effectuée séparément. On a ainsi une idée de la répartition des pesticides entre les phases gazeuse et particulaire.

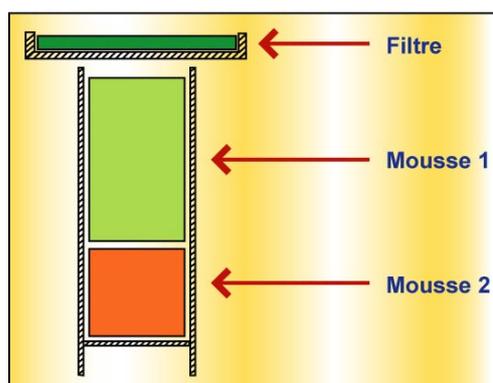


Figure 3 : schéma des supports de prélèvements des pesticides sur DA80

Résultats :

Il est tout d'abord intéressant de constater que **la répartition entre les phases gazeuse et particulaire des pesticides est tout à fait corrélée avec leur volatilité représentée par la constante de Henry** (voir figure 4). Sur ces tests, les molécules avec une constante de Henry supérieure à $2.10^{-2} \text{ Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$ sont présentes sous forme gazeuse alors que celles avec une constante de Henry inférieure à $2.10^{-2} \text{ Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$ se retrouvent à l'état particulaire uniquement.

Il est vraisemblable que d'autres paramètres, comme le débit de prélèvement, la température, la distance aux traitements, l'humidité et les concentrations de poussières dans l'air puissent également influencer cette répartition.

Parmi les dix pesticides mesurés, deux ont percé, c'est à dire qu'on les retrouve sur la deuxième mousse, il s'agit du lindane et de la trifluraline. Parmi les 10 pesticides mesurés, ces composés sont parmi les molécules :

- les plus volatiles
- présentes uniquement à l'état gazeux
- les plus abondamment mesurées lors des essais

Aucun des pesticides piégés sous forme particulaire n'a percé durant ces tests (le métazachlore, l'atrazine, l'alachlore et le tébutame), de même que les composés gazeux suivants : le chlorothalonil, l'oxadiazon, l'isomère alpha du lindane et l'endosulfan, mesurés à des concentrations plus faibles que le lindane et la trifluraline et moins volatiles (mis à part pour l'endosulfan).

Les molécules ont plus abondamment percé pour l'essai de La Rochelle réalisé du 16 au 17/09/2003 (2) que pour celui de Niort réalisé du 4 au 5/09/2003 (1). Ceci pourrait être lié à la température moyenne de prélèvement : de 36°C à La Rochelle et de 24°C à Niort selon les données enregistrées par le préleveur. Au regard des résultats de perçage de la trifluraline, l'influence de la température de prélèvement pourrait être plus grande que l'influence des concentrations dans l'air.

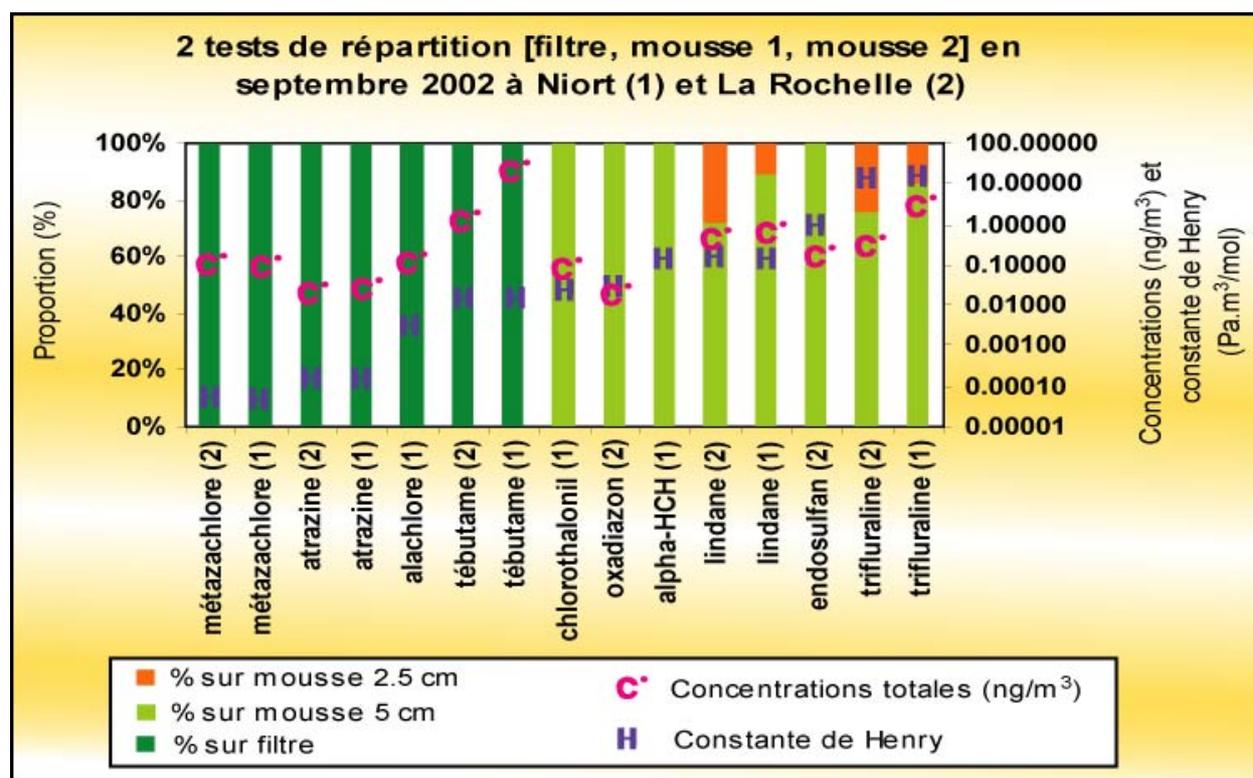


Figure 4 : résultats des tests de répartition des pesticides à Niort du 4 au 5/09/02 et à La Rochelle du 16 au 17/09/02 sur le filtre et les 2 mousses, concentrations en pesticides sur les 3 pièges et constantes de Henry.

Conclusion :

Les résultats de mesure de lindane et de trifluraline doivent être regardés avec précaution lors de mesures sur site compte tenu d'un biais possible dans la métrologie de ces molécules dû au phénomène de perçage mis en évidence.

Des températures plus élevées lors des prélèvements pourraient entraîner une augmentation du phénomène de perçage.

Pour les autres molécules n'ayant pas été quantifiées lors des tests, les pesticides piégés sous forme particulaire pourraient ne pas être concernés par les phénomènes de perçage. Parmi les pesticides présents sous forme gazeuse, les plus volatils seraient les plus susceptibles de percer. Les concentrations dans l'air ou les paramètres physico-chimiques des pesticides pourraient également influencer les phénomènes de perçage.

1.2 Tests de perçage réalisés sur le préleveur Partisol d'Ecomesure - en collaboration avec Lig'Air.

A notre connaissance, aucun test de perçage n'avait été réalisé avec des préleveurs de type Partisol pour les pesticides. Pourtant, malgré un débit d'échantillonnage plus faible qu'avec le DA80 (1 m³/h au lieu de 30 m³/h), la durée de prélèvement de 7 jours pouvait être un paramètre favorisant le phénomène de perçage.

Méthodologie :

Ces tests ont été réalisés en collaboration avec Lig'Air. La réalisation de ces tests a nécessité de percer le préleveur afin d'insérer sous le compartiment habituel de prélèvement la partie inférieure d'une cartouche PUF contenant une seconde mousse en polyuréthane. L'ensemble du système de prélèvement constitué de la tête de prélèvement, des deux cartouches et de la tuyauterie était aligné verticalement. L'installation de la seconde cartouche grâce à un tuyau coudé en série après la première cartouche aurait pu s'accompagner de la perte de pesticides du fait de la perturbation de l'écoulement de l'air.

Le filtre, la première mousse, ainsi que la seconde mousse ont été analysés séparément afin de connaître l'efficacité de piégeage de la première cartouche, habituellement utilisée seule pour les prélèvements, ainsi que pour connaître la répartition gaz / particules des pesticides piégés.

Ces tests ont été effectués du 19 au 26/08, du 2 au 9/09 et du 16 au 23/09/2003 sur le site de Chasseneuil à Poitiers et du 30/09 au 7/10, du 28/10 au 4/11 et du 10 au 18/11/2003 sur le site des Couronneries à Poitiers. Les températures extérieures moyennes durant ces prélèvements étaient

respectivement de 22°C, 17°C, 20°C à Chasseneuil et de 15°C, 9°C et 8°C aux Couronneries. Ces deux sites de mesure sont des stations péri-urbaines pour la surveillance des polluants réglementaires.

Résultats :

5 pesticides (metolachlore, epoxiconazole,alachlore, lindane et trifluraline) ont été détectés sur la seconde mousse au cours de ces différents essais (voir figures 6 et 7).

Seul un prélèvement a montré des concentrations plus élevées dans la seconde mousse que dans la première et un doute est émis sur la fiabilité de cette mesure. Il s'agit également de la seule mesure présentant un problème de perçage pour l'alachlore, le métolachlore ainsi que pour l'epoxiconazole. Ce prélèvement a tout de même été effectué avec la température la plus élevée des 6 tests de perçage. Or la température est un paramètre qui peut influencer le phénomène de perçage. Signalons que l'alachlore et le metolachlore ont été détectés sur 2 autres mesures, alors que l'epoxiconazole n'a été détecté que lors de cette mesure. **Le perçage éventuel à température élevée de l'alachlore, du métolachlore et de l'epoxiconazole devra être vérifié lors de nouveaux tests.**

Le perçage du lindane et de la trifluraline est par contre beaucoup plus évident que pour les trois molécules précédentes puisque le lindane perce dans 5 des 6 tests effectués alors que la trifluraline perce dans les 6 tests.

Pour le lindane, le phénomène de perçage est quasiment certain même si la quantification de ce phénomène est rendue délicate du fait de la légère contamination des échantillons survenant parfois. Il semble toutefois que le taux de perçage du lindane soit corrélé avec la température de prélèvement plus qu'à la concentration présente dans l'air.

Pour la trifluraline, en revanche, le taux de perçage semble à peu près stable. Il ne semble pas corrélé avec la température extérieure (voir figures 6 et 7). Il existerait aussi une relation linéaire entre la teneur en trifluraline dans la seconde mousse et celle dans le système de prélèvement habituel (filtre et mousse 1). On mesure ainsi dans la seconde mousse environ 0.56 fois les teneurs mesurées dans la première mousse et le filtre cumulés. Le taux de perçage pourrait aussi légèrement augmenter avec les concentrations piégées sur le système de prélèvement (voir figure 5).

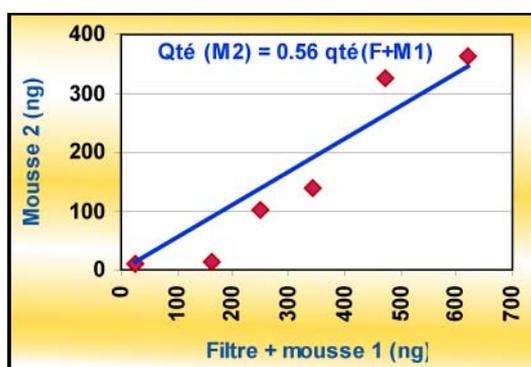


Figure 5 : teneur en trifluraline dans la seconde mousse en fonction de la teneur piégée sur le filtre et la première mousse

Nous estimons que le perçage de la trifluraline est désormais clairement mis en évidence pour le Partisol. D'autres tests seraient nécessaires afin de confirmer la relation linéaire existant entre le taux de perçage et la concentration piégée sur la cartouche de prélèvement habituelle. La caractérisation de cette linéarité pourrait à terme permettre de corriger les concentrations en trifluraline mesurées, mais il est probable que la seconde mousse ne piège pas non plus l'ensemble de la trifluraline qui passe au travers au travers de la première mousse. Il serait ainsi intéressant de mettre une troisième mousse après la seconde lors de nouveaux tests.

Ces deux pesticides, lindane et trifluraline sont des composés très volatils retrouvés quasiment exclusivement sur les mousses.

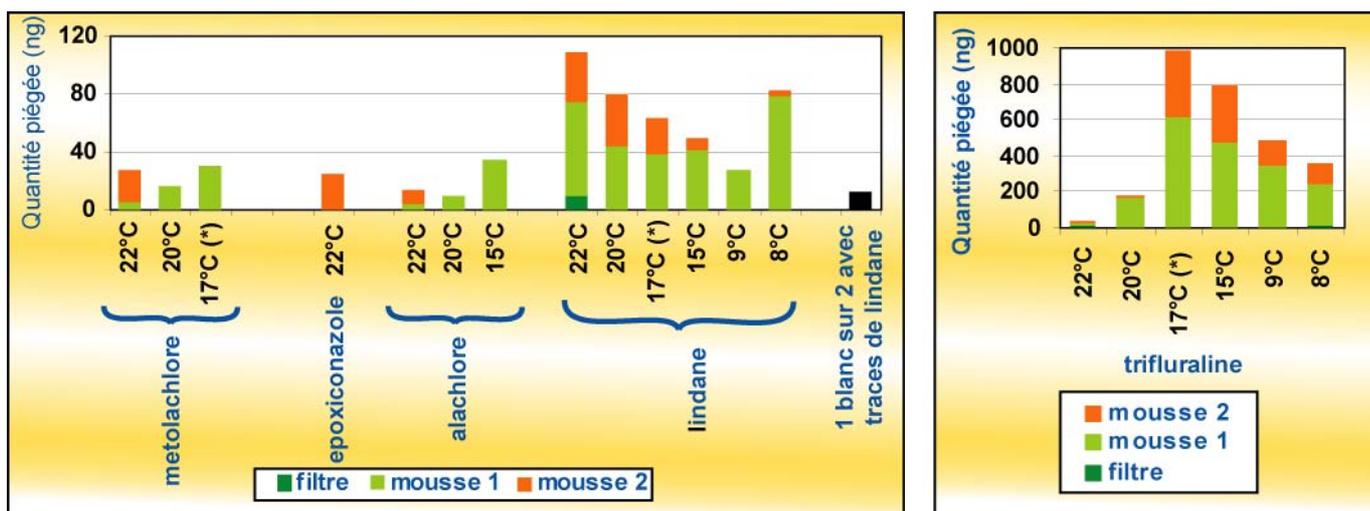


Figure 6 : répartition des quantités de pesticides piégées (en ng) sur le filtre, la première mousse et la seconde mousse en fonction de la température extérieure lors de tests de perçage réalisés à Poitiers d'août à décembre 2003

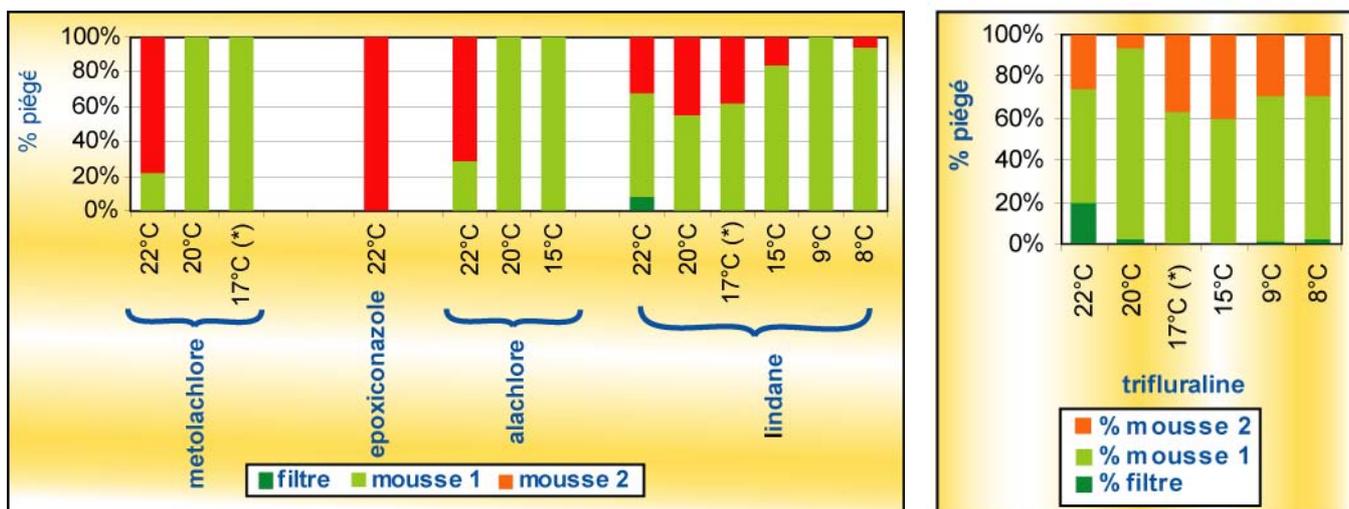


Figure 7 : proportion de pesticides piégés sur le filtre, la première mousse et la seconde mousse en fonction de la température extérieure lors de tests de perçage réalisés à Poitiers d'août à décembre 2003

(*) : la répartition filtre / mousse 1 a été extrapolée pour la mesure réalisée du 2 au 9/09/2003 du fait que le filtre et la première mousse ont été analysés simultanément.

Pour le lindane et la trifluraline, sur nos tests, le perçage semble plus important avec le Partisol qu'avec le DA80 mais la comparaison est délicate du fait qu'une mousse entière a été placée après la première mousse pour le Partisol alors que le tiers d'une mousse a été séparé de la mousse habituellement utilisée pour le DA80. De plus, les résultats de tests effectués par Air Pays de la Loire montraient un perçage beaucoup plus important avec le DA80 que ceux obtenus par ATMO Poitou-Charentes avec le même préleveur.

Les pesticides présentés dans le graphique ci-dessous ont été mesurés sans qu'aucun phénomène de perçage n'ait été constaté. Le système de piégeage est considéré comme très satisfaisant pour ces pesticides. On retrouve parmi ces pesticides un certain nombre de composés retenus sur les mousses, mais également sur les filtres.

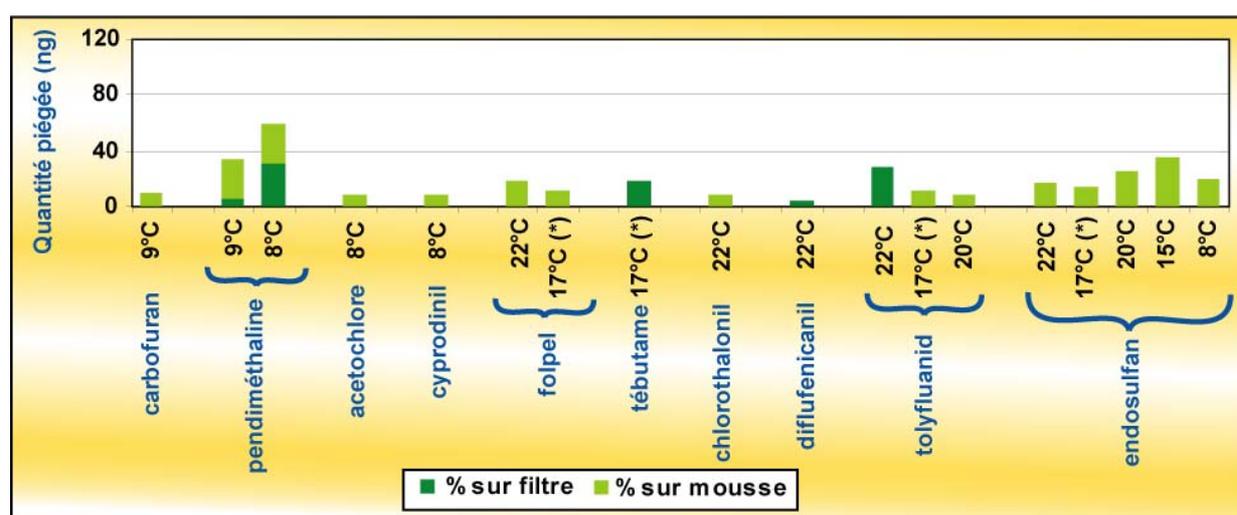


Figure 8 : répartition des quantités de pesticides piégées (en ng) sur le filtre et la première mousse en fonction de la température extérieure lors de tests de perçage réalisés à Poitiers d'août à décembre 2003

1.3 Conclusion sur les tests de perçage

En conclusion, les phénomènes de perçage constatés pour les prélèvements de 24h avec des appareils haut-volumes de type DA80 pour le **lindane** et la **trifluraline** concernent également des prélèvements hebdomadaires avec des préleveurs moyen-volumes de type Partisol pour ces mêmes composés.

Ces deux pesticides sont très volatils, mais d'autres présentant des caractéristiques de volatilité identiques, comme l'endosulfan, ne percent pas. Le mécanisme de piégeage des pesticides sur les mousses en polyuréthane est à l'heure actuelle très mal connu et il serait intéressant de le caractériser afin de pouvoir prévoir les molécules pour lesquelles ce système ne serait pas adapté.

Le perçage du lindane pourrait être lié à la température de prélèvement, le phénomène devenant plus préoccupant lorsque la température augmente. Le perçage de la trifluraline serait assez constant, mais il

pourrait légèrement augmenter lorsque les concentrations sont à la hausse. 3 autres molécules pourraient éventuellement percer à température élevée (metolachlore, epoxiconazole et alachlore). Ces résultats devront être confirmés lors de tests complémentaires. Il serait intéressant de réaliser ces nouveaux tests au printemps afin d'évaluer le système de piégeage pour les pesticides utilisés à cette période.

Nous ne sommes pas encore certains du lien entre la température extérieure et le perçage de certains pesticides. Si cela se confirme, il serait intéressant de réduire la température de piégeage. Après consultation des fournisseurs, un système de prélèvement réfrigéré serait très délicat à mettre en place du fait de phénomènes de condensation qui pourraient survenir. Il serait nécessaire de piéger l'humidité en amont du système de prélèvement ce qui risquerait de contaminer l'échantillon.

Il serait toutefois intéressant de tester d'autres systèmes de piégeage pour les composés qui ne sont pas retenus par les mousses en polyuréthane. Différentes sortes de résines ou de charbon actif pourraient ainsi être testés à l'avenir.

Un double dispositif de mesure des températures avait été installé pour ces essais à proximité des deux cartouches dans le Partisol mais ce système a été partiellement défaillant durant la campagne. Il a cependant montré que les températures près de la cartouche contenant la seconde mousse étaient comprises en moyenne entre 28°C et 38°C lorsque les températures extérieures variaient entre 8 et 24 °C. Ces températures élevées auraient pu entraîner une sous-estimation du phénomène réel de perçage du fait que les pesticides retenus sur la seconde mousse auraient pu être moins bien retenus sur la seconde mousse que sur la première où les températures sont supposées plus faibles. L'installation d'une troisième cartouche après la seconde pourrait permettre de vérifier la représentativité des plus faibles concentrations observées sur la seconde mousse par rapport à la première.

1.4 Indicateurs de perçage

Ce paragraphe reprend les tests d'ATMO Poitou-Charentes et de Lig'Air, mais également ceux effectués par Air Pays de la Loire et l'INERIS dans le cadre du LCSQA. Le protocole utilisé par Air Pays de la Loire est identique à celui d'ATMO Poitou-Charentes et de Lig'Air. Ceux de l'INERIS ont consisté à doper les filtres par des solutions liquides de pesticides, à mettre ensuite en marche le préleveur durant 24 heures et à mesurer les quantités restées sur les supports de prélèvement.

Ce tableau présente la synthèse des résultats de ces 4 organismes. Les résultats sont classés selon les concentrations moyennes en pesticides pour les campagnes réalisées fin 2002 à La Rochelle et Niort ainsi qu'à Poitiers et Niort début 2003 par ATMO Poitou-Charentes.

Les tests réalisés par l'INERIS et Air Pays de la Loire confirment les problèmes de prélèvement pour le lindane et la trifluraline et révèlent un problème pour le dichlorvos, qui est un insecticide présent sous forme gazeuse lors des tests de l'INERIS et qui présente une constante de Henry élevée ($2.58.10^{-2} \text{ Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$).

	Concentrations moyennes fin 2002 – début 2003 en Poitou-Charentes	Préleveur DA80			Préleveur Partisol
		ATMO Poitou-Charentes	Air Pays de la LOIRE	INERIS	ATMO Poitou-Charentes / Lig'Air
Trifluraline	0.947	X	X	X	X
Tébutame	0.635	/			/
Lindane	0.481	X	X	X	X
Alachlore	0.466	/		/	X
Chlorothalonil	0.324	/		/	/
Endosulfan	0.315	/		/	/
Pendiméthaline	0.134				/
Atrazine	0.097	/		/	
Métolachlore	0.096			/	X
Fenpropimorphe	0.058			/	
Dichlorvos	0.049			X	
Aclonifen	0.048				
Chlorpyrifos ethyl	0.042				
Malathion	0.036			/	
Cyprodinil	0.034				/
Lindane alpha	0.029	/			
Fenoxaprop-ethyl	0.015			/	
Oxadiazon	0.012	/		/	
Metazachlore	0.011	/			
Flusilazole	0.010		/		
Epoxiconazole	0.008			/	X
Terbuthylazine	0.006			/	
Diflufenicanil	0.003			/	/
Cyperméthrine	0.002				
Tebuconazole	0.001			/	
Simazine	0.000				
Mercaptodiméthur	0.000				
Hexaconazole	0.000				
Kresoxim méthyl *	0.000				
Parathion méthyl *	0.000				
(* : pesticides recherchés à partir d'août 2003)					
Acetochlore *	0.000				/
Azoxystrobine *	0.000		/		
Bifenox *	0.000				
Bromoxynil octanoate *	0.000				
Carbofuran *	0.000				
Deltaméthrine *	0.000			/	
Diclofop-méthyl *	0.000				
Diméthénamide *	0.000				
Fenazaquin *	0.000				
Flurochloridone *	0.000				
Flurtamone *	0.000				
Folpel *	0.000		/	/	/
Lamba-cyhalothrine *	0.000				
Oxadixyl *	0.000				
Phosmet *	0.000				
Tolyfluanid *	0.000				/

Figure 9 : indicateurs de perçage pour les prélèvements haut-volume avec un préleveur DA80 de Mégatec

(Les croix sont indicatrices d'un sérieux problème de perçage permanent ou ponctuel, alors que les barres signifient qu'il n'y a soit aucun problème, soit qu'un très léger problème qui ne perturbe que peu la mesure)

1.5 Tests de répétabilité de la mesure avec le préleveur DA80

Deux préleveurs haut-débit DA80 ont été mis en parallèle du 16 au 19/09/2003 à Niort afin d'étudier la répétabilité de la mesure en prenant en compte l'incertitude à la fois du prélèvement et de l'analyse. La première mesure a été invalidée compte tenu du fait que l'un des lots de mousses servant au prélèvement a été mal positionné dans la nacelle de l'un des préleveurs. Des écarts nettement plus importants avaient été constatés entre les 2 mesures, ce qui nous rappelle l'importance de suivre rigoureusement le protocole de prélèvement.

Les résultats présentés ci-dessous montrent une **très bonne répétabilité de la mesure pour la plupart des pesticides, exception faite du lindane**. A l'exception de ce composé, les profils de pesticides sont très proches sur les 2 préleveurs. Les écarts absolus sont faibles entre les 2 appareils sauf pour le lindane. La présentation des écarts relatifs aurait montré des résultats assez élevés pour les pesticides les moins abondamment présents sur les supports, mais tout à fait acceptables compte tenu des concentrations mesurées.

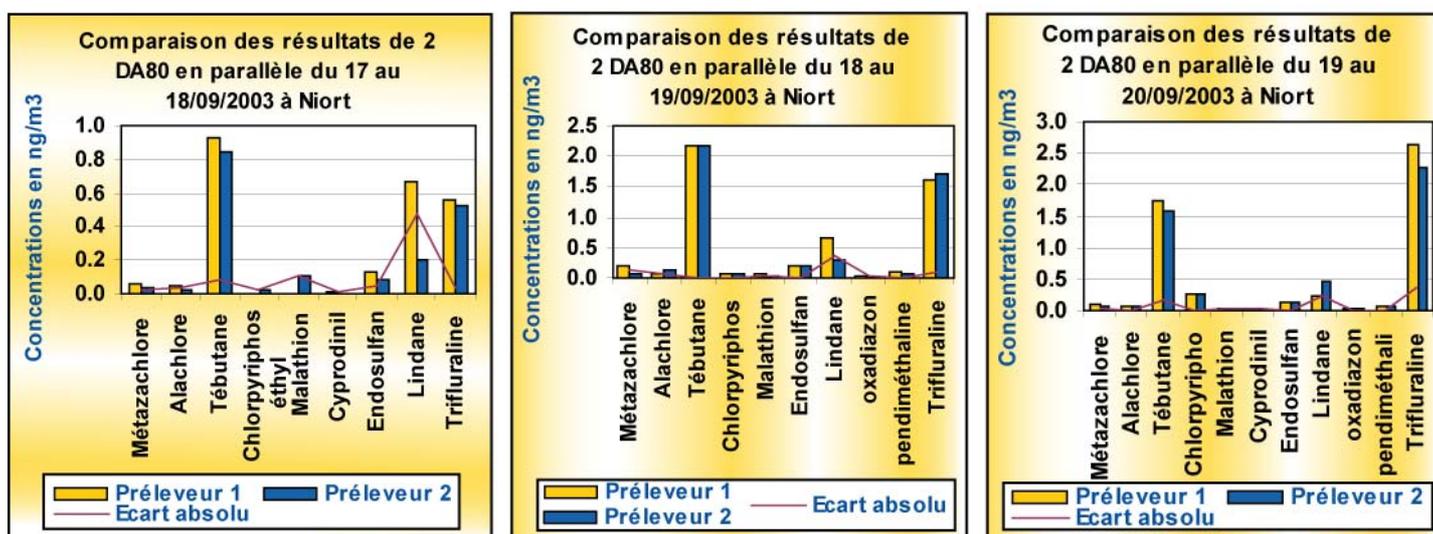


Figure 10 : comparaison de 3 mesures de 24 h en parallèle avec le DA80

Il est également intéressant de constater qu'en fonction du jour de mesure, les profils de pesticides sont globalement assez proches mais les concentrations de tébutane et de trifluraline varient tout de même de manière importante. On se trouve durant cette campagne en pleine période de traitement du colza par ces 2 herbicides. Cela nous rappelle aussi les précautions à prendre lors du suivi de l'évolution des concentrations en pesticides sur une longue période en utilisant un échantillonnage constitué de prélèvements journaliers effectués une fois par semaine. En fonction du jour de prélèvement, les concentrations pourraient être assez différentes pour certains pesticides.

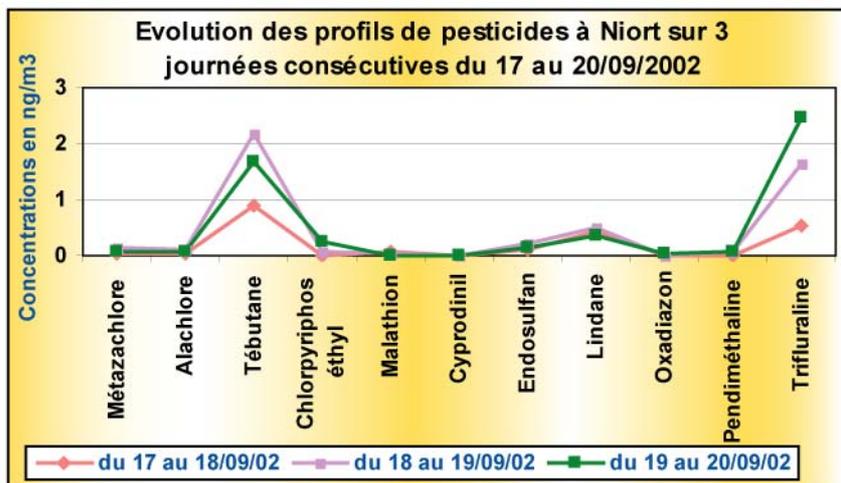


Figure 11 : évolution des profils de pesticides à Niort sur 3 journées consécutives du 17 au 20/09/2002 (moyenne des 2 préleveurs)

On constate également dans le tableau ci-dessous que pour la plupart des pesticides, la variabilité liée à la mesure est inférieure au cours d'une même journée à la variabilité liée au jour de mesure. **Les évolutions de concentrations en pesticides mesurées sur de plus longues périodes seraient donc bien représentatives pour la plupart des composés de variations liées aux concentrations dans l'environnement et non à un artéfact lié à la mesure.** La variabilité liée à l'incertitude de la mesure du lindane ne permet pas de suivre l'évolution de ses concentrations durant les 3 jours de mesure.

	17 au 18/09/02		18 au 19/09/02		19 au 20/09/02	
	Préleveur 1	Préleveur 2	Préleveur 1	Préleveur 2	Préleveur 1	Préleveur 2
Métazachlore	0.07	0.04	0.19	0.08	0.10	0.06
Alachlore	0.05	0.02	0.08	0.14	0.07	0.06
Tébutane	0.93	0.84	2.18	2.17	1.75	1.58
Chlorpyrifos éthyl	0.00	0.02	0.06	0.06	0.25	0.27
Malathion	0.00	0.11	0.05	0.03	0.03	0.00
Cyprodinil	0.02	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00
Endosulfan	0.13	0.08	0.21	0.20	0.13	0.14
Lindane	0.67	0.20	0.67	0.30	0.23	0.45
Oxadiazon	0.00	0.00	0.02	0.00	0.03	0.03
Pendiméthaline	0.00	0.00	0.09	0.08	0.06	0.06
Trifluraline	0.55	0.52	1.61	1.71	2.63	2.27

Tableau 1 : résultats détaillés de la mise en parallèle de 2 DA80 à Niort du 17 au 20/09/2003

2 POURSUITE DE L'ÉVALUATION DES TECHNIQUES D'ANALYSE

2.1 Campagne d'intercomparaison des laboratoires d'analyse

Ianesco Chimie a participé à la campagne d'intercomparaison des laboratoires d'analyse organisée par l'INERIS en 2002 concernant la mesure des pesticides dans l'air. Les résultats se sont avérés très satisfaisants, **lanesco se plaçant parmi les laboratoires les plus performants sur ce type d'analyses.**

2.2 Tests de screening

La liste de pesticides recherchée dans l'air en Poitou-Charentes se résume à une trentaine de molécules. Un nombre beaucoup plus grand de pesticides est toutefois utilisé en Poitou-Charentes : environ 300 substances actives. Nous avons demandé à Ianesco Chimie de rechercher le plus grand nombre possible de pesticides sur 6 prélèvements, soit 90 pesticides, afin de vérifier la pertinence de notre liste par rapport aux utilisations agricoles. La GC/MS a été utilisée à la place de la GC/MSMS et les seuils de quantification ont été plus élevés lors de l'analyse screening. 6 mesures ont été effectuées : 3 à Niort les 01/04, 06/05 et 17/06/2003 et 3 à Poitiers les 15/04, 27/05 et 03/06/2003.

Parmi les molécules mesurées lors des tests de screening et pas recherchées dans l'air habituellement, on peut signaler le folpel utilisé surtout sur vignes et en arboriculture. Malgré le fait que les villes de Niort et de Poitiers ne soient entourées que de très peu de cultures de ce type, le folpel a été mesuré à des concentrations de 0.6 ng/m³ du 17 au 24/06/2003 à Niort et de 0.8 ng/m³ du 3 au 10/06/2003 à Poitiers.

L'oxadixyl a aussi été retrouvé à l'état de traces du 17 au 24/06 à Niort. Mais des interférences ont été constatées empêchant la détermination précise des résultats.

Ces 2 pesticides font désormais partie de la nouvelle liste de molécules recherchée en Poitou-Charentes à partir d'août 2003. Seules ces 2 molécules non recherchées habituellement ont été retrouvées lors des tests de screening ce qui nous confirme la pertinence du choix des molécules de notre liste. Un grand nombre de molécules recherchées lors de ces tests n'étaient toutefois plus très utilisées sur la région. De plus, les seuils de détection étaient plus élevés qu'avec la GC/MSMS.

Les tests de screening se poursuivront par la suite mais nous sélectionnerons les molécules à rechercher en fonction de leurs utilisations et de leurs paramètres physico-chimiques afin de limiter les molécules recherchées à celles les plus susceptibles de se retrouver dans l'air, les plus toxiques et également de réduire les seuils de quantification en recherchant un nombre plus faible de molécules.

2.3 Comparaison des analyses en GC/MS et en GC/MSMS

Lors des tests de screening présentés précédemment, parmi les 90 molécules mesurées en GC/MS se trouvait également la trentaine de pesticides recherchés habituellement en GC/MSMS. Nous disposons ainsi de comparaisons supplémentaires entre les analyses en GC/MS et les analyses en GC/MSMS sur des échantillons d'air. L'écart toléré par le laboratoire pour comparer deux méthodes de mesure est de 40%. Lorsque ces écarts sont supérieurs à 40%, ce sont toujours les mesures en GC/MSMS qui sont inférieures aux mesures en GC/MS. Ces résultats confirment la présence possible et non détectable d'interférences lors des analyses en GC/MS, notamment pour la trifluraline. Bien que ces écarts ponctuels ne se soient produits que dans un sens, nous ne pouvons toutefois pas exclure qu'ils peuvent être également liés à l'incertitude de l'analyse.

En conclusion, la GC/MSMS permet de s'affranchir des interférences constatées en GC/MS. Les phénomènes d'interférences en GC/MS sont souvent identifiables, mais parfois des interférences non visibles se produiraient avec cette technique. L'intérêt de la GC/MSMS est une nouvelle fois confirmé par ces tests.

2.4 Taux de récupération en GC/MSMS

Les tests de taux de récupération consistent à déposer une quantité connue d'un mélange de pesticides sur une mousse en polyuréthane (environ 50 ng de chaque composé pour des mousses de type moyen-volume et 200 ng pour des mousses de type haut-volume). **Les mousses sont dopées avec des quantités de pesticides proches de celles piégées lors de prélèvements d'air. Ramenées aux volumes d'air aspirés par les préleveurs, elles représenteraient des concentrations d'environ 0.3 ng/m³.** Les échantillons ainsi dopés sont ensuite analysés de la même manière qu'un échantillon d'air. On détermine ensuite le pourcentage de l'apport initial récupéré lors de l'analyse. Plusieurs essais sont réalisés afin de déterminer les coefficients de variation de l'analyse pour chaque composé ainsi que les écarts-types.

Selon les méthodes américaines de l'EPA, les taux de récupération sont considérés comme acceptables lorsqu'ils sont compris entre 60 et 120%. Le tableau 2 présente la synthèse des tests de taux de récupération réalisés par Ianesco Chimie pour diverses AASQA. **Ces tests ont été effectués de manière étalée durant plus d'un an pour des mousses de préleveurs moyens ou hauts volumes.**

Parmi les 47 molécules recherchées en GC/MSMS, seules 6 présentent des taux de récupération moyens non acceptables.

Parmi les 8 molécules recherchées en GC/MS et retrouvées au moins une fois dans l'air ambiant avec cette technique analytique, l'ensemble des taux de récupération est acceptable.

	GC/MSMS				GC/MS		
	Population	Taux de récupération moyen (%)	Intervalle de confiance (%)	Incertitude (%)	Taux de récupération moyen (%)	Intervalle de confiance (%)	Incertitude (%)
Acétochlore *	9	88	50%	17%			
Aclonifen	9	100	40%	12%			
Alachlore	14	82	43%	11%	79	32%	7% (pop=18)
alpha-HCH	3	61	86%	50%			
Atrazine	14	76	52%	14%	90	47%	12% (pop=16)
Azoxystrobine *	8	81	63%	22%			
Bifenox *	8	112	45%	16%			
Bromoxynil octanoate *	9	91	27%	9%			
Carbaryl	2	69	4%	3%			
Carbofuran	6	92	33%	13%			
Chlorothalonil	14	68	71%	19%	97	48%	14% (pop= 12)
Chlorpyrifos-éthyl	8	72	38%	13%			
Cyperméthrine	5	122	11%	5%			
Cyprodinil	11	86	65%	20%			
Deltaméthrine *	9	103	32%	11%			
Dichlorvos	7	41	102%	38%			
Diclofop-méthyl *	6	96	21%	8%			
Dilufénicanil	11	91	35%	11%			
Diméthénamide *	6	95	18%	7%			
Endosulfan alpha	14	90	28%	7%			
Epoxiconazole	11	67	69%	21%			
Fénazaquin *	9	94	48%	16%			
Fénoxaprop-p-éthyl	11	99	27%	8%			
Fenpropimorphe	11	43	193%	58%			
Flurochloridone *	6	99	34%	14%			
Flurtamone *	3	52	27%	16%			
Flusilazole	11	61	88%	26%			
Folpel *	9	90	72 %	24%			
Hexaconazole	8	64	112%	40%			
Krésoxim méthyl *	11	61	73%	22%			
Lamba-cyhalothrine *	9	101	39%	13%			
Lindane	14	89	33%	9%	81	34%	8% (pop= 18)
Malathion	5	88	32%	14%			
Mercaptodiméthur	5	77	49%	22%			
Métolochlore	11	97	21%	6%	91	32%	8% (pop= 15)
Métazachlore	11	91	43%	13%			
Oxadiazon	5	74	34%	15%			
Oxadixyl *	6	36	126%	51%			
Parathion éthyl *	6	100	35%	23%			
Pendiméthaline	11	90	43%	13%			
Phosmet *	9	89	43%	14%			
Simazine	8	74	29%	10%			
Tébuconazole	13	39	102%	28%	74	62%	17% (pop= 13)
Tébutame				13%	90	37%	13% (pop= 15)
Terbuthylazine	14	86	50%	13%			
Tolyfluanid *	6	100	19%	8%			
Trifluraline	11	85	71%	21%	78	54%	14% (pop=15)

Tableau 2 : taux de récupération moyens, intervalles de confiance et pourcentages d'incertitudes liées à l'analyse en GC/MSMS et en GC/MS

(* : pesticides recherchés à partir d'août 2003)

2.5 Vers la notion d'incertitudes

Les résultats présentés dans les rapports d'étude d'ATMO Poitou-Charentes montrent des évolutions de concentrations en pesticides dans l'air ambiant sur différents sites ainsi que des comparaisons entre différents sites. Il est cependant important lors de l'interprétation des résultats de tenir compte des différentes incertitudes et des éventuels biais lors de la mesure. ATMO Poitou-Charentes s'est ainsi engagée dans la réalisation de différents tests permettant de valider les méthodes de mesure et d'aller vers l'estimation de l'incertitude de la mesure.

A partir des essais de taux de récupération effectués par Ianesco Chimie, une incertitude de l'analyse a été déterminée.

A ces incertitudes s'ajoutent aussi les incertitudes liées aux pourcentages de pesticides captés sur les supports de prélèvement (voir paragraphes 1.1, 1.2 et 1.3.), à la dégradation éventuelle de ces pesticides avant analyse ainsi qu'au type de préleveur et de stratégie d'échantillonnage... Ces dernières incertitudes sont délicates à évaluer et les tests réalisés permettent dans un premier temps de définir des indicateurs de qualité de la mesure (voir partie 4) permettant de signaler un éventuel problème détecté, plutôt qu'une incertitude chiffrée.

La tableau 2 présente les incertitudes estimées pour l'analyse à partir des essais de taux de récupération. Pour la GC/MS, les incertitudes sont données uniquement pour les molécules retrouvées au moins une fois dans l'air.

L'incertitude indiquée correspond à 2 fois l'écart-type divisé par le taux de récupération moyen que multiplie la racine carrée du nombre de valeurs prises en compte.

L'intervalle de confiance correspond à 2 fois l'écart-type divisé par le taux de récupération moyen.

Un intervalle de confiance de 60% à l'analyse signifie que pour une mesure ponctuelle à 0.8 ng/m^3 , la concentration pourrait être comprise entre 0.3 et 1.3 ng/m^3 . Il faut donc considérer avec précaution les variations de concentrations indiquées. Toutefois, si les écarts peuvent être importants sur une mesure ponctuelle, les moyennes réalisées à partir d'un grand nombre d'échantillons sont beaucoup plus précises. La comparaison de 2 séries de données, par exemple correspondant à deux sites de mesure différents est ainsi tout à fait réalisable. Il faudra cependant tenir compte du type de préleveur utilisé, de l'année de mesure, de la technique d'analyse utilisée... avant de tirer des conclusions.

La plus faible incertitude de mesure est obtenue pour le carbaryl (seulement 3% d'incertitude) mais cette valeur a été obtenue avec uniquement 2 échantillons ce qui est insuffisant.

Pour les autres pesticides, l'incertitude varie entre 5% et 58%.

Ianesco Chimie considère que la mesure n'est pas suffisamment fiable lorsque l'intervalle de confiance est supérieur à 60%, soit pour 13 pesticides.

Nous avons choisi de diffuser tout de même l'ensemble des résultats obtenus, même si la mesure n'est qu'indicative pour certains pesticides.

Parmi les 47 molécules recherchées en GC/MSMS, 14 présentent un intervalle de confiance trop important (> 60%)

Parmi les 8 molécules recherchées en GC/MS et retrouvées au moins une fois dans l'air ambiant avec cette technique d'analyse, l'ensemble des taux de récupération est acceptable.

3 LES BLANCS TERRAINS

La réalisation d'un blanc terrain consiste à faire suivre à un échantillon le même parcours qu'un échantillon habituel mais sans le soumettre à un prélèvement. Le blanc terrain reste posé dans le préleveur dans son emballage pendant la durée du prélèvement. Le but de ces tests, réalisés au moins une fois tous les 10 prélèvements est de vérifier l'absence de contamination lors des différentes étapes du parcours de l'échantillon.

On mesure sur les blancs terrains réalisés d'août 2002 à décembre 2003 des traces de deux pesticides, la trifluraline et le lindane dont les teneurs sur les blancs et l'impact sur les concentrations mesurées sont présentés dans le tableau 3 et les figures 12 et 13.

Nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Si la contamination des blancs terrains est généralement plus importante pour le lindane que pour la trifluraline, l'impact sur les concentrations est en revanche comparable pour ces deux pesticides, du fait des différences de concentrations mesurées prélevés. **Les teneurs mesurées sur les blancs représentent en moyenne 26% (soit le quart) des teneurs mesurées dans l'air pour le lindane et la trifluraline.**
- **Les contaminations des blancs terrains par le lindane et la trifluraline sont très bien corrélées.** Lorsque la contamination augmente pour l'un des composés, elle augmente aussi pour l'autre.
- Si les blancs terrains réalisés avec le Partisol présentent généralement des teneurs en trifluraline et lindane plus faibles que pour le DA80, **l'impact sur les concentrations est par contre légèrement plus élevé avec le Partisol.** Pourtant, les manipulations des échantillons sont nettement plus réduites avec le Partisol qu'avec le DA80.
- Si on compare la contamination en pesticides survenue sur les différents sites, elle a eu le **moins d'influence sur les résultats à Niort (d'août 2002 à juin 2003) et le plus d'influence à Poitiers (durant l'année 2003).**
- **La plus forte influence sur les résultats a été observée durant le troisième trimestre 2003.**

Nous n'expliquons pas ces variations de contamination des échantillons, alors que le protocole de mesure est toujours identique, en fonction de la période de l'année ou du site de mesure.

Il faut tout de même relativiser ces résultats en regardant **l'impact absolu** et non plus relatif des teneurs mesurées sur les blancs sur les concentrations dans l'air.

- On a, en moyenne, une influence sur les concentrations de 0.09 ng/m³ pour le lindane avec le DA80 mais aussi avec le Partisol. Pour la trifluraline, l'impact est plus faible avec en moyenne une influence de 0.05 ng/m³ sur les concentrations avec le DA80 et de 0.07 ng/m³ avec le Partisol.
- L'impact maximal mesuré sur les concentrations tous préleveurs confondus est de 0.25 ng/m³ pour le lindane et de 0.21 ng/m³ pour la trifluraline.

En conclusion :

La mesure du lindane et de la trifluraline peut être légèrement biaisée du fait d'une contamination pouvant survenir lors des différentes étapes de la mesure.

Nous n'avons, à l'heure actuelle, pas identifié l'origine de la contamination mais des tests sont en cours afin de résoudre ce problème.

La contamination des blancs est plus ou moins forte selon les sites de mesure. Elle peut se produire pour deux pesticides : le lindane et la trifluraline. Elle perturbe plus les mesures à Poitiers qu'à La Rochelle et à La Rochelle qu'à Niort. **L'impact sur les concentrations reste cependant faible. Il est en moyenne inférieur à 0.1 ng/m³ et au maximum de 0.25 ng/m³.** Cet impact est plus important lorsque de faibles concentrations sont mesurées dans l'air. Pour les pesticides autres que le lindane et la trifluraline, aucune trace n'a été observée sur les blancs.

Ville	Site	Préleveur	Date	Teneur en lindane (ng)	Teneur en trifluraline (ng)	% de lindane sur le blanc	% de trifluraline sur le blanc
La Rochelle	Place de Verdun	DA80	29 au 30/08/2002	75	30	17 %	1 %
			28 au 29/10/2002	75	25	18 %	5 %
			17 au 18/12/2002	180	120	32 %	28 %
Niort	Hôtel de ville	DA80	4 au 5/09/2002	40	0	9 %	0 %
			18 au 19/09/2002	0	0	0 %	0 %
			18 au 19/09/2002	0	0	0 %	0 %
			23 au 24/10/2002	100	55	37 %	9 %
	Partisol	15 au 22/04/2003	0	0	0 %	0 %	
		27/05 au 03/06/2003	4	0	3 %	0 %	
Poitiers	Les Couronneries	Partisol	6 au 13/05/2003	0	0	0 %	0 %
			17 au 24/06/2003	18	6	72 %	50 %
			29/07 au 5/08/2003	38	32	85 %	213 %
			7 au 14/10/2003	13	11	27 %	1 %
			18 au 25/11/2003	0	0	0 %	0 %
			26/08 au 02/09/2003	22	15	47 %	9 %
	Chasseneuil	Partisol	9 au 16/09/2003	11	22	12 %	37 %
	Hôtel de Région		23 au 30/09/2003	43	36	81 %	86 %
	Bellejouanne						

Tableau 3 : teneurs en pesticides sur les blancs terrains et pourcentages de la teneur mesurée dans l'air simultanément

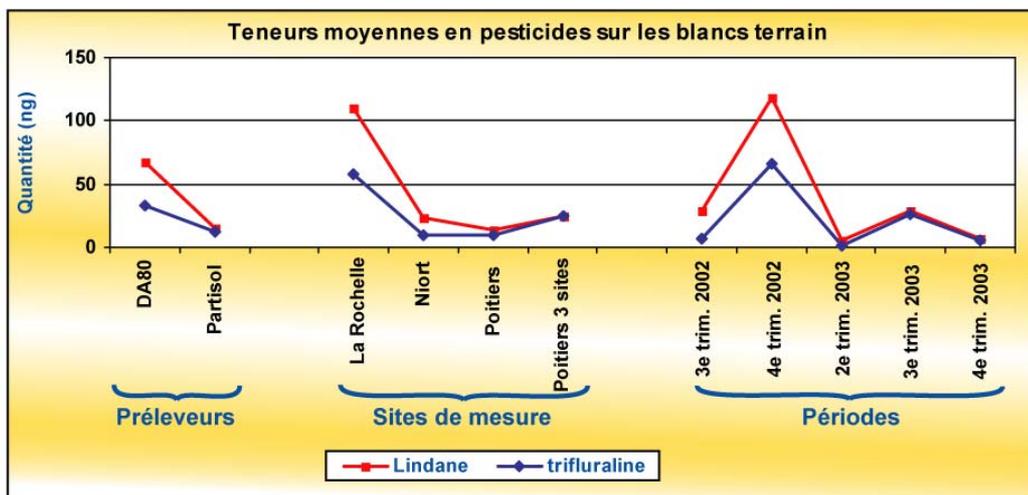


Figure 12 : teneur moyenne en pesticides sur les blancs terrains, par type de préleveur, par site et par période

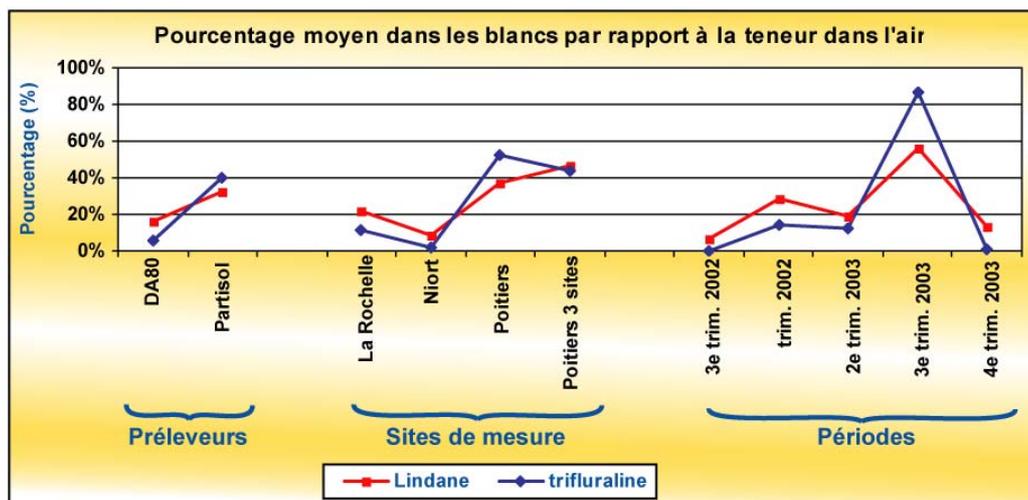


Figure 13 : pourcentage moyen de pesticides dans les blancs par rapport à leur teneur dans l'air par type de préleveur, par site et par période

4 DEFINITION D'INDICATEURS DE QUALITE

Les différents tests effectués permettent de valider la méthode de mesure et de se rendre compte de quelques difficultés métrologiques pour certaines molécules :

- 3 pesticides ont montré qu'ils pouvaient ne pas être bien retenus sur les supports de prélèvement (résultats des tests de perçage).
- 2 pesticides sont fréquemment présents sur les blancs du fait d'une légère contamination des supports de prélèvement.
- 5 pesticides sont difficilement récupérés lors de l'analyse.
- 12 pesticides présentent une répétabilité de l'analyse non satisfaisante.

Les résultats de l'ensemble de ces pesticides sont tout de même diffusés dans nos rapports mais avec précaution. L'impact de l'incertitude de la mesure doit toujours être estimé suffisamment faible pour l'interprétation donnée pour les résultats. Par exemple, pour la trifluraline, la mesure d'une légère augmentation ou diminution des concentrations au cours du temps n'est pas forcément représentative de ce qui se passe réellement dans l'atmosphère. **De plus, certains biais lors de la mesure peuvent ou non présenter un problème en fonction du type d'interprétation des résultats.** Une mesure répétable mais avec un faible taux de récupération permet par exemple de comparer de manière fiable les concentrations en pesticides sur différents sites.

Comment utiliser le tableau 4 pour l'interprétation des résultats ?

Les composés présentant **une croix uniquement dans la case répétabilité** présentent une mauvaise répétabilité de l'analyse. La précision de chaque mesure prise individuellement est mauvaise. Par contre, la moyenne d'une série de mesures s'accompagne d'une meilleure précision du résultat, surtout si le nombre de mesures prises en compte est important.

Les résultats des composés présentant **une croix dans la case taux de récupération moyen et une croix dans la case répétabilité** sont sous-estimés et la mesure est imprécise.

Les résultats des composés présentant **uniquement une croix dans la case « blancs »** peuvent être légèrement perturbés par la présence de traces de ces composés du fait de contaminations. La contamination est le plus souvent faible, et l'influence sur les résultats sera souvent négligeable, sauf lorsque les résultats de mesure sont très faibles. Les seules molécules posant des problèmes de blancs sont le lindane et la trifluraline et les concentrations dans l'air sont le plus souvent nettement supérieures à celles provenant de contaminations.

Les pesticides présentant **uniquement une croix dans la case perçage** avec l'un des deux préleveurs montrent des résultats sous-estimés dans l'air du fait qu'ils peuvent être mal retenus sur les supports de prélèvement. Les problèmes de perçage peuvent être ponctuels, uniquement obtenus lors de conditions

particulières (températures élevées) ou avec l'un des deux systèmes de prélèvement, ou être constatés de manière régulière et importante. Souvent, le phénomène de perçage augmente avec la température extérieure.

Des pesticides peuvent présenter plusieurs problèmes simultanément pour la mesure, il faut alors prendre en compte ces différents biais lors de l'interprétation des résultats.

	Concentration s moyennes fin 2002 – début 2003 en Poitou- Charentes	Perçage haut- volume	Perçage bas- volume	Blancs	Taux de récupération moyen	Répétabilité
Trifluraline	0.947	X	X	X		X
Tébutame	0.635					
Lindane	0.481	X	X	X		
Alachlore	0.466		X			
Chlorothalonil	0.324					X
Endosulfan	0.315					
Pendiméthaline	0.134					
Atrazine	0.097					
Métolachlore	0.096		X			
Fenpropimorphe	0.058				X	X
Dichlorvos	0.049	X			X	X
Aclonifen	0.048					
Chlorpyriphos ethyl	0.042					
Malathion	0.036					
Cyprodinil	0.034					X
Lindane alpha	0.029					X
Fenoxaprop-ethyl	0.015					
Oxadiazon	0.012					
Métazachlore	0.011					
Flusilazole	0.010					
Epoxiconazole	0.008		X			X
Terbutylazine	0.006					
Diflufenicanil	0.003					
Cypermethrine	0.002					
Tébuconazole	0.001				X	X
Simazine	0.000					
Mercaptodiméthur	0.000					
Hexaconazole	0.000					X
Krésoxim méthyl	0.000					X
Parathion méthyl	0.000					
(* : pesticides recherchés à partir d'août 2003)						
Acétochlore *	0.000					
Azoxystrobine *	0.000					X
Bifenox *	0.000					
Bromoxynil	0.000					
Deltaméthrine *	0.000					
Diclofop-méthyl *	0.000					
Diméthénamide *	0.000					
Fenazaquin *	0.000					
Flurochloridone *	0.000					
Flurtamone *	0.000				X	
Lamba-cyhalothrine*	0.000					
Oxadixyl *	0.000				X	X
Phosmet *	0.000					
Tolyfluanid *	0.000					

Tableau 4 : identification de difficultés liées à la mesure pour certains pesticides

(Les croix sont indicatrices d'un problème lié à l'une des étapes de la mesure)

En résumé

Les molécules surlignées en jaune ont été retrouvées de manière importante dans l'air en Poitou-Charentes

Mesure indicative pour le fenpropimorphe, le dichlorvos et le tebuconazole et l'oxadixyl.

Les résultats diffusés dans nos rapports sont donnés uniquement à titre indicatif pour les 3 pesticides : fenpropimorphe, dichlorvos et tebuconazole dont l'analyse n'est pas fiable (faible taux de récupération et forte variabilité de la mesure). De plus, le piégeage du dichlorvos ne semble pas satisfaisant.

Incertitude très importante pour le lindane et la trifluraline (composés très présents dans l'air)

La mesure du lindane n'est pas fiable du fait de biais sur le prélèvement. La présence de ce composé dans l'air est toutefois certaine, même si l'imprécision de la mesure est importante.

Pour la trifluraline, là encore, ce pesticide très présent dans l'air présente une incertitude élevée de la mesure du fait de biais sur le prélèvement et de la mauvaise répétabilité de l'analyse.

Incertitude importante de la mesure pour le chlorothalonil, le cyprodinil, le lindane alpha, l'epoxiconazole, l'hexaconazole, le kresoxim méthyl et l'azoxystrobine, du fait de la mauvaise répétabilité de l'analyse. L'epoxiconazole pourrait, de plus, être mal piégé par les préleveurs Partisol.

Les pesticidesalachlore et métazachlore pourraient ne pas être correctement piégés par le préleveur Partisol lorsqu'il fait très chaud (résultats à confirmer).

La flurtamone présente un taux de récupération légèrement inférieur au seuil acceptable

5 PERSPECTIVES

Quelques pistes peuvent être indiquées pour la poursuite des tests qui permettraient de mieux connaître l'incertitude de la mesure et de continuer à réaliser des interprétations de plus en plus justes sur la contamination de l'air par les pesticides :

- Tests permettant de comprendre et d'éliminer la contamination des échantillons pouvant se produire pour le lindane et la trifluraline.
- Tests de perçage au printemps avec le préleveur Partisol.
- Poursuite des essais de screening en ciblant de manière plus précise les composés à rechercher.
- Tests de répétabilité de la mesure avec le préleveur Partisol.
- Influence de la micro-implantation du site sur la mesure.
- Amélioration de la qualité des incertitudes diffusées pour l'analyse en déterminant ces incertitudes à partir de prélèvements d'air ambiant et non de dopages.
- Détermination des taux de récupération de la mesure en reproduisant en chambre d'exposition des teneurs en pesticides dans l'air.

Dans tous les cas, nous devons prendre en compte les connaissances d'ores et déjà acquises sur l'incertitude de l'analyse et d'éventuels biais sur le prélèvement afin **d'adapter l'interprétation des données à la qualité de la mesure**.

De plus, les biais constatés sur la mesure devraient être l'objet de réflexions et de travaux afin de s'en affranchir. Quelques **pistes d'amélioration de la qualité des mesures** peuvent être indiquées :

- Réduction de la température de prélèvement : installation des préleveurs à l'ombre, installation d'un système de ventilation, voire de réfrigération.
- Des travaux de mise au point analytique seraient souhaitables pour les molécules retrouvées abondamment dans l'air et posant des problèmes de taux de récupération ou de répétabilité.

6 CONCLUSION

Les tests métrologiques réalisés par ATMO Poitou-Charentes et diffusés dans ce rapport ont permis de définir des indicateurs de qualité de la mesure.

Ces indicateurs sont désormais pris en compte lors de l'exploitation des résultats afin d'adapter l'interprétation des données à la précision des mesures.

Une première étape du calcul des incertitudes de la mesure a été réalisée avec l'élaboration de ces indicateurs ainsi que la **détermination de l'incertitude de l'analyse**.

Ces tests métrologiques devront cependant se poursuivre afin de **continuer à mieux évaluer les incertitudes** de la mesure.

Des travaux pourraient aussi être réalisés afin **d'améliorer la qualité des mesures** pour les pesticides qui posent problème.

H LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES

LISTE DES TABLEAUX :

TABLEAU 1 : RESULTATS DETAILLES DE LA MISE EN PARALLELE DE 2 DA80 A NIORT DU 17 AU 20/09/2003	10
TABLEAU 2 : TAUX DE RECUPERATION MOYENS ET POURCENTAGES D'INCERTITUDES LIEES A L'ANALYSE EN GC/MSMS ET EN GC/MS	13
TABLEAU 3 : TENEURS EN PESTICIDES SUR LES BLANCS TERRAINS ET POURCENTAGES DE LA TENEUR MESUREE DANS L'AIR SIMULTANEMENT.....	18
TABLEAU 4 : IDENTIFICATION DE DIFFICULTES LIEES A LA MESURE POUR CERTAINS PESTICIDES	21

LISTE DES FIGURES :

FIGURE 1 : MODE DE SELECTION D'UNE LISTE DE PESTICIDES A RECHERCHER DANS L'AIR AMBIANT EN POITOU-CHARENTES	VII
FIGURE 2 : PARCOURS D'UN ECHANTILLON DE SA PREPARATION A SON ANALYSE	IX
FIGURE 3 : SCHEMA DES SUPPORTS DE PRELEVEMENTS DES PESTICIDES SUR DA80.....	1
FIGURE 4 : RESULTATS DES TESTS DE REPARTITION DES PESTICIDES A NIORT DU 4 AU 5/09/02 ET A LA ROCHELLE DU 16 AU 17/09/02 SUR LE FILTRE ET LES 2 MOUSSES, CONCENTRATIONS EN PESTICIDES SUR LES 3 PIEGES ET CONSTANTES DE HENRY.	2
FIGURE 5 : TENEUR EN TRIFLURALINE DANS LA SECONDE MOUSSE EN FONCTION DE LA TENEUR PIEGEE SUR LE FILTRE ET LA PREMIERE MOUSSE	4
FIGURE 6 : REPARTITION DES QUANTITES DE PESTICIDES PIEGEES (EN NG) SUR LE FILTRE, LA PREMIERE MOUSSE ET LA SECONDE MOUSSE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE EXTERIEURE LORS DE TESTS DE PERÇAGE REALISES A POITIERS D'AOUT A DECEMBRE 2003	5
FIGURE 7 : PROPORTION DE PESTICIDES PIEGES SUR LE FILTRE, LA PREMIERE MOUSSE ET LA SECONDE MOUSSE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE EXTERIEURE LORS DE TESTS DE PERÇAGE REALISES A POITIERS D'AOUT A DECEMBRE 2003	5
FIGURE 8 : REPARTITION DES QUANTITES DE PESTICIDES PIEGEES (EN NG) SUR LE FILTRE ET LA PREMIERE MOUSSE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE EXTERIEURE LORS DE TESTS DE PERÇAGE REALISES A POITIERS D'AOUT A DECEMBRE 2003	6
FIGURE 9 : INDICATEURS DE PERÇAGE POUR LES PRELEVEMENTS HAUT-VOLUME AVEC UN PRELEVEUR DA80 DE MEGATEC	8
FIGURE 10 : COMPARAISON DE 3 MESURES DE 24 H EN PARALLELE AVEC LE DA80	9
FIGURE 11 : EVOLUTION DES PROFILS DE PESTICIDES A NIORT SUR 3 JOURNEES CONSECUTIVES DU 17 AU 20/09/2002 (MOYENNE DES 2 PRELEVEURS)	10
FIGURE 12 : TENEUR MOYENNE EN PESTICIDES SUR LES BLANCS TERRAINS, PAR TYPE DE PRELEVEUR, PAR SITE ET PAR PERIODE	18
FIGURE 13 : POURCENTAGE MOYEN DE PESTICIDES DANS LES BLANCS PAR RAPPORT A LEUR TENEUR DANS L'AIR PAR TYPE DE PRELEVEUR, PAR SITE ET PAR PERIODE.....	18