

Mesure des pesticides dans l'atmosphère en Poitou-Charentes

Développement de techniques de biosurveillance des pesticides

Référence : campagnes 2001 et premier semestre 2002

Date : novembre 2002

Auteur : Fabrice VALLET

La présence de pesticides dans l'atmosphère est aujourd'hui admise comme une réalité, du fait de très nombreuses études publiées dans le monde sur le sujet. En France, en 2000, seuls quelques laboratoires de recherche s'intéressaient à cette problématique, si bien que les données ne concernaient que quelques sites de mesure dont aucun n'était situé dans la moitié sud de la France. Ces données sont de plus hétérogènes, notamment concernant la thématique abordée (étude de la volatilisation après traitement, modélisation, transport...), les techniques de mesure utilisées ainsi que le type de compartiment atmosphérique étudié (eaux de pluies, phases particulaire et gazeuse).

Sur le plan sanitaire, les pesticides peuvent entraîner des effets aigus mais également chroniques sur des populations professionnellement exposées. Concernant l'exposition de la population générale (non agricole) aux pesticides, trop peu de données existent sur les teneurs en pesticides dans l'air ambiant et il n'a pour l'instant pas été montré d'impact sur la population des pesticides présents dans l'air ambiant.

En France, un réseau de surveillance de la qualité des eaux superficielles et souterraines s'est développé afin d'évaluer sur des sites sensibles à différentes périodes de l'année la contamination des eaux par les pesticides. En Poitou-Charentes,

le GRAP (Groupe Régional d'Action contre les Pollutions par les produits phytosanitaires) effectue cette surveillance. En revanche, il n'existe pas à l'heure actuelle de réseau de surveillance des pesticides dans l'air ambiant en France.

Les orientations du Plan Régional pour la Qualité de l'Air en Poitou-Charentes, institué par la Loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Energie du 30 décembre 1996, recommandent l'évaluation des niveaux de pesticides dans l'air ambiant. ATMO Poitou-Charentes, Association Régionale pour la Mesure de la Qualité de l'Air en Poitou-Charentes, a été sollicitée pour développer ces mesures.

La première partie de ce rapport, bibliographique, rappelle le contexte national et régional de l'étude réalisée par ATMO Poitou-Charentes. La seconde partie traite de la sélection de sites de mesure, des protocoles de prélèvement et d'analyse, ainsi que des pesticides à rechercher prioritairement. La troisième partie décrit les tests effectués afin de valider les protocoles de mesure, de les améliorer et d'évaluer les incertitudes de la mesure. La quatrième partie présente les résultats des mesures sur différents sites en Poitou-Charentes ainsi que l'évaluation du comportement de certains pesticides dans l'atmosphère. La cinquième partie traite de l'étude de faisabilité du développement d'une technique de biosurveillance pour l'étude des retombées atmosphériques de certains pesticides.

SOMMAIRE

Avant-Propos	2
Sommaire	3
Résumé.....	4
Liste des abréviations	5
Liste des figures	6
Liste des tableaux.....	7
I Généralités, contexte régional et national	8
I.1 CARACTERISATION DES PESTICIDES.....	8
I.2 L'AGRICULTURE EN POITOU-CHARENTES	9
I.3 MECANISMES DE CONTAMINATION DE L'ATMOSPHERE PAR LES PESTICIDES ET PHENOMENES DE TRANSPORT ..	12
I.4 IMPACT DES PESTICIDES SUR LA SANTE HUMAINE ET SUR L'ENVIRONNEMENT	13
I.4.1 Une évaluation difficile	13
I.4.2 Volonté d'améliorer les connaissances	13
I.4.3 Notions d'exposition et de risque	13
I.4.4 Effets aigus dans les populations professionnellement exposées.....	14
I.4.5 Effets chroniques	15
I.4.6 Ecotoxicité.....	15
I.5 SURVEILLANCE DANS LES EAUX EN POITOU-CHARENTES : LE GRAP	16
I.6 APPROCHE REGLEMENTAIRE	16
I.7 CREATION D'UN GROUPE DE TRAVAIL « MESURE DES PESTICIDES DANS L'ATMOSPHERE » EN FRANCE	17
I.8 ETAT DES LIEUX DES MESURES EN FRANCE	18
I.9 ETAT DES LIEUX DES MESURES AUX USA.....	21
II Campagnes de mesure et protocoles adoptés.....	23
II.1 OBJECTIFS	23
II.2 SELECTION DE DIVERS SITES RURAUX ET URBAINS	24
II.2.1 Divers sites renseignés	24
II.2.2 Microimplantation des sites de mesure	25
II.3 SELECTION D'UNE LISTE DE PRODUITS PHYTOSANITAIRES.....	26
II.3.1 Sélection d'un laboratoire d'analyses	26
II.3.2 Sélection de substances actives	26
II.4 SELECTION DE TECHNIQUES DE PRELEVEMENT ET D'ANALYSE.....	29
III Validation et amélioration des mesures.....	32
III.1 VALIDATIONS ET AMELIORATIONS ANALYTIQUES	32
III.2 COMPARAISON DE PROTOCOLES D'ECHANTILLONNAGE	38
IV Exploitation des résultats de mesure de juin 2001 à juin 2002.....	41
IV.1 CARACTERISTIQUES GENERALES DES PRINCIPAUX PESTICIDES RETROUVES	41
IV.2 RESULTATS PAR CAMPAGNE DE MESURE	42
IV.2.1 Résultats sur le site de Surgères : campagnes printemps et automne 2001.....	42
IV.2.2 Résultats en centre-ville de La Rochelle au printemps 2002.....	46
IV.2.3 Résultats en centre-ville de Cognac au printemps 2002.....	51
IV.3 RESULTATS PAR SUBSTANCE ACTIVE.....	57
IV.3.1 Précautions lors de l'interprétation des résultats	57
IV.3.2 Caractérisation de la présence des 12 pesticides les plus abondamment retrouvés.....	58
V Faisabilité de la mesure des pesticides accumulés dans des végétaux afin d'évaluer les retombées atmosphériques	69
V.1 INTRODUCTION.....	69
V.2 CHOIX DES MOUSSES VEGETALES	69
V.3 CHOIX ET VALIDATION DE PROTOCOLES ANALYTIQUES : ESSAIS EN LABORATOIRE SUR MOUSSES VEGETALES ET LICHENS	70
V.3.1 Développement d'un protocole analytique.....	70
V.3.2 Description du protocole analytique adopté.....	72
V.4 MESURE DES PESTICIDES ACCUMULES DANS DES MOUSSES SUR UN SITE TEST.....	73
V.4.1 Sélection de l'espèce <i>Scleropodium purum</i>	73
V.4.2 Sélection d'un site test et description de la récolte.....	74
V.4.3 Réflexion sur l'importance de la stabilité des composés mesurés dans les mousses	75
V.4.4 Résultats de la mesure test.....	75
V.5 MESURES DANS LES VEGETAUX, INTERPRETATION ET PERSPECTIVES.....	77
VI Conclusion et perspectives	78
Bibliographie.....	79
Annexe : données sur les 11 pesticides les plus abondamment mesurés.....	81

RESUME

Atmo Poitou-Charentes a souhaité évaluer la contamination de l'atmosphère par les pesticides en Poitou-Charentes à l'aide de deux approches complémentaires.

La première consiste à prélever un certain volume d'air sur des filtres en quartz et des mousses en polyuréthane qui sont ensuite analysés au laboratoire. Les mesures ont débuté en 2001 sur le site rural de Surgères et se sont poursuivies en 2002 sur les sites urbains de La Rochelle et de Cognac. Une quarantaine de pesticides a été recherchée et chaque site a fait l'objet de plusieurs mois de mesures au rythme d'un prélèvement par semaine. 11 pesticides ont été plus abondamment retrouvés dans l'atmosphère durant au moins l'une des campagnes de mesure. Il s'agit de 8 herbicides (alachlore, atrazine, terbuthylazine, trifluraline, aclonifen, métolachlore, pendiméthaline et tébutame), de 3 fongicides (chlorothalonil, fenpropimorphe et cyprodinil) et d'un insecticide (lindane). A chaque campagne de mesure, nous avons pu rapprocher les concentrations de pesticides présents dans l'atmosphère des traitements des cultures agricoles environnantes avec ces mêmes pesticides. La contamination de l'air varie ainsi selon les sites et la période de mesure. Le comportement des pesticides mesurés semble différent dans l'atmosphère ; certains ayant un maximum de présence pendant les périodes de traitements agricoles et disparaissant ensuite rapidement, alors que d'autres persistent longtemps dans l'air en dehors des périodes de traitement, à des concentrations pouvant être au moins aussi importantes que pendant les traitements. Le lindane, interdit d'utilisation depuis 1998 en milieu agricole, a également été mesuré sur la plupart des échantillons. Les concentrations en pesticides s'échelonnent de 15 à 4000 pg/m³, alors que les concentrations cumulées atteignent au maximum 5000 pg/m³. Ces campagnes de mesure de pesticides dans l'atmosphère ont aussi

cherché à comparer différents modes de prélèvements (haut-volumes de 24 heures et moyen-volumes de plusieurs jours), à valider et évaluer les limites des protocoles utilisés et améliorer les mesures. Une amélioration importante de la qualité des mesures entre 2001 et 2002 est due au développement et à l'utilisation de la GC/MSMS à la place de la GC/MS et de la HPLC/DAD, par le laboratoire Ianesco Chimie.

La seconde approche d'évaluation de la contamination de l'atmosphère par les pesticides s'intéresse à la mesure de pesticides accumulés dans des mousses végétales forestières. L'espèce *Scleropodium purum* a été choisie du fait de ses propriétés bioaccumulatrices et de sa large répartition sur la région Poitou-Charentes. La première difficulté de la démarche était analytique afin de pouvoir mesurer des pesticides présents à des concentrations de l'ordre du µg/kg ou de la dizaine de µg/kg dans une matrice organique. Ianesco Chimie a résolu ces difficultés par l'optimisation d'une étape de purification sur alumine basique et l'utilisation de la GC/MSMS. Les protocoles analytiques développés lors de dopages de mousses par des quantités connues de pesticides ont été validés par l'analyse de mousses récoltées en forêt de Benon en juin 2002 où de l'atrazine, du cyprodinil, du fenpropimorphe et du métolachlore ont été quantifiés. Cette approche innovante pourrait permettre, à terme, pour des pesticides suffisamment stables dans les mousses, de comparer les retombées en pesticides en provenance de l'atmosphère sur différents sites, chaque mesure étant alors représentative des retombées sur une période beaucoup plus longue que lors de mesures à l'aide de préleveurs. Les deux approches de surveillance à l'aide de préleveurs et par biosurveillance pourraient ainsi fournir des informations complémentaires et intéressantes afin d'évaluer la contamination de l'atmosphère par les pesticides.

LISTE DES ABREVIATIONS

AASQA :	Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air
ACTA :	Association de Coordination Technique Agricole
ADEME :	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
ADI :	Acceptable Daily Intake
ATMO Poitou-Charentes :	Association Régionale pour la Mesure de la Qualité de l'Air en Poitou-Charentes
CPP :	Comité de la Prévention et de la Précaution
DDASS :	Directions Départementales des Affaires Sanitaires et Sociales
DJA :	Dose Journalière Admissible
DRAF :	Direction Régionale de l'Agriculture et de la Forêt
DT50 :	Durée de demi-vie
ENILIA :	Ecole Nationale d'Industrie Laitière et des Industries Agroalimentaires
ENSP :	Ecole Nationale de la Santé Publique
EPA :	Environmental Protection Agency
GC/MS :	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
GC/MSMS :	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la double spectrométrie de masse
GRAP :	Groupe Régional d'Action contre les Pollutions par les produits Phytosanitaires
H :	Constante de Henry
HAP :	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HPLC/DAD :	Chromatographie Liquide Haute Pression avec Détection UV à barrettes de diodes
IAAT :	Institut Atlantique Aménagement des Territoires
IC :	Ionisation Chimique
IE :	Impact Electronique
INRA :	Institut National de Recherche Agronomique
K _{ow} :	Coefficient de partage octanol-eau
LCSQA :	Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air
LIG'AIR :	Association Régionale pour la Mesure de la Qualité de l'Air en Région Centre
LQ :	Limite de Quantification
INERIS :	Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques
MEDD :	Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable
MSA :	Mutualité Sociale Agricole
NO :	monoxyde d'azote
NO ₂ :	dioxyde d'azote
ng/m ³ :	10 ⁻⁹ g/m ³
PAC :	Politique Agricole Commune
PM ₁₀ :	Particules fines inférieures à 10 µm
pg/m ³ :	10 ⁻¹² g/m ³
PRQA :	Plan Régional pour la Qualité de l'Air
PUF:	Polyuréthane Foam (Mousse en Polyuréthane)
SAU :	Surface Agricole Utile

LISTE DES FIGURES

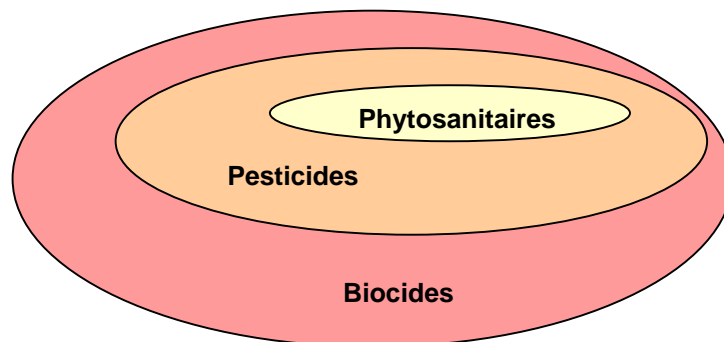
FIGURE 1 : SURFACES DES PRINCIPALES PRODUCTIONS VEGETALES CULTIVEES EN POITOU-CHARENTES POUR LES QUATRE DEPARTEMENTS.....	9
FIGURE 2: DOMINANTE COMMUNALE PAR RAPPORT AU PROFIL MOYEN REGIONAL, DONNEES 1998.....	10
FIGURE 3 : PULVERISATION D'ATRAZINE SUR UN CHAMP DE MAÏS	12
FIGURE 4 : VOIES D'ENTREE ET DE SORTIE DES PESTICIDES DANS L'ATMOSPHERE.....	12
FIGURE 5 : MODES D'EXPOSITION DE L'HOMME ET DES MILIEUX PAR LES PESTICIDES	13
FIGURE 6 : LOCALISATION DE SITES EXPERIMENTAUX DE MESURE DES PESTICIDES DANS L'ATMOSPHERE EN FRANCE	20
FIGURE 7 : LOCALISATION DE SITES EXPERIMENTAUX DE MESURE DES PESTICIDES AUX USA (POINTS ROUGES POUR LES MESURES DANS L'ATMOSPHERE, ET SURFACES JAUNES POUR LES EAUX).....	20
FIGURE 8 : OBJECTIFS DES MESURES DE PESTICIDES DANS L'AIR AMBIANT EN POITOU-CHARENTES	23
FIGURE 9 : LOCALISATION DES SITES EXPERIMENTAUX DE MESURE DES PESTICIDES DANS L'ATMOSPHERE EN POITOU-CHARENTES.....	24
FIGURE 10 : IMPLANTATION DU POINT DE MESURE EN PERIPHERIE DE SURGERES PRES DE L'ENILIA.....	25
FIGURE 11 : IMPLANTATION DU POINT DE MESURE DANS LES CENTRES-VILLES DE LA ROCHELLE SUR LA PLACE DE VERDUN (A GAUCHE) ET DE NIORT SUR LE PARVIS DE L'HOTEL DE VILLE (A DROITE).....	26
FIGURE 12 : SELECTION DE LISTES DE PRODUITS PHYTOSANITAIRES A MESURER PRIORITAIREMENT DANS L'AIR AMBIANT EN POITOU-CHARENTES	27
FIGURE 13 : PARCOURS D'UN ECHANTILLON DE SA PREPARATION A SON ANALYSE.....	29
FIGURE 14 : PRELEVEUR MOYEN-VOLUME R&P PARTISOL PLUS, ECOMESURE (A GAUCHE) ET PRELEVEUR HAUT-VOLUME DIGITEL DA80, MEGATEC (A DROITE).....	30
FIGURE 15 : DIVERS EQUIPEMENTS UTILISES POUR LE CONDITIONNEMENT DU MATERIEL DESTINE AUX MESURES DE PESTICIDES (FOUR A MOUFLE A GAUCHE, CUVE A ULTRASONS AU MILIEU ET DESSICCATEUR A DROITE)	30
FIGURE 16 : RECUPERATION DES SUPPORTS DE CONDITIONNEMENT FILTRE ET MOUSSES DU DA80 APRES PRELEVEMENT, CES ECHANTILLONS SONT ENSUITE TRANSPORTES DANS UN REFRIGERATEUR PORTATIF	30
FIGURE 17 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS DES PRINCIPAUX PESTICIDES RETROUVES DE SEPTEMBRE A NOVEMBRE 2001 SUR LE SITE DE SURGERES	42
FIGURE 18 : RECAPITULATIF DE LA CAMPAGNE DE MESURE EFFECTUEE A SURGERES DE JUIN A NOVEMBRE 2001	45
FIGURE 19 : DISPERSION DES PRINCIPAUX PESTICIDES RETROUVES D'AVRIL A JUIN 2002 A LA ROCHELLE PAR VENTS D'EST OU DE NORD	46
FIGURE 20 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS DES PRINCIPAUX PESTICIDES RETROUVES D'AVRIL A JUIN 2002 SUR LE SITE DE LA ROCHELLE PAR VENTS D'EST OU DE NORD	47
FIGURE 21 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS CUMULEES EN PESTICIDES RETROUVES D'AVRIL A JUIN 2002 SUR LE SITE DE LA ROCHELLE PAR VENTS D'EST OU DE NORD.....	48
FIGURE 22 : RECAPITULATIF DE LA CAMPAGNE DE MESURE EFFECTUEE A LA ROCHELLE D'AVRIL A JUIN 2002	50
FIGURE 23 : DISPERSION DES PRINCIPAUX PESTICIDES RETROUVES D'AVRIL A JUIN 2002 A COGNAC.....	52
FIGURE 24 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS DES PRINCIPAUX PESTICIDES RETROUVES D'AVRIL A JUIN 2002 SUR LE SITE DE COGNAC	53
FIGURE 25 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS CUMULEES EN PESTICIDES RETROUVES D'AVRIL A JUIN 2002 SUR LE SITE DE COGNAC.....	54
FIGURE 26 : RECAPITULATIF DE LA CAMPAGNE DE MESURE EFFECTUEE A COGNAC D'AVRIL A JUIN 2002.....	56
FIGURE 27 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN TRIFLURALINE A COGNAC, LA ROCHELLE ET SURGERES	58
FIGURE 28 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN ATRAZINE A SURGERES, LA ROCHELLE ET COGNAC	59
FIGURE 29 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN ALACHLORE A SURGERES, LA ROCHELLE ET COGNAC.....	60
FIGURE 30: EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN ALACHLORE A SURGERES, LA ROCHELLE ET COGNAC.....	61
FIGURE 31 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN LINDANE A SURGERES, LA ROCHELLE ET COGNAC.....	62
FIGURE 32 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN CHLOROTHALONIL A SURGERES, LA ROCHELLE ET COGNAC.....	63
FIGURE 33 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN TEBUTAME A SURGERES.....	64
FIGURE 34: EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN FENPROPIMORPHE SUR LES 3 PRINCIPAUX SITES D'ETUDE.....	65
FIGURE 35 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN PENDIMETHALINE SUR COGNAC ET LA ROCHELLE.....	66
FIGURE 36 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN TERBUTHYLAZINE SUR COGNAC ET LA ROCHELLE	67
FIGURE 37 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN ACLONIFEN SUR COGNAC ET LA ROCHELLE.....	68
FIGURE 38 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN CYPRODINIL A LA ROCHELLE.....	68
FIGURE 39 : TAPIS DE SCLEROPIDIUM PURUM (A GAUCHE) ET RAMEAU DE SCLEROPIDIUM PURUM (A DROITE).....	73
FIGURE 40 : LOCALISATION DU POINT DE PRELEVEMENT DE MOUSSES DE L'ESPECE SCLEROPIDIUM PURUM.....	74
FIGURE 41 : RESULTATS EN µG /KG DES MESURES DE PESTICIDES DANS LES MOUSSES VEGETALES NON DOPEES RECOLTEES EN JUIN 2002 DANS LA FORET DE BENON	76

LISTE DES TABLEAUX

<i>TABLEAU 1 : COMPARAISON DES SEUILS DE QUANTIFICATION EN NG PIEGES POUR UN PRELEVEMENT HAUT-VOLUME EN FONCTION DES TECHNIQUES ANALYTIQUES UTILISEES</i>	32
TABLEAU 2 : RESULTATS EN NG PIEGES SUR FILTRES ET MOUSSES DE 4 COMPARAISONS DE TECHNIQUES ANALYTIQUES..	34
TABLEAU 3 : COMPARAISON DE RESULTATS EN NG OBTENUS PAR GC/MSMS ET PAR GC/MS AINSI QUE LES ECARTS RELATIFS (%) ET ABSOLUS (EN NG)	35
TABLEAU 4 : RESULTATS DES TAUX DE RECUPERATION (TR) ET COEFFICIENTS DE VARIATION (CV) DES PESTICIDES DE LA LISTE 2001 ANALYSES EN GC/MS	36
TABLEAU 5 : RESULTATS DES 6 BLANCS EFFECTUES AU COURS DES DIFFERENTES CAMPAGNES DE MESURE (EN NG), ESTIMATION DE L'IMPACT SUR LES CONCENTRATIONS (EN PG/M ³).....	37
TABLEAU 6 : CONCENTRATIONS EN NG/M ³ DES PESTICIDES MESURES SUR LES 4 ECHANTILLONS JOURNALIERS HAUT-VOLUME (DA80) ET L'ECHANTILLON DE 4 JOURS MOYEN-VOLUME (PARTISOL PLUS) SUR LE SITE DE SURGERES	39
TABLEAU 7 : CONCENTRATIONS EN NG/M ³ DES PESTICIDES MESURES SUR LA MOYENNE DES 4 ECHANTILLONS JOURNALIERS HAUT-VOLUMES (DA80) ET L'ECHANTILLON DE 4 JOURS MOYEN-VOLUME (PARTISOL PLUS) SUR LE SITE DE SURGERES.....	39
TABLEAU 8 : RESULTATS DES MESURES DE PESTICIDES A SURGERES DE JUIN A NOVEMBRE 2001 EN PG/M ³	44
TABLEAU 9 : RESULTATS DES MESURES DE PESTICIDES A LA ROCHELLE D'AVRIL A JUIN 2002 EN PG/M ³	49
TABLEAU 10 : RESULTATS DES MESURES NON NULLES DE PESTICIDES A COGNAC D'AVRIL A JUIN 2002 EN PG/M ³	55
TABLEAU 11 : RESUME DES ESSAIS DE MISE AU POINT ET VALIDATION DE PROTOCOLES ANALYTIQUES PAR IANESCO CHIMIE	71

I GENERALITES, CONTEXTE REGIONAL ET NATIONAL

I.1 Caractérisation des pesticides



QUELQUES DEFINITIONS :

Le terme **pesticides** (littéralement qui tue les "pestes"), désigne généralement toutes les substances ou les préparations utilisées pour la prévention, le contrôle ou l'élimination d'organismes vivants jugés indésirables ou nuisibles pour les plantes et les animaux pour l'homme (plantes, animaux parasites, champignons ou bactéries). Il s'agit donc, par définition de produits toxiques. Par extension, il peut s'agir de produits de protection du bois (fongicides et insecticides).

On désigne également les **phytoprotecteurs** (ou phyco-pharmaceutiques) utilisés en agriculture, sylviculture, horticulture, à fin de « protection des plantes », les **antiparasitaires** pour animaux d'élevage (y compris poissons), les **pesticides non agricoles**.

CLASSIFICATION :

Selon la nature de l'espèce chimique nuisible que l'on veut contrôler, les produits phytoprotecteurs sont classés en herbicides, insecticides, fongicides, molluscides, nématicides (contre les vers), rodenticides (contre les taupes et les rongeurs) ou corvicides (contre les oiseaux ravageurs).

Les **herbicides** : ils permettent d'éliminer les mauvaises herbes ou les plantes adventives des cultures. Ils agissent par absorption foliaire ou racinaire, on distingue les herbicides systémiques et les herbicides de contact.

Les **insecticides** : ce sont des substances actives destinées à protéger les cultures, la santé humaine

et le bétail contre les insectes. On distingue les insecticides de contact, d'ingestion ou d'inhalation. C'est le groupe de pesticides qui présente le plus de risques pour l'homme.

La notion de **biocides**, il ne s'agit pas de produits « bio », mais ce terme décrit bien ce qu'il désigne : un produit destiné à tuer (-cides) des organismes vivants (bio-), plus récente et plus générale, englobe notamment les pesticides non agricoles (utilisés dans les contextes industriels, agroalimentaires et domestiques) et toutes les substances désinfectantes (par exemple l'eau de javel). Le terme « biocides » recouvrant notamment l'ancienne appellation « pesticides à usage non agricole ».

Les **fongicides** : ce 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 le plus de fongicides sont les céréales et les vignes pour combattre le mildiou et les oïdiums.

La formulation des phytoprotecteurs 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 la rendent utilisable par l'agriculteur.

Du point de vue chimique, les produits phytoprotecteurs sont classés en fonction des groupes chimiques auxquels ils appartiennent.

I.2 L'agriculture en Poitou-Charentes

LA POPULATION AGRICOLE :

Malgré l'importante diminution du nombre d'exploitations (37% entre 1988 et 1997), l'activité agricole reste toujours très nettement au-dessus de la moyenne nationale dans la région : alors

qu'en France la population active d'agriculteurs représente 4% du total des actifs (chiffres 01/99), cette proportion atteint 9% pour le Poitou-Charentes.

L'UTILISATION DU SOL :

En Poitou-Charentes, la surface agricole utilisée (SAU) représente 70 % de la surface agricole totale.

La SAU se décompose notamment en 691 000 ha de céréales (essentiellement blé tendre, maïs

grain et orge), 315 500 ha d'oléagineux (tournesol et colza), 23 600 ha de protéagineux (pois), 98 000 ha de fourrages annuels (maïs), 89 600 ha de vignes et 283 200 ha de surfaces toujours en herbe (voir figure 1).

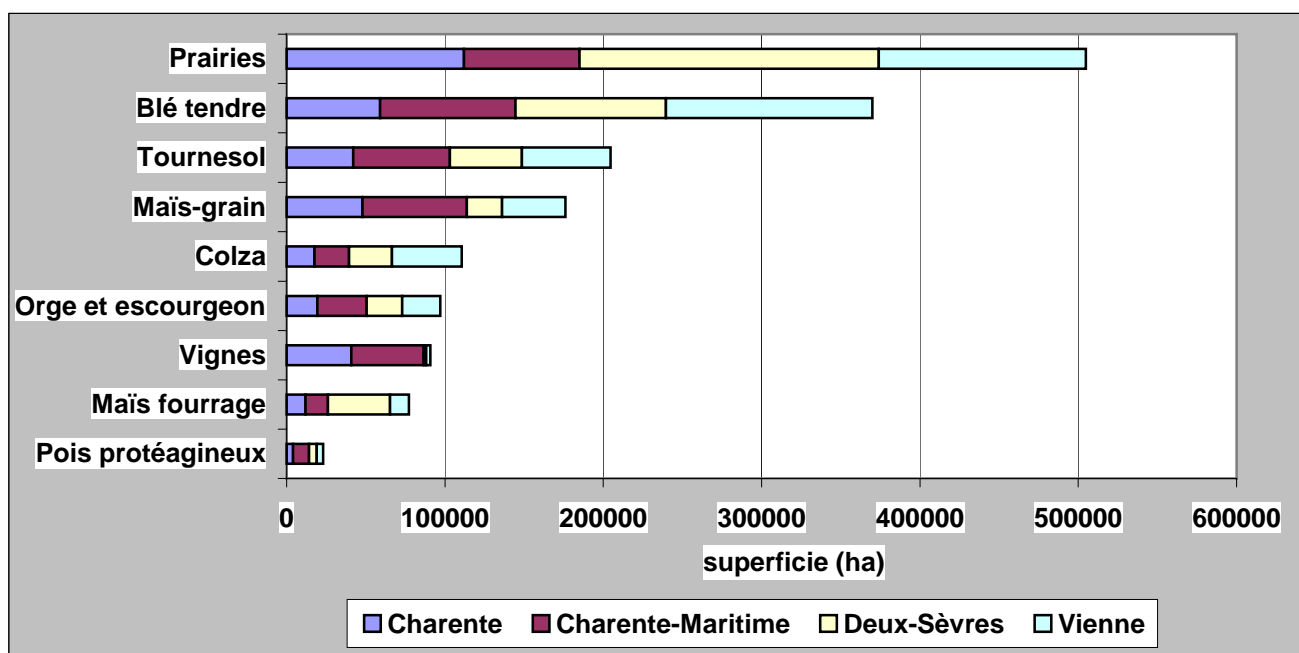


Figure 1 : surfaces des principales productions végétales cultivées en Poitou-Charentes pour les quatre départements

L'utilisation du sol en Poitou-Charentes, replacée dans son contexte national, met en évidence **l'hétérogénéité agricole de cette région** qui apparaît comme une zone de contact entre des aires de production. Les plaines céréalières du bassin parisien se prolongent jusqu'au nord des Charentes ; les régions bocagères de la Vendée s'étendent sur le nord des Deux-Sèvres ; celles du Limousin débordent sur les franges orientales de la Vienne et de la Charente et le Cognaçais est en contact avec la région viticole du Bordelais.

La tendance à la **spécialisation des zones de production** engagée depuis l'après-guerre s'est renforcée au cours de la dernière décennie. Le secteur des grandes cultures apparaît comme le principal bénéficiaire de cette évolution. L'augmentation des surfaces en céréales dans les

zones traditionnelles de production a été le moteur de cette évolution, jusqu'au début des années 80. Elle a ensuite été relayée par la forte extension des surfaces en oléagineux et protéagineux, les mises en culture affectant certains bassins d'élevage et zones viticoles. Cette tendance à la spécialisation de l'agriculture régionale ne doit pas cacher l'existence de zones mixtes et le maintien de l'élevage et de la viticulture dans les aires de tradition.

Après avoir défini 3 types d'utilisation du sol, un profil moyen régional a été réalisé par la DRAF Poitou-Charentes (voir figure 2). La dominante communale représente la ou les catégories qui sont sur-représentées par rapport à leur moyenne régionale respective.

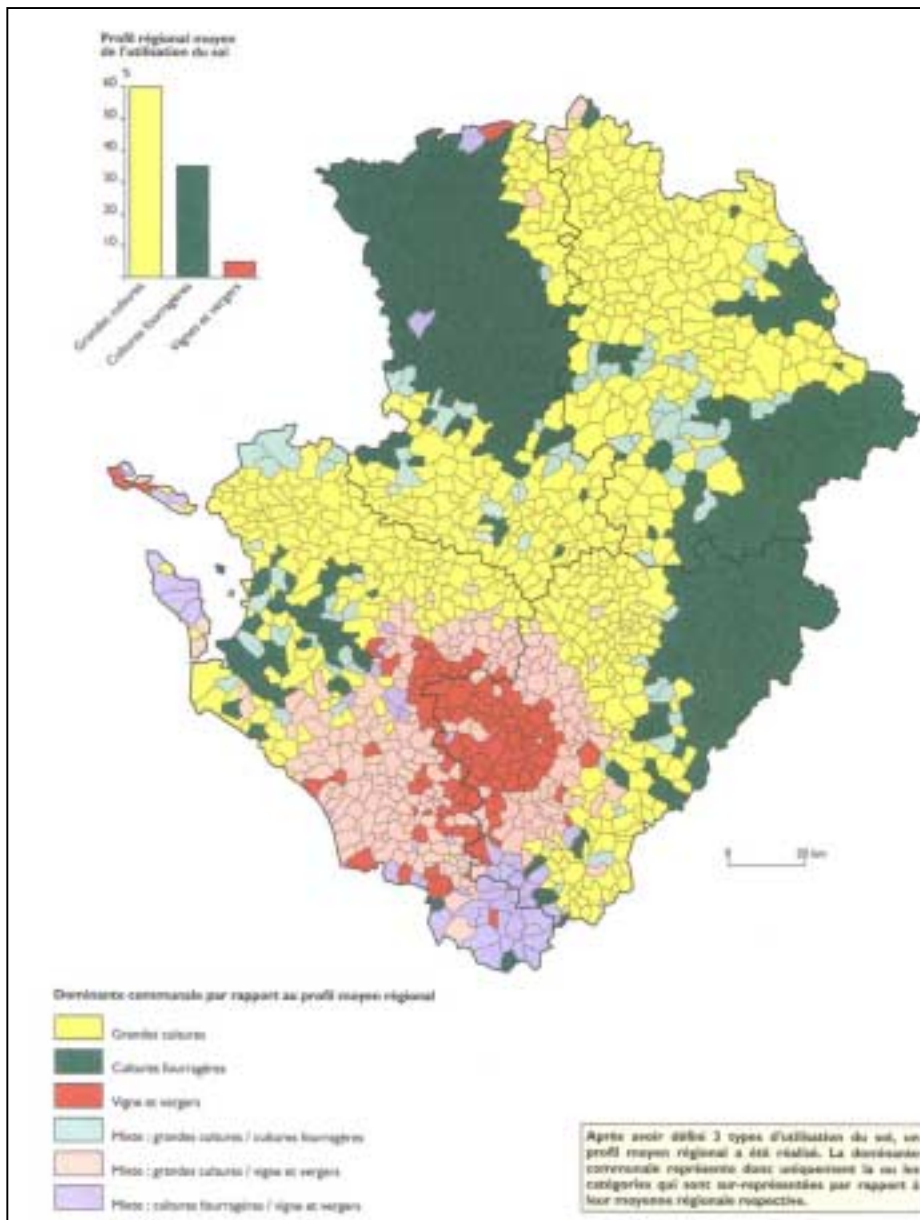


Figure 2: dominante communale par rapport au profil moyen régional, données 1998

LES CEREALES :

« Dans un contexte porteur, la vocation céréalière du Poitou-Charentes s'est affirmée en s'appuyant sur des conditions naturelles favorables à la qualité et sur des structures de production qui se sont adaptées »

Conséquence de la progression régulière depuis plusieurs décennies des surfaces qui leur sont consacrées, les céréales tiennent maintenant une place importante dans l'agriculture de la région puisqu'elles occupent un tiers de la SAU.

Avec plus de la moitié de la sole céréalière, le blé tendre a retrouvé la place qu'il occupait avant la réforme de la PAC. Ce sont principalement les céréales secondaires (orge et avoine) ainsi que le blé dur qui ont pâti de cette réforme.

Le maïs n'a marqué qu'un très léger fléchissement et a dépassé les 175 000 ha qu'il avait atteint en 1993. L'augmentation des surfaces en maïs depuis 1980 est concomitante du développement de l'irrigation ; en moyenne, 75 % du maïs est irrigué. Cette forte présence de l'irrigation permet au Poitou-Charentes d'atteindre des rendements élevés et place la région au 3^e rang de la production nationale.

LES OLEO-PROTEAGINEUX :

« La très forte progression du tournesol au cours des quinze dernières années a conduit le Poitou-Charentes dans le peloton de tête des régions productrices d'oléo-protéagineux. »

Le tournesol a connu une expansion spectaculaire de 1980 à 1990, passant de 40 000 ha à plus de 250 000 ha. Avec le quart des surfaces françaises, le Poitou-Charentes occupe le 1^{er} rang national en surface et en production. Les rendements obtenus, tout en restant dans la moyenne nationale, sont peu élevés, mais cette plante, moins exigeante en eau que le maïs, constitue une alternative intéressante à cette dernière culture en situation non irriguée.

Assez répandue après la seconde guerre mondiale, la culture de colza avait été délaissée dans les années 1970, lors de la campagne contre la teneur en acide érucique. La mise au point de variétés sans acide érucique permet un redémarrage de cette culture, qui occupe

maintenant près de 90 000 ha. Sous climat océanique, le colza est très sensible aux attaques de certaines maladies difficilement maîtrisables (phoma notamment) ce qui se traduit par des rendements très irréguliers d'une année sur l'autre et explique la méfiance des agriculteurs pour pratiquer cette culture à plus grande échelle. La mise au point de variétés résistantes à cette maladie pourrait lui donner un regain d'intérêt.

Les pois protéagineux ont fait leur apparition dans la région vers 1985. Les performances de cette culture, très sensible aux conditions climatiques de printemps, sont insuffisantes pour un large développement. Les superficies se sont stabilisées autour de 30 000 ha.

LES PRODUCTIONS ANIMALES :

598 000 bovins, 254 000 caprins, 727 000 ovins et 146 000 porcins

Avec 38% de la production française de lait de chèvre, et surtout 55% des livraisons à des organismes de transformation, la région occupe la première place en France et en Europe.

Première région française pour la production de viande ovine, le Poitou-Charentes connaît un

effritement constant de ses effectifs qui entraîne une fuite de droits à produire.

Au cours de la vigoureuse restructuration qu'il a subi, le secteur bovin lait, de taille modeste, a acquis un niveau de performance supérieur à la moyenne nationale

A NOTER EGALEMENT :

Assez peu développée en Poitou-Charentes, la filière fruits et légumes est surtout représentée par le melon qui place la région au quatrième rang national avec 18 % du tonnage produit en 1996.

Malgré une augmentation régulière des surfaces boisées, les forêts ne représentent que 15 % du territoire régional se situant en dessous du taux de boisement national qui dépasse les 26%. Entre un secteur industriel du bois fort et une production forestière faible, la région Poitou-Charentes doit trouver le fondement d'une politique de développement des espaces boisés et de consolidation de ses différentes industries tout en sauvegardant sa diversité et son harmonie.

Le Cognac qui représente le Poitou-Charentes dans le monde entier, reste le produit phare de

l'économie agricole régionale, malgré la situation de crise que vit actuellement la viticulture charentaise. Apéritif de légende apprécié dans l'hexagone, le Pineau des Charentes s'exporte aussi avec succès, notamment vers les pays à communautés francophones.

I.3 Mécanismes de contamination de l'atmosphère par les pesticides et phénomènes de transport



Figure 3 : pulvérisation d'atrazine sur un champ de maïs

Les pesticides peuvent être appliqués de plusieurs façons. Il s'agit le plus souvent d'une pulvérisation de liquide sur les plantes et le sol, mais certains pesticides s'incorporent directement dans le sol, sous forme liquide ou de granules ou sont présents directement dans les semences.

Les substances actives atteignent ainsi les plantes, le sol, l'atmosphère où ils sont ensuite transformés et transportés.

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

- Tout d'abord par dérive au moment des applications
- 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 et les courants d'air. A ce

niveau, les traitements aériens contribuent de façon significative à la contamination de l'atmosphère, 25 à 75 % des quantités appliquées seraient transférées.

La **volatilisation** à partir des sols ou de la végétation traitée et de l'eau a été également reconnue comme source de contamination. Chaque molécule possède une plus ou moins grande capacité à se volatiliser définie par sa constante de Henry (rapport de l'hydrosolubilité sur la pression de vapeur). La volatilisation de post-application semble être plus importante que la dérive qui a lieu au moment des applications.

Une fois dans l'atmosphère, ces composés 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 produits phytosanitaires dans l'atmosphère sont résumées dans la figure 4.

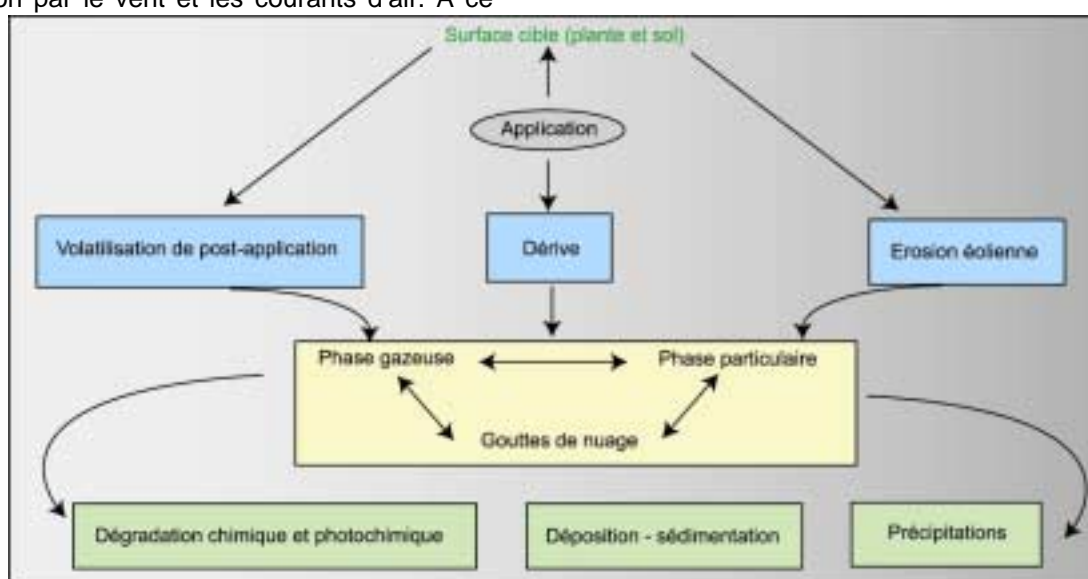


Figure 4 : voies d'entrée et de sortie des pesticides dans l'atmosphère

I.4 Impact des pesticides sur la santé humaine et sur l'environnement

I.4.1 Une évaluation difficile

L'étude des liens entre l'exposition aux pesticides et les effets chroniques sur la santé des populations est délicate compte tenu que les méthodes d'évaluation des risques sanitaires liés à l'environnement ne sont pas encore suffisamment développées.

L'évaluation des risques sanitaires est particulièrement difficile à mettre en œuvre dans la mesure où les facteurs environnementaux vont interférer avec de nombreuses autres composantes individuelles génétiques, biochimiques, physiologiques... mais également avec les facteurs liés aux habitudes de vie, aux comportements,...

L'exposition est de plus identifiée comme un biais dans la majorité des études du fait de son identification difficile. La diversité des produits et des pratiques et l'évolution des matières actives entraînent des difficultés méthodologiques considérables qui limitent l'interprétation des résultats des études épidémiologiques concernant les effets à long terme de l'exposition aux pesticides. Par ailleurs, la mesure des expositions peut être influencée par les situations exceptionnelles, voire accidentelles. Il est en outre difficile de dissocier les effets propres à chaque substance active ; les produits étant souvent utilisés en mélange et les formulations pouvant contenir d'autres produits toxiques.

I.4.2 Volonté d'améliorer les connaissances

Le manque de données objectives concernant les effets des pesticides sur la santé humaine est largement souligné dans les travaux publiés. Face à ce problème, les recommandations tant au niveau international que national vont dans le sens de la mise en œuvre de programmes de recherche ou d'études ciblées sur des aspects particuliers.

Sur le versant population, la recherche fondamentale est préconisée afin de mettre au point des méthodes de surveillance biologique et les études épidémiologiques sont envisagées dans les populations exposées.

Sur le versant produit, il s'agit d'une part de fabriquer des produits moins toxiques mais également de se donner les moyens de mieux connaître les particularités de leur utilisation : type de produits, quantité utilisées, produites, vendues aux différents échelons géographiques.

Sur le versant contamination des milieux, la tendance actuelle semble s'orienter vers la prise en compte de plusieurs milieux de contamination qui au delà de l'eau concerne l'air et les produits alimentaires.

I.4.3 Notions d'exposition et de risque

L'exposition de l'homme aux pesticides s'effectue par différents compartiments de

l'environnement (voir figure 5) : le sol, l'eau, l'air ainsi que les aliments.

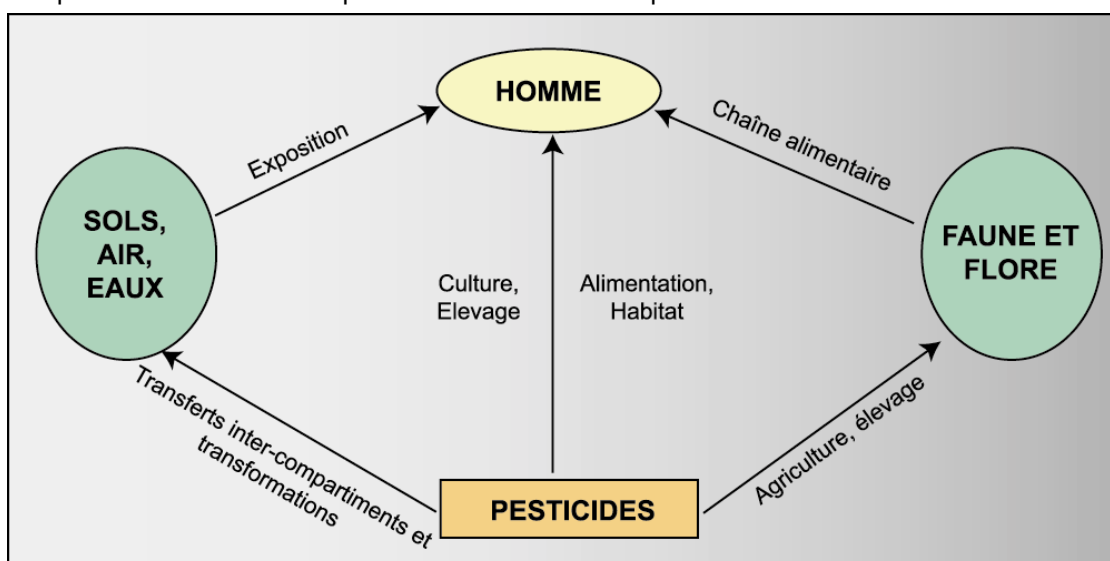


Figure 5 : Modes d'exposition de l'homme et des milieux par les pesticides

Depuis la directive européenne 91/414, l'évaluation du risque environnemental est une obligation réglementaire lors de la constitution de dossiers toxicologiques pour toute nouvelle substance active phytopharmaceutique. La ré-évaluation des substances anciennes se fait maintenant avec les mêmes exigences.

Risque = danger * exposition

Le risque se caractérise par le calcul d'un rapport toxicité / exposition, comparé ensuite à une valeur

seuil. L'exposition se caractérise par le calcul des concentrations environnementales prévisibles dans l'environnement (PEC), et le danger par l'établissement de données d'écotoxicité, déterminées à partir d'essais sur différentes espèces animales et végétales.

Les principales limites de cette approche réglementaire sont la variété des situations environnementales et la diversité des pratiques agricoles.

I.4.4 Effets aigus dans les populations professionnellement exposées

Les agriculteurs constituent une population fortement exposée qui forme un groupe sentinelle pour l'observation d'éventuels effets des pesticides. Cependant, l'effort de surveillance systématique entrepris par la Mutualité Sociale Agricole (MSA) ne porte que sur des manifestations toxiques aiguës ou subaiguës survenant chez les affiliés de cette mutuelle.

L'exposition professionnelle aux pesticides des agriculteurs est le plus souvent saisonnière et correspond à une succession de journées d'utilisation de produits chimiquement différents au cours de la saison et souvent également au cours d'une journée. L'exposition se fait essentiellement par voie cutanée et par inhalation, la voie orale concernerait davantage la population générale par ingestion accidentelle ou intentionnelle de pesticides.

Dans ces populations, les pesticides peuvent provoquer à la fois des effets aigus et/ou chroniques. Les différents travaux sur les effets aigus des pesticides retiennent principalement :

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

Les répercussions sur la santé sont identifiées facilement quand elles sont consécutives à une

intoxication massive, le lien étant objectivable entre exposition et effets. Toutefois, certains travaux ont pu montrer qu'une intoxication massive pouvait entraîner des conséquences gravissimes allant jusqu'au décès chez certains individus alors que pour d'autres le témoin de l'intoxication n'est retrouvé qu'à partir de signes biochimiques. Ces manifestations biochimiques nécessitent pour être mises en évidence des dosages spécifiques qui ne sont pas systématiquement mis en œuvre.

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

70 % des effets indésirables sont survenus à la suite de traitements effectués à l'extérieur, l'analyse des moyens de protection montre que 55% des opérateurs ne portaient aucune protection.

Lors des homologations, le port de protections préconisées par les industriels a été pris en compte pour démontrer que le risque était acceptable. Cependant, lors d'observations du travail des agriculteurs dans des études d'ergonomie, il a été mis en évidence que le nombre de traitements effectués dépassait ce qui est prévu par les homologations et que les protections sont plus ou moins utilisées selon la nature de la production.

I.4.5 Effets chroniques

I.4.5.1 Pesticides et cancer

Si les données demeurent controversées chez l'adulte à l'exception des lymphomes, des associations sont plus fréquemment retrouvées dans les cancers de l'enfant.

Chez l'enfant, plusieurs pathologies sont suspectées : les tumeurs cérébrales, les leucémies et les néphroblastomes.

Dans les tumeurs cérébrales une association est fréquemment évoquée lors d'une exposition professionnelle des parents au moment de la grossesse. Une augmentation de risque de

survenue de ce type de cancer est retrouvée dans une grande majorité d'études.

Dans les leucémies, une association est retrouvée pour une exposition professionnelle de la mère, l'augmentation de risque est retrouvée dans 50% des études.

Plus généralement, le risque potentiel est largement évoqué dans les revues de la littérature et la sensibilité des enfants aux pesticides apparaît plus grande que chez l'adulte.

I.4.5.2 Pesticides et troubles de la reproduction

Un pesticides a un effet démontré sur la reproduction humaine : le DBCP (dibromochloropropane) en diminuant la fertilité masculine. Les mécanismes d'action varient selon les produits utilisés et se révèlent complexes et non totalement explorés : les pesticides peuvent interférer avec les hormones, les facteurs de croissance ou les neurotransmetteurs.

Plusieurs phénomènes sont étudiés dans les différentes études : infertilité masculine, mort fœtale, prématurité, hypotrophie, retard de

croissance intra-utérin, malformations congénitales. En terme de résultats, le lien entre exposition aux pesticides et malformations congénitales est envisagé dans de nombreuses études et plus particulièrement pour les malformations orofaciales.

Par ailleurs, l'excès de risque d'infertilité masculine et/ou féminine, de mortalité fœtale, et de répercussion sur le fœtus (hypotrophie, prématuré, retard de croissance utérin) est largement mis en avant.

I.4.5.3 Pesticides et troubles neurologiques

L'étude des manifestations neurologiques en lien avec l'utilisation des pesticides est actuellement moins documentée, cependant les mécanismes d'action des produits permettent d'envisager l'hypothèse d'une action neurotoxique.

Le lien entre l'utilisation des pesticides et la survenue d'une maladie de Parkinson, apparaît actuellement comme possible et fait l'objet de nombreux travaux.

I.4.6 Ecotoxicité

Comparée à la toxicité humaine, la toxicité pour les espèces environnementales passe souvent au second plan dans les processus d'homologation. L'impact sur les espèces pollinisatrices, les auxiliaires en agriculture, la microflore et la microfaune des sols n'est étudié que pour les nouvelles molécules actives conformément à la directive européenne 91/914.

Les formulations sont testées pour leur toxicité aiguë chez les mammifères ; elles devraient l'être aussi pour les autres espèces, ce qui est loin d'être le cas. Les conséquences à long terme de la toxicité et de l'écotoxicité des traitements ne sont pas prises en compte à leur juste mesure. Les essais réalisés ne visent qu'à parer aux effets à court terme, les effets à plus long terme sur la dynamique environnementales ne sont ni pris en considération, ni étudiés.

Si l'évaluation des matières actives est relativement approfondie depuis la directive communautaire de 1991, cela n'est pas le cas des formulations, pour lesquelles la question des interactions est quasiment occultée, les essais normalisés requis pour l'évaluation des matières actives ne sont pas toujours réalisés avec les produits formulés. Les effets d'interactions entre les composants des formulations, et ceux résultant des traitements successifs effectués sur une même parcelle de culture ne sont pas connus, faute d'études sur site, d'évaluation suffisante et de prise en compte du problème.

De l'utilisation accumulée de pesticides, il résulte une dégradation lente et progressive de la biodiversité des sols agricoles qui peuvent être assimilés plus à des systèmes artificialisés dévolus à une culture intensive qu'à des écosystèmes terrestres naturels. Ce processus de dégradation de la vie biologique en milieu terrestre est consécutif à l'intensification du système de production qui a longtemps été la règle en agriculture.

Les produits phytosanitaires parviennent jusqu'au sol et touchent bactéries, champignons, algues, vers de terre et insectes. Cela peut avoir un effet nocif sur la fertilité du sol. En effet, les vers de terre sont des agents actifs de la fertilité du sol. Ils sont atteints par les pesticides via l'eau polluée qui imbibe le sol.

Les produits phytosanitaires et plus particulièrement les insecticides sont dangereux aussi pour les prédateurs, parasites et compétiteurs des ravageurs cibles. On constate globalement la diminution des effectifs d'insectes et d'autres invertébrés.

Pour ce qui est des oiseaux, de nombreux cas mortels ont été recensés (ingestion directe de granulés ou d'insectes ayant ingéré des toxiques). Les mammifères peuvent aussi être touchés par la nourriture contaminée (perturbation de la différenciation sexuelle) lors d'une exposition péri ou néonatale à certains produits comme l'aldrine, l'atrazine, le chlordane ou la dieldrine.

I.5 Surveillance dans les eaux en Poitou-Charentes : le GRAP

Des mesures de pesticides sont réalisées dans les eaux de surface et souterraines de la région par le GRAP Poitou-Charentes (Groupe Régional d'Action contre les Pollutions par les produits phytosanitaires).

Le Réseau Régional de suivi de la Qualité des eaux superficielles est composé de 28 points de prélèvement répartis entre les zones les plus à risque de la région ; 3 prélèvements ont été effectués pour chaque point en 2000.

Le fait marquant à retenir des campagnes de mesure 2000 est la prédominance de 2 substances mères et de leurs produits de dégradation qui contribuent majoritairement à la

pollution phytosanitaire des eaux superficielles : le glyphosate et l'atrazine. D'autres composés sont retrouvés à plus faibles concentrations et moins fréquemment.

La répartition des transferts de produits phytosanitaires vers les eaux superficielles est fortement influencée par la nature du sous-sol. Les territoires à dominante élevage, situés sur les roches cristallines du socle, ne sont pas exempts de pollution par les produits phytosanitaires.

Les pics de concentrations sont observés dans les eaux superficielles à la suite des applications phytosanitaires du printemps.

I.6 Approche réglementaire

Aucune norme n'existe concernant les concentrations en pesticides dans l'atmosphère. Si des normes réglementaires sont fixées en fonction des données de toxicité pour les aliments végétaux et animaux, ce n'est pas le cas pour l'eau, pour laquelle les teneurs limites ont été fixées en fonction d'autres considérations, notamment analytiques.

L'autorisation de mise sur le marché des produits phytosanitaires est basée sur une double base juridique : le décret n°94-359 ainsi que la directive européenne 91/414/CE qui entraîne la nécessité de réexaminer les anciennes substances actives en vue de leur inscription à l'annexe 1. Cette directive s'accompagne du retrait du marché d'un grand nombre de substances actives jusqu'en 2003.

I.7 Création d'un Groupe de travail « mesure des pesticides dans l'atmosphère » en France

Création d'un groupe de travail en France « mesure des pesticides dans l'atmosphère »

En avril 2002 a été créé un groupe de travail réunissant plusieurs AASQA (Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'air) sur le thème de la mesure des pesticides dans l'air ambiant. En effet, un grand nombre de Plan Régionaux pour la Qualité de l'Air (PRQA) prévoit des études sur les

niveaux de pesticides dans l'atmosphère, et les AASQA ont été sollicitées pour mener à bien ces études. Lig'Air, ATMO Poitou-Charentes ainsi que l'INERIS ont débuté des campagnes de mesure en 2001 ; un plus grand nombre d'AASQA a fait de même en 2002.

Objectifs à long terme : « orienter de manière efficace les politiques de prévention des risques liées à l'usage des pesticides »

Si la mesure des produits phytosanitaires dans l'air ambiant est souvent mentionnée dans les documents d'orientation générale comme les PRQA ou le programme d'Action pour l'Environnement pour la période 2001-2010, elle est pour l'instant rarement identifiée comme un outil adéquat pour la gestion du risque ou pour la réduction et la rationalisation de l'usage des pesticides. Compte tenu notamment des difficultés

météorologiques liées à la mesure, de la grande diversité des substances actives homologuées, et de l'état d'avancement des connaissances sur la compréhension des phénomènes entrant en jeu, il paraît difficile dès à présent de définir un plan de surveillance des pesticides dans l'air ambiant, qui orienterait de manière efficace les politiques de prévention des risques liées à l'usage des pesticides.

Objectifs à moyen terme : « mieux comprendre la dispersion des polluants d'origine agricole » « mieux connaître l'exposition réelle des populations »

La mesure des pesticides dans l'air se limitera pour les 2 ans à venir à développer les études et recherches exploratoires, visant à mieux comprendre la dispersion des polluants d'origine agricole et à mieux connaître l'exposition réelle des populations. Le premier objectif du groupe de

travail ou groupe d'apprentissage "mesure des pesticides dans l'air ambiant" sera de développer les outils nécessaires à la mesure, dans de bonnes conditions de représentativité et de reproductibilité, des pesticides dans l'air.

Exemples de thèmes de travaux à court terme du Groupe de travail

Développement d'une méthodologie de hiérarchisation des produits phytosanitaires à mesurer prioritairement dans l'air ambiant basée sur des critères objectifs de tonnages, de toxicité et de risque de présence dans l'atmosphère.

Centralisation des résultats de mesure, comparaison des résultats obtenus et réalisation de synthèses.

Comparaison et validation de protocoles de prélèvement et d'analyse, rédaction de plans qualité.

Liaison avec les programmes nationaux ou locaux existants.

I.8 Etat des lieux des mesures en France

Plusieurs travaux de recherche sont engagés en France depuis la fin des années 80 concernant la présence des produits phytosanitaires dans les différents compartiments de l'atmosphère, à savoir l'eau de pluie, les brouillards, mais également dans les phases

gazeuse et particulaire. Ce paragraphe ne décrit pas de manière exhaustive l'ensemble des travaux effectués en France sur les pesticides dans l'atmosphère; il ne traite pas non plus des travaux des AASQA.

TECHNIQUES DE PRELEVEMENT ET D'ANALYSE :

Les pesticides sont présents dans l'atmosphère sous 3 formes : particulaire, gazeuse ou liquide. Ils sont présents à l'état de traces et ont une stabilité chimique variable. Aucun analyseur ne peut à l'heure actuelle donner une estimation directe des concentrations en pesticides.

effectuée essentiellement par chromatographie, les pesticides doivent d'abord être extraits des adsorbants. L'extraction est réalisée soit à l'aide de solvants, soit par thermodesorption, en fonction du matériel disponible et de la stabilité thermique des pesticides.

La mesure des pesticides en phases gazeuse et particulaire requière des méthodes de piégeage des pesticides sur adsorbants suivies d'une analyse en laboratoire. La plupart des systèmes de piégeage utilisent des filtres en fibres de verre pour la phase particulaire et un adsorbant spécifique pour la phase gazeuse (résine XAD-2 notamment, mais de nombreux autres adsorbants ont été testés). Des préleveurs « haut-volume » ont été le plus fréquemment utilisés pour ces études. Au contraire, Clément et al. a utilisé de plus faibles débits sur de courtes périodes juste après un traitement quand les concentrations attendues étaient très élevées. Avant l'analyse,

Concernant les mesures dans les eaux de pluie, des collecteurs spécifiques construits à partir de matériaux inertes ont été utilisés afin de limiter l'adsorption des pesticides sur les parois des collecteurs. Les échantillonneurs utilisés pouvaient collecter soit uniquement la phase liquide, soit les précipitations totales contenant également les poussières déposées.

Concernant la mesure des pesticides dans les brouillards, Millet et al. a utilisé des préleveurs permettant de collecter l'ensemble des gouttelettes de taille comprise entre 1 et 100 µm.

SITES DE PRELEVEMENT :

L'essentiel des études effectuées en France ont été effectuées dans les 3 régions : Bretagne, Ile de France et Lorraine (Alsace et Vosges). Plusieurs types de sites ont été étudiés (voir figure 6) :

Site « retiré » :

Aubure dans les montagnes Vosgiennes, à 1100 mètres d'altitude et à plus de 30 km des cultures les plus proches.

Sites ruraux :

- La Ferté-sous-jarre (50 km à l'est de Paris) : proximité d'un champ traité avec

les triazines, ce site ayant été choisi afin d'évaluer les concentrations maximales en milieu rural

- Le Rheu (proche de Rennes), situé à proximité d'une ferme
- Trémargat (Bretagne), éloigné par une parcelle de 100 ha des sources d'émission
- Colmar, à proximité de cultures de maïs et de vignes

Sites urbains : Paris et Strasbourg

COMPOSES MESURES :

En Bretagne :

Des herbicides présents dans les eaux de pluie ont été recherchés (atrazine, dinoterbe, alachlore, diuron, isoproturon et simazine) sur deux sites (Trémargat et Le Rheu), durant un an en 1994 et 1995.

De récents travaux ont été effectués en Bretagne juste au dessus d'un champ traité par application d'atrazine (Clément et al.) et d'atrazine et d'alachlore (Millet et al.)

En Ile de France :

Mesure des concentrations en atrazine dans l'air et les eaux de pluie en milieu rural en 1991 par Chevreuil et al.

Comparaison des concentrations mesurées en organochlorés, phénylurées et triazines en milieu rural et urbain en 1992 et 1993 par Chevreuil et al., mais également par Binstein et Devillers. Les

mesures ont concerné les eaux de pluie sur les deux sites et les pesticides en phase gazeuse uniquement sur le site rural.

Etude des concentrations en lindane mesurées de 1986 à 1991 à Paris par Granier et Chevreuil ainsi que Binstein et Devillers.

En Alsace,

Millet et al. a étudié la présence de pesticides dans les brouillards sur un site rural durant 2 ans de 1991 à 1993 et durant un an sur le même site dans l'eau de pluie et en phases particulaire et gazeuse. 13 pesticides ont été recherchés parmi lesquels 4 n'étaient plus utilisés en Europe. Les échantillons ont été prélevés en dehors des périodes de traitement.

Sanusi et al. a étudié durant 2 ans les variations spatiales de présence de 11 composés (α -HCH, γ -HCH, HCB, mecoprop, phosalone, carbofuran, carbaryl, atrazine, trifluraline, isoproturon et diuron) sur 3 sites (Strasbourg, Colmar et Aubure).

CONCENTRATIONS RENCONTREES EN PHASES GAZEUSE ET PARTICULAIRE :

Des pesticides ont été retrouvés dans l'ensemble des phases atmosphériques :

- 19 composés différents ont été détectés dans les eaux de pluie
- 22 en phases particulaire et gazeuse
- 11 dans les brouillards

La plupart des composés retrouvés en France sont des herbicides (alachlore, triazine, atrazine, cyanazine, simazine, améthryne, terbuthylazine, terbuméton, trifluraline, isoproturon, diuron et dinoterbe), mais également des insecticides (aldrine, DDT, dieldrine, lindane, carbofuran, fenpropratine, phosalone, parathion méthyl) et un fongicide : HCB.

Cette liste n'est pas exhaustive et n'est certainement pas représentative de la contamination atmosphérique actuelle ; seuls les composés recherchés ont pu être trouvés. Toutefois, plusieurs composés ont été cherchés et non trouvés, comme notamment les phénylurées (isoproturon, chlortoluron, diuron, monolinuron, linuron et néburon) qui n'ont été trouvées à Paris ni dans l'air ambiant ni dans les précipitations.

Pour les mesures en phases gazeuse et particulaire, les concentrations publiées sont le plus souvent la somme des phases particulaire et gazeuse, mais quelques études s'intéressent également à la distribution entre les deux phases. La plupart des concentrations s'échelonnent de quelques dixièmes à quelques dizaines de ng/m^3 . De plus fortes concentrations ont cependant été mesurées par Clément et al. lors de mesures juste après l'application au champ d'atrazine, et par Sanusi pour le mecoprop. Plusieurs composés ont été recherchés dans plus d'une région. Les phénylurées, l'isoproturon et le diuron ont été recherchés dans les trois régions, mais n'ont été retrouvés qu'en Bretagne et en Alsace. L'atrazine a été recherché dans les 3 régions et a été mesuré à des concentrations voisines allant du seuil de détection à quelques ng/m^3 . Des mesures de HCB, lindane et DDT effectuées à Paris et en Alsace ont montré des concentrations similaires pour le HCB (proches de 0.5 ng/m^3), et légèrement supérieures en Alsace pour le DDT et le lindane.

DES OBJECTIFS VARIES :

L'INRA de Paris Grignon s'attache à développer des modèles de volatilisation de pesticides à partir de sols traités, utilisant pour cela des chambres de volatilisation. L'ENSP de Rennes s'intéresse plus particulièrement à l'étude des flux verticaux de pesticides juste après un traitement. En Alsace, les migrations de pesticides de zones agricoles vers

des zones non agricoles ont été étudiées. Les sites sont également variés, pouvant être aussi bien ruraux qu'urbains... Ces données sont donc relativement hétérogènes et il est important de connaître le contexte de l'étude si l'on veut utiliser ces résultats à des fins comparatives.

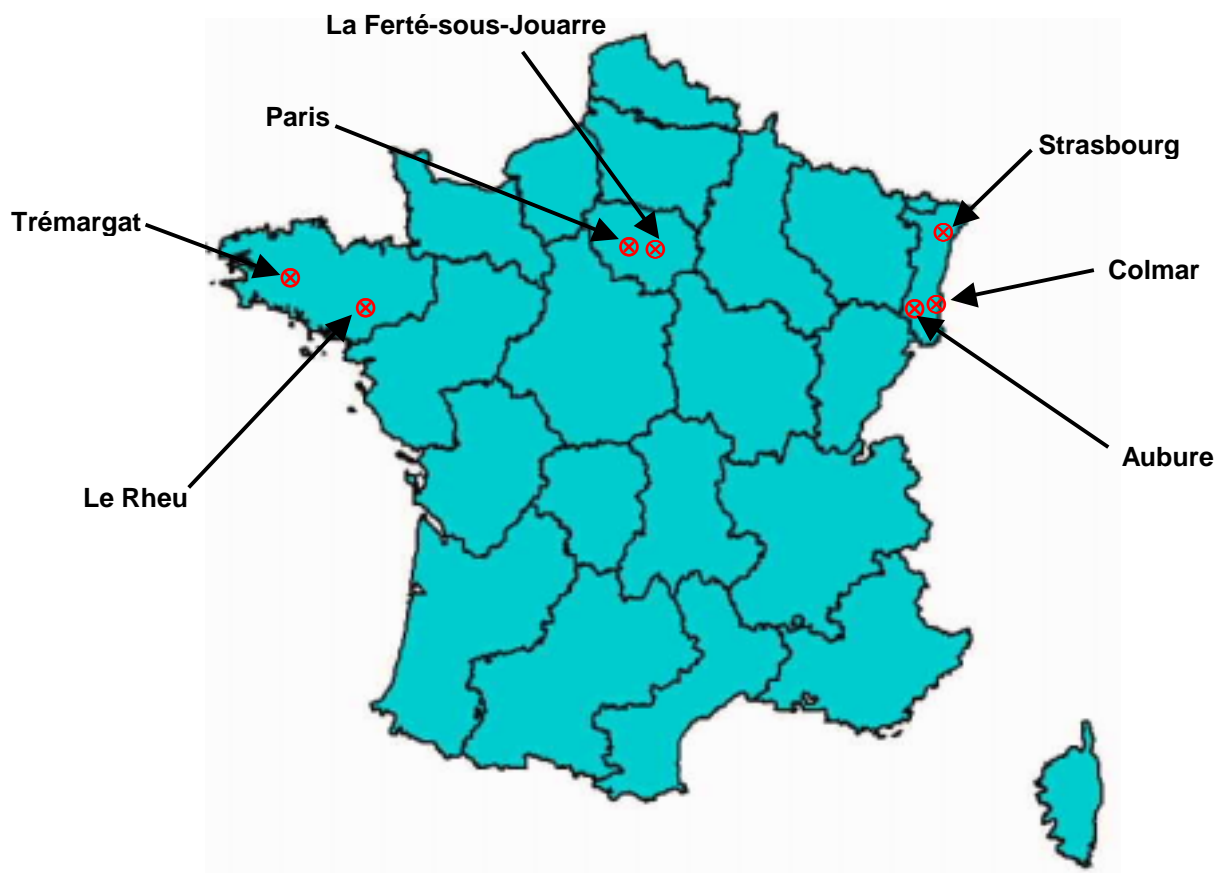


Figure 6 : localisation de sites expérimentaux de mesure des pesticides dans l'atmosphère en France

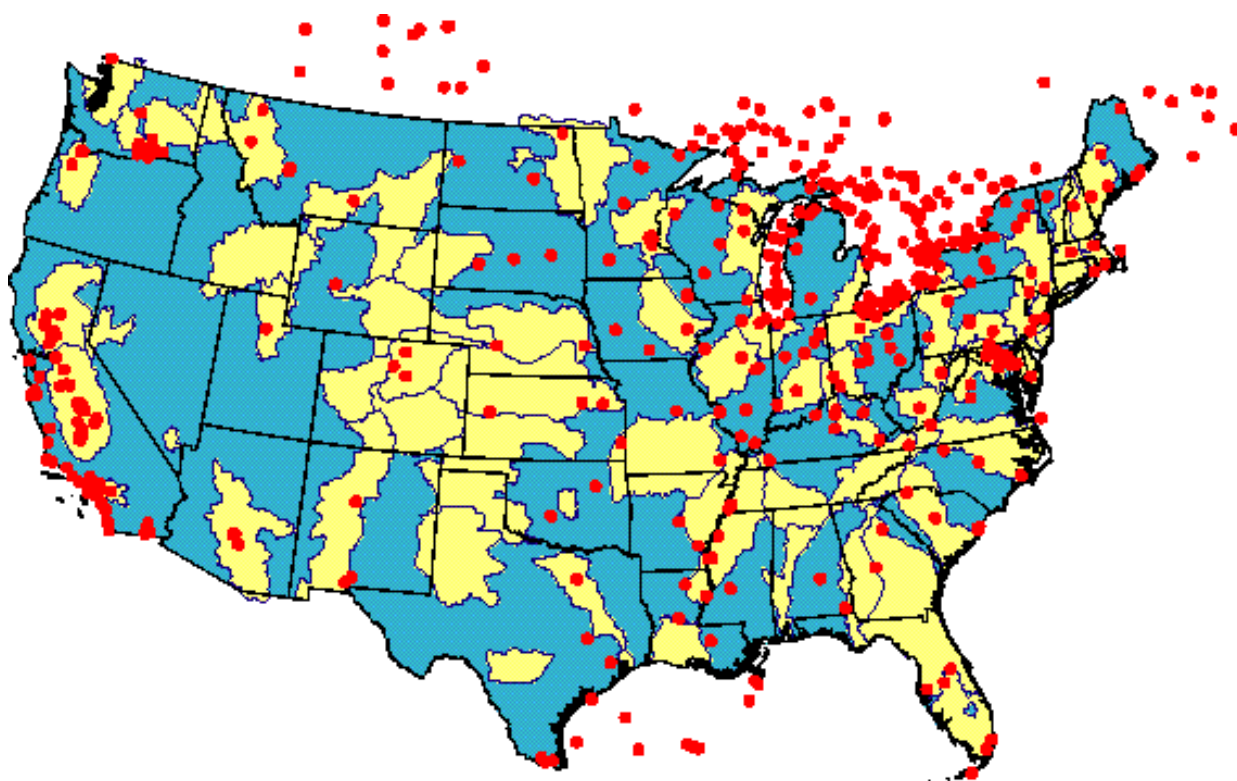


Figure 7 : localisation de sites expérimentaux de mesure des pesticides aux USA (points rouges pour les mesures dans l'atmosphère, et surfaces jaunes pour les eaux)

I.9 Etat des lieux des mesures aux USA

DES MESURES ANCIENNES :

Aux USA et au Canada, les pesticides ont été mesurés dans l'atmosphère depuis les années 50. L'air a été le premier compartiment atmosphérique étudié dans les années 50, 60 et 70 mais les mesures dans les eaux de pluie et le brouillard se sont également développées dans les années 60-70. Un grand nombre d'études s'intéressait aux insecticides organochlorés depuis les années 70, bien que plusieurs des composés

étudiés étaient interdits ou d'utilisation très limitée aux USA. Durant les années 70, les insecticides de la famille des organophosphorés ainsi que les herbicides de la famille des triazines ont fait l'objet de plusieurs études dans l'air et les eaux de pluie. L'étude de ces deux familles de composés s'est intensifiée dans les années 80, mais les études effectuées restent peu nombreuses si on les compare à celles concernant les organochlorés.

DES REGIONS DIVERSEMMENT ETUDIEES :

La majorité des études a été effectuée dans quelques régions, comme les grands lacs, les Etats du nord-est des USA et la Californie (voir figure 7). Dans la région des grands lacs et au Canada, les organochlorés ont été les principaux composés étudiés alors que dans le centre ouest et le nord-est, ce sont l'atrazine et plusieurs autres herbicides utilisés sur maïs qui ont été recherchés. En Californie, une plus grande variété de pesticides, incluant des organophosphorés et divers herbicides, ont été recherchés et retrouvés. Seules deux études disposaient de sites de mesure répartis entre plus de 20 Etats, ces études

ayant été effectuées à 20 ans d'intervalle. La plus récente de ces études, réalisée de 1990 à 1991 s'est intéressée uniquement aux herbicides utilisés sur maïs et soja retrouvés dans les eaux de pluie des Etats du centre-nord et du nord-est. La plus ancienne étude, réalisée en 1970 et 1972, a utilisé des techniques d'analyses multirésidus pour la mesure d'organochlorés, d'organophosphorés et de chlorophenoxy dans l'air. Les études canadiennes s'intéressent essentiellement aux organochlorés à l'exception de certaines étudiant la présence de quelques herbicides en Saskatchewan et en Ontario.

DES ETUDES A PLUS OU MOINS GRANDE ECHELLE :

Les études de pesticides présents dans l'atmosphère ont été effectuées à différentes échelles. A l'échelle locale, les études incluent des mesures sur le terrain cherchant à surveiller l'exposition de travailleurs agricoles, la dérive de pesticides pendant l'application ou la volatilisation et la dérive autour du site. Ces études utilisent habituellement des fréquences d'échantillonnage très élevées sur des durées allant de quelques jours à plusieurs semaines, générant ainsi des centaines d'échantillons. La méthode analytique utilisée était habituellement spécifique à un ou plusieurs composés. Les études à plus grande échelle (sur un Etat, plusieurs Etats ou à l'échelle des USA) utilisent des sites de mesure répartis sur

la zone à étudier. Ces études s'intéressent soit à un ou plusieurs composés utilisés intensivement sur la zone, soit à une large gamme de composés. Ces campagnes, d'une durée allant généralement d'une à plusieurs années et générant des centaines d'échantillons requièrent des techniques de prélèvement identiques et fiables sur l'ensemble des sites. Ces études ne procurent habituellement que peu d'informations sur le transport à grande distance des pesticides, compte tenu notamment de la fréquence hebdomadaire ou mensuelle rencontrée. Elles procurent toutefois une indication globale sur la distribution des différents types de pesticides et leur présence sur les zones d'étude en fonction de la période.

DES METHODES DE MESURE HETEROGENES :

Afin de définir une stratégie de prélèvement et d'analyse des pesticides dans l'atmosphère, il est essentiel de disposer de connaissances suffisantes sur les caractéristiques des différents types de pesticides et leurs usages. Toutes les études effectuées peuvent permettre de mieux comprendre les variations spatiales et temporelles d'un ou plusieurs pesticides. Il n'y a cependant aucune uniformité dans les méthodologies de prélèvement, le choix des sites, les listes de

molécules étudiées, les durées d'échantillonnage ou la durée des mesures. De même, aucune uniformité n'a été constatée concernant les techniques analytiques utilisées ou les limites de détection. Le plus souvent, seuls les composés détectés ont été mentionnés dans les publications, contrairement à ceux qui ont été recherchés et non retrouvés, qui n'étaient pas mentionnés.

PRESENCE OU ABSENCE DANS L'ATMOSPHERE :

La synthèse des études américaines met en évidence que la plupart des pesticides qui ont été recherchés dans les analyses ont été détectés dans au moins un des compartiments atmosphérique. Il existe de très nombreux autres pesticides avec des propriétés physico-chimiques similaires à ceux détectés qui n'ont pas été trouvés dans l'atmosphère. Parmi les raisons pouvant expliquer pourquoi un pesticide n'a pas

été retrouvé dans l'atmosphère, on peut signaler sa faible utilisation, son faible temps de résidence dans l'atmosphère, le décalage entre les périodes d'épandage et les prélèvements ou entre le principal compartiment atmosphérique où s'accumule le composé et le compartiment étudié, ou tout simplement si le composé n'a pas été recherché dans l'atmosphère.

L'IMPORTANCE DE CERTAINES FAMILLES CHIMIQUES :

Les pesticides détectés dans l'atmosphère des USA peuvent être classés en 4 grandes familles chimiques principales : les organochlorés (insecticides), les organophosphorés (insecticides), les triazines (herbicides) et les acétanilides (herbicides), mais il faut également signaler la présence d'autres familles d'herbicides. Les organochlorés, du fait de leur utilisation très répandue dans les années 50-60 et 70 et de leur résistance aux transformations dans l'environnement, ont été détectés dans l'atmosphère de chaque Etat dans lesquels ils ont été recherchés. Les organophosphorés étaient également très utilisés pendant des dizaines d'années aux USA et ils le sont encore malgré une tendance à la baisse. Cette famille de pesticides, bien qu'elle soit moins persistante dans l'environnement que les organochlorés, est encore largement utilisée et a été détectée dans l'atmosphère de la plupart des Etats. Les organophosphorés n'ont cependant pas été inclus dans la liste des composés recherchés de la plupart des études. Les triazines sont utilisées

aux USA depuis les années 60, mais les études s'intéressant à ces composés n'ont débuté qu'à partir des années 70 lorsque de l'atrazine a été détecté dans les pluies du Maryland. Des études ultérieures se sont focalisées sur les eaux de pluie, et ont montré la présence à de fortes concentrations d'une ou plusieurs triazines dans la majorité des zones de production de maïs du centre-nord et du nord-est des USA. L'atrazine est un composé relativement persistant qui a été détecté dans les pluies de plusieurs sites tout au long de l'année. Les acétanilides sont fréquemment utilisés en association avec les triazines sur les zones de production de maïs et de colza. Ces composés ne sont pas aussi persistants que les triazines, mais ils ont cependant été détectés à des taux équivalents, voir supérieurs dans les pluies. De nombreux autres types d'herbicides sont utilisés en agriculture, et de nombreux composés ont été détectés dans l'air et les précipitations aux USA à partir du moment où ils étaient recherchés.

UNE PRESENCE SAISONNIERE OU PERMANENTE :

La présence de pesticides dans les eaux de pluie, l'air ou les brouillards montre une évolution saisonnière, avec les concentrations les plus élevées mesurées lors d'utilisations locales ou pendant les périodes de traitement. Toutefois, des pesticides ont aussi été mesurés durant les périodes qui précèdent ou qui suivent les traitements. Cette présence hors saison pourrait être attribuée à la volatilisation ou à l'érosion de pesticides épandus auparavant ou à un transport à grande distance à partir de zones ou les cultures

sont plus précoces. Les molécules les plus persistantes telles les organochlorés DDT, dieldrine et toxaphène, ont été détectées dans l'atmosphère à de faibles teneurs tout au long de l'année même en l'absence d'utilisation aux USA. Peu d'études se sont intéressées à évaluer les concentrations en pesticides présents dans l'atmosphère des villes, ou à comparer les utilisations urbaines de pesticides aux utilisations agricoles.

UN IMPACT RESTANT A EVALUER :

Pour conclure sur les mesures de pesticides dans l'atmosphère aux USA, des pesticides ont été retrouvés dans l'atmosphère, certains à de fortes concentrations de manière saisonnière et d'autres à de très faibles concentrations tout au long de l'année. Les effets à long terme sur l'homme et les milieux aquatiques de l'exposition chronique, à de

faibles niveaux, d'un très grand nombre de résidus de pesticides ne sont pas connus. Beaucoup de travail reste à faire pour bien comprendre l'impact des pesticides présents dans l'atmosphère sur la qualité de l'environnement et la santé de la population américaine.

II CAMPAGNES DE MESURE ET PROTOCOLES ADOPTES

II.1 Objectifs

ATMO Poitou-Charentes a débuté en 2001 des mesures de pesticides dans l'air ambiant sur divers sites de la région Poitou-Charentes. Les

principaux objectifs de ces campagnes de mesure sont présentés dans le tableau ci-dessous :

OBJECTIFS DES MESURES	OBJECTIFS TECHNIQUES
<p>GENERAUX</p> <p>Répondre à la demande d'information de la population</p> <p>Mettre en œuvre les orientations données par le PRQA</p> <p>Mieux connaître la qualité de l'air de la région</p>	<p>REUNIR DES CONNAISSANCES BIBLIOGRAPHIQUES</p> <p>Mesures effectuées en France et dans le monde</p> <p>Données agricoles en Poitou-Charentes</p> <p>Techniques de prélèvement et d'analyse</p> <p>Surveillance des pesticides dans les eaux en Poitou-Charentes (DDASS, GRAP)</p> <p>Utilisation de techniques de biosurveillance des pesticides</p>
<p>CARACTERISER LA POLLUTION DE L'AIR PAR LES PESTICIDES</p> <p>Quels pesticides sont présents ?</p> <p>En quelle quantité ?</p> <p>A quelles périodes ?</p> <p>Dans quel environnement ?</p>	<p>EFFECTUER DES CHOIX TECHNIQUES ET STRATEGIQUES</p> <p>Méthodes de mesure</p> <p>Sites de mesure</p> <p>Composés recherchés</p>
<p>COMPREDRE LES MECANISMES DE POLLUTION</p> <p>Influence des traitements phytosanitaires</p> <p>Influence de la météorologie</p> <p>Influence du lieu de mesure</p>	<p>VALIDER LES TECHNIQUES UTILISEES</p> <p>Protocoles d'échantillonnage et d'analyse</p> <p>Répétabilité des mesures</p>
<p>PARTICIPER A LA POLITIQUE DE PREVENTION DES RISQUES LIES A L'USAGE DES PESTICIDES</p> <p>Fournir des données aux organismes compétents</p>	<p>AMELIORER LES PERFORMANCES TECHNIQUES</p> <p>Résoudre les problèmes rencontrés (interférences...)</p> <p>Améliorer la sensibilité, la répétabilité et la représentativité</p> <p>Mieux cibler les composés à rechercher</p>

Figure 8 : objectifs des mesures de pesticides dans l'air ambiant en Poitou-Charentes

II.2 Sélection de divers sites ruraux et urbains

II.2.1 Divers sites renseignés

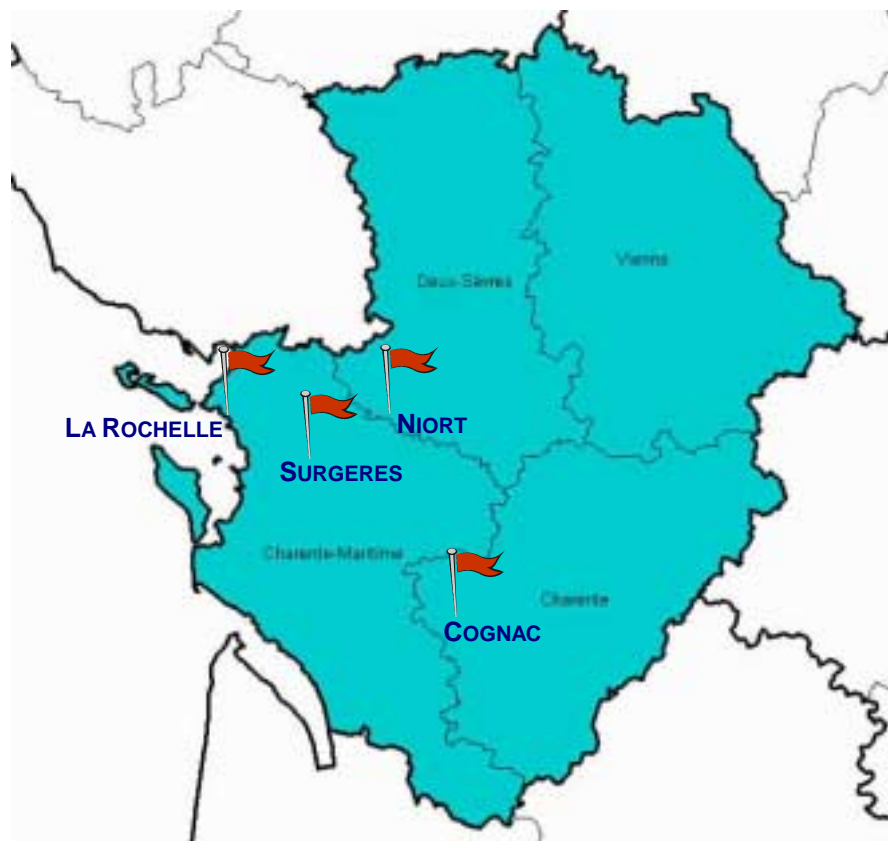


Figure 9 : localisation des sites expérimentaux de mesure des pesticides dans l'atmosphère en Poitou-Charentes

La première campagne de mesure a été effectuée du 18 au 27 juin 2001 en périphérie de la de **Surgères** en Charente-Maritime (6500 habitants, située un peu en-dessous de la ligne La Rochelle - Niort et à environ 33 km de ces 2 villes). Plusieurs paramètres ont justifié le choix de ce site comme premier point de mesure :

- La proximité de cultures agricoles, situées à seulement quelques centaines de mètres du site de prélèvement
- La diversité et l'abondance des cultures environnantes : blé, orge, tournesol, colza, maïs, pois, pavot, vigne ainsi qu'une pépinière
- La proximité des habitants de Surgères
- L'importance de la zone agricole influente du fait de l'éloignement de la côte littorale

Cette campagne de mesure, d'une durée de 10 jours a permis de valider et de comparer les protocoles de prélèvement et d'analyse choisis. Les connaissances de la pollution par les pesticides, présents dans l'atmosphère en périphérie de Surgères, ont été complétées par une campagne de mesure de plus grande ampleur

effectuée du 26 septembre au 26 novembre 2001 afin de suivre l'évolution des concentrations en pesticides dans l'air ambiant.

Des mesures exploratoires dans les centres-villes de **Niort** et de **La Rochelle** ont également été effectuées fin 2001 afin de vérifier la faisabilité et la pertinence de ce type de mesures.

Aux vues de ces résultats, d'avril à juin 2002, ATMO Poitou-Charentes a mesuré les pesticides présents dans l'air ambiant des centres-villes de **Cognac** (20 000 habitants, située à 45 km à l'ouest d'Angoulême) et La Rochelle.

La ville de Cognac a été choisie du fait des très fortes quantités de produits phytosanitaires utilisées autour de la ville (plus de 4 kg de substance active / ha, contre entre 1 et 2 kg/ha autour de La Rochelle). Le site de La Rochelle, soumis à une plus faible zone agricole influente du fait de sa localisation en bordure de littoral, a été choisi du fait de la présence sur le site de la Place de Verdun d'un préleveur servant jusqu'alors uniquement aux mesures d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP).

II.2.2 Micro-implantation des sites de mesure

La micro-implantation d'un point de mesure représente l'environnement immédiat de l'appareil effectuant les prélèvements qui pourrait affecter la représentativité du point de mesure. Cette représentativité peut notamment être influencée par des obstacles créant des zones de turbulence perturbant l'écoulement de l'air, par des sources de pollution des substances à mesurer ou par d'autres types de pollution pouvant perturber la mesure.

Concernant les prélèvements et l'analyse des pesticides, nous avons vu précédemment au paragraphe 1.9 que les USA possédaient une expérience importante de la mesure des pesticides dans l'air ambiant. En l'absence de norme française ou européenne spécifique à la mesure des pesticides dans l'air ambiant, nous nous sommes basés sur deux méthodes américaines créées respectivement en 1989 et 1990, et modifiées en 1999.

Concernant la micro-implantation des points de prélèvement pour les mesures à l'aide de préleveurs PUF haut-volume (prélèvant sur

mousses en polyuréthane à un débit supérieur à $13.6 \text{ m}^3/\text{h}$), il est recommandé dans la **méthode TO-4A** de **placer le préleveur dans une zone dégagée et à plus de 2 mètres de tout obstacle**. Concernant les mesures à l'aide de préleveurs PUF bas-volume (débit compris entre 0.06 et $0.3 \text{ m}^3/\text{h}$), il est recommandé dans la **méthode TO-10A** de **placer le préleveur dans une zone dégagée et à plus de 30 mètres de tout obstacle**. Les deux préleveurs utilisés disposaient d'un débit de $30 \text{ m}^3/\text{h}$ pour le haut-débit et de $1 \text{ m}^3/\text{h}$ pour le moyen-débit. Ce dernier prélève l'air à un débit soit plus élevé soit plus bas que les 2 méthodes américaines.

Le site de Surgères (voir figure 10) a été positionné sur un champ jouxtant l'Ecole Nationale d'Industrie Laitière et des Industries Agroalimentaires. Le préleveur moyen-débit ($1 \text{ m}^3/\text{h}$) a été positionné à environ 10 mètres d'un bâtiment, à plus de 20 mètres d'une haie d'arbres, de manière à être représentatif de la plus grande zone possible. Il a également été éloigné d'environ 50 mètres de la route départementale 939 afin de limiter les risques d'interférence.



Figure 10 : implantation du point de mesure en périphérie de Surgères près de l'ENILIA

Le site de La Rochelle (voir figure 11) correspond à l'emplacement de la station de mesure urbaine d'ATMO Poitou-Charentes sur la Place de Verdun, cette station répondant aux critères ADEME d'implantation de ce type de stations, qui visent, pour les polluants réglementés, à suivre le niveau d'exposition moyen de la population aux phénomènes de pollution atmosphérique dits de fond dans les centres urbains. Les principaux critères d'implantation de ce type de station sont :

- Une densité de population supérieure à $4000 \text{ hab}/\text{km}^2$, dans un rayon d'un kilomètre autour du site.
- La station ne doit pas être sous l'influence unique et directe d'une source ponctuelle ou linéaire.
- Un rapport $\text{NO}/\text{NO}_2 < 1.5$ afin que le site soit représentatif du niveau d'exposition moyen de la population résidente de l'agglomération considérée.

- Une distance minimale de la station par rapport aux voies de circulation en fonction du trafic.

Concernant les mesures de produits phytosanitaires, la station reste **représentative du niveau d'exposition moyen respiré par la population dans les centres urbains**. La notion de pollution de fond, déjà discutable pour la pollution d'origine automobile peut également être discutée pour les produits phytosanitaires du fait d'une source urbaine de pollution. Nous pouvons également noter la **grande diversité des origines de pesticides** qui peuvent être mesurés sur ce type de sites et **l'intérêt de s'éloigner des sources influentes agricoles directes** afin de ne pas être soumis à une pollution très locale (champs voisins) et donc peu représentative de ce que respire un grand nombre d'habitants. Le préleveur de pesticides de la place de Verdun est éloigné de plus de 10 mètres du bâtiment le plus proche, et se situe en plein centre d'une grande place bien ouverte.



Figure 11 : implantation du point de mesure dans les centres-villes de La Rochelle sur la Place de Verdun (à gauche) et de Niort sur le parvis de l'hôtel de ville (à droite)

Les deux derniers sites de mesure des pesticides (Niort et Cognac) répondent eux aussi aux critères d'implantation des stations de mesure urbaines définis par l'ADEME.

Le site de Cognac a été choisi en plein centre-ville à proximité immédiate de la station de mesure d'ATMO Poitou-Charentes. Signalons que si l'implantation en hauteur de la tête de prélèvement de la station permet une bonne représentativité des mesures, la tête de prélèvement de l'appareil effectuant les mesures de pesticides, prélevait quand à elle à deux mètres de hauteur et était

située à 2 mètres de bâtiments. Les critères d'implantation des normes américaines sont respectés pour les prélèvements haut-volumes. Le préleveur moyen-volume installé durant plusieurs semaines n'était probablement pas dans un environnement suffisamment dégagé pour être le plus représentatif possible de l'air respiré par un grand nombre d'habitants.

Le site de Niort (voir figure 11) où a été installé un préleveur haut-volume durant plusieurs jours, a été positionné en plein centre ville devant la mairie, à plus de 2 mètres de tout obstacle.

II.3 Sélection d'une liste de produits phytosanitaires

II.3.1 Sélection d'un laboratoire d'analyses

Le laboratoire d'Analyses qui a été sélectionné est IANESCO Chimie, basé à Poitiers en Poitou-Charentes. Plusieurs critères ont influencé notre choix :

- Laboratoire de proximité, situé dans la région, permettant l'apport d'échantillons dans une glacière sans rupture de la chaîne de froid.
- Accréditation COFRAC programme 100-1 pour la détermination de pesticides dans les eaux.
- Mesures de pesticides dans les eaux, dans les aliments, dans des algues bioaccumulatrices et premières mesures dans l'air.

- Volonté de s'investir dans le domaine de la mesure des pesticides dans l'air, même pour des mesures expérimentales non routinières.

- Laboratoire sélectionné par Lig'Air pour effectuer des mesures dans l'air et par le GRAP Poitou-Charentes dans les eaux suite à des appels d'offre.

- Nombre total de molécules recherchées important, faibles seuils de détection, équipement disponible.

II.3.2 Sélection de substances actives

En Poitou-Charentes, plus de 500 substances actives sont utilisées chaque année dans divers produits phytosanitaires. Nous avons vu précédemment que les substances actives sont très variées et peuvent être classées en un grand nombre de familles chimiques qui nécessitent pour

être mesurées la mise en œuvre de techniques analytiques diverses et coûteuses. Nous avons sélectionné une liste de composés à mesurer prioritairement dans l'air ambiant de la région en fonction de l'état actuel de nos connaissances (voir figure 12).

CRITERES DE CHOIX GENERAUX

- Molécules les plus abondamment utilisées en Poitou-Charentes
- 2 techniques analytiques sélectionnées au maximum : HPLC/DAD et GC/MS (performances et gamme de molécules analysables)
- Faisabilité analytique de la mesure

LISTES DE PRODUITS PHYTOSANITAIRES SELECTIONNEES

PRINTEMPS 2001	AJOUT EN AUTOMNE 2001	SUPPRESSION EN 2002
aclonifen alachlore atrazine azoxystrobine bifenox chlorothalonil cyanazine cyproconazole cyprodinil déséthylatrazine déséthylsimazine diflufénicanil epoxiconazole fenpropidine fenpropimorphe fluorochloridone fluzilazole hexaconazole hexazinone lindane métazachlore métolachlore métribuzine napropamide oxadiazon oxadixyl pendiméthaline prochloraze propargite pyridate simazine tébuconazole tebutame terbuthylazine	benomyl carbaryl carbendazime carbétamide carbofuran chlortoluron diméthomorphe diuron imazaméthabenz-méthyl isoproturon linuron mercaptodiméthur méthabenzthiazuron métoxuron néburon prochloraze	azoxystrobine benomyl bifenox carbétamide diméthomorphe fluorochloridone hexazinone imazaméthabenz-méthyl méthabenzthiazuron métoxuron métribuzine néburon oxadixyl propargite
		AJOUT EN 2002
		alpha-HCH chlorpyriphos éthyl cyperméthrine deltaméthrine diazinon dichlorvos dicofol endosulfan fénoxaprop-p-éthyl lambda cyhalothrine malathion patathion méthyl perméthrine pyrimicarbe tau-fluvinat

CRITERES DE CHOIX PAR CAMPAGNE

80 plus utilisés (1996)	80 plus utilisés (1996)	SUPPRESSION : Plus utilisés en 1999 Pas retrouvés en 2001
Analysables en GC/MS	Analysables en HPLC/DAD	AJOUT : Liste INERIS : homogénéisation nationale Données agricoles plus récentes

Figure 12 : sélection de listes de produits phytosanitaires à mesurer prioritairement dans l'air ambiant en Poitou-Charentes

LE CHOIX DU LABORATOIRE INFLUENCE LA LISTE A MESURER :

La sélection d'un laboratoire d'analyses a précédé l'élaboration de la liste de pesticides à mesurer. En effet, souhaitant effectuer des campagnes de mesures exploratoires non routinières, nous avons dans un premier temps établi nos listes en fonction des performances analytiques de IANESCO Chimie. Nous avons ensuite choisi de continuer à collaborer avec IANESCO chimie afin de faire progresser les performances métrologiques et faire

évoluer les mesures. Parmi les 4 principales techniques analytiques initialement proposées par IANESCO Chimie pour la détermination de pesticides (GC/ECD, GC/NPD, HPLC/DAD et GC/MS), nous avons retenu la GC/MS et la HPLC/DAD qui permettaient de mesurer une large gamme de composés aux propriétés chimiques différentes et à des limites de quantification convenables.

POTENTIALITE DES PESTICIDES A ETRE PRESENTS DANS L'ATMOSPHERE :

Un certain nombre de paramètres favorisent la potentialité des pesticides à être retrouvés dans l'atmosphère.

Le premier de ces paramètres que nous avons pris en compte est la **quantité de substance active utilisée en Poitou-Charentes**. Pour l'élaboration des listes 2001, nous avons utilisé dans un premier temps le bilan d'utilisation des substances actives réalisé en 1999 par le Groupe Régional d'Action contre les pollutions par les produits Phytosanitaires (GRAP). Ce bilan a été effectué à partir des données de surfaces agricoles de la PAC datant de 1998 et des utilisations de substances actives sur la région en 1996. Pour élaborer la liste 2002, nous avons également utilisé des données fournies par la Chambre

d'agriculture de La Rochelle, les premiers résultats de la réactualisation du bilan d'utilisation des substances actives sur la région, les résultats des mesures effectuées en 2001 ainsi que la liste constituée par l'INERIS pour l'année 2002 de manière à être représentative des usages nationaux.

Un grand nombre d'autres paramètres influence la potentialité des substances actives à se retrouver dans l'atmosphère. Les phénomènes de transfert de pesticides vers l'atmosphère sont extrêmement complexes et nous n'envisageons pas de sélectionner les substances à mesurer en fonction de ces paramètres. Seuls des modèles mathématiques complexes pourraient permettre une sélection suffisamment objective.

EFFETS BIOLOGIQUES :

Nous n'avons pas pris en compte dans un premier temps la toxicité des molécules ou leur écotoxicité.

PERSPECTIVES :

Dans le cadre du GT "mesure des produits phytosanitaires en France" décrit en 1-7, le service de la recherche et de la prospective du MEDD a lancé un appel à propositions pour la réalisation d'un état de l'art sur les indicateurs, qui devrait passer en revue les différentes méthodologies de hiérarchisation. Par ailleurs, le MEDD a confié à l'INERIS de développer une méthodologie de hiérarchisation qui s'applique spécifiquement à l'air.

Pour les prochaines campagnes, et en attendant l'élaboration de ces méthodes de hiérarchisation, ATMO Poitou-Charentes réactualisera la liste de pesticides à rechercher dans l'air ambiant en utilisant le bilan d'utilisation des substances actives effectué par le GRAP à partir de données de l'année 2000 et à partir de recommandations d'experts de la chambre d'agriculture. Certains indicateurs d'effets biologiques pourront également être pris en considération.

CAS PARTICULIERS :

2 produits de dégradation de l'atrazine et de la simazine ont également été recherchés : la déséthylsimazine et la déséthylatrazine abondamment retrouvés dans les eaux.

Quelques molécules ont été mesurées par IANESCO Chimie en complément de la liste que nous leur

avons fournie, il s'agit des molécules suivantes : azoxystrobine, cyprodinil, hexazinone, métribuzine, oxadiazon, oxadixyl, benomyl, carbaryl, mercaptodiméthur et métoxuron. La cyanazine, a été initialement choisie comme molécule « traceuse ».

II.4 Sélection de techniques de prélèvement et d'analyse

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 (voir figure 13) : le nettoyage préalable du matériel servant aux prélèvements et au conditionnement des échantillons (voir figure 15), le prélèvement proprement dit (voir figure 14) , ainsi que le stockage et le transport des échantillons (voir figure 16). Toutes ces étapes sont essentiellement effectuées par ATMO Poitou-Charentes. Les échantillons sont ensuite apportés pour analyse à Ianesco Chimie.

Les mesures de pesticides ont été **progressivement intégrées dans le système**

qualité d'ATMO Poitou-Charentes au travers de plusieurs documents, comprenant notamment :

- La procédure intitulée « Règles de conditionnement, de manipulation du matériel nécessaire aux prélèvements de polluants ainsi que la transmission des échantillons aux laboratoires d'analyses et du stockage des résultats des prélèvements »
- Le mode opératoire décrivant les protocoles à suivre concernant les conditionnements, manipulations, conservation, et identification du matériel nécessaire aux prélèvements.
- Les procédures « Exploitation du préleveur haut volume DA80 de chez MEGATEC » et « Exploitation du préleveur séquentiel de poussières en suspension Partisol Plus de chez Ecomesure »
- La procédure intitulée « règles de qualification ou de requalification d'un processus ». Le processus « mesure des pesticides dans l'air ambiant » est toujours en cours de qualification.



Figure 13 : parcours d'un échantillon de sa préparation à son analyse

LES PRELEVEURS :

Les deux préleveurs sélectionnés pour les mesures de pesticides dans l'air ambiant permettent d'effectuer des **prélèvements automatiques, à débit constant, 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 de hauteur. 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 Digital DA80**, commercialisé par Mégatec en France, dont le débit d'échantillonnage peut varier de 6 à 60 m³/h. Initialement prévu avec un passeur de filtres, Mégatec a développé, suite à la demande de l'INERIS, un système de collecte de

la phase gazeuse. Ce préleveur, jugé plus performant que ses homologues de chez Graseby-GMW notamment, est fréquemment utilisé dans les AASQA et a été adopté pour la mesure des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans l'air ambiant en France et notamment en Poitou-Charentes.

Le second préleveur utilisé est le **préleveur moyen-volume R&P - Partisol Plus**, commercialisé par Ecomesure en France, et dont le débit peut varier de 0.3 à 1,1 m³/h. Ce préleveur est très utilisé pour les mesures de métaux lourds et a été testé en Poitou-Charentes pour les mesures de HAP. Le préleveur Partisol Plus était initialement équipé d'un système de passeur de filtres, mais Atmo Poitou-Charentes a adapté sur l'appareil une cartouche PUF, normalement destinée aux préleveurs Partisol et Partisol spéciation, afin de pouvoir collecter les phases particulaire et gazeuse.



Figure 14 : Préleveur moyen-volume R&P Partisol Plus, Ecomesure (à gauche) et préleveur haut-volume Digitel DA80, Mégatec (à droite)



Figure 15 : divers équipements utilisés pour le conditionnement du matériel destiné aux mesures de pesticides (four à moufle à gauche, cuve à ultrasons au milieu et dessiccateur à droite)



Figure 16 : récupération des supports de conditionnement filtre et mousses du DA80 après prélèvement, ces échantillons sont ensuite transportés dans un réfrigérateur portatif

LES PARAMETRES DU PRELEVEMENT :

Débit : équipés d'une tête de prélèvement PM₁₀, les préleveurs DA80 et Partisol Plus nécessitent des débits d'échantillonnage respectifs de 30 m³/h et de 1 m³/h. Même lorsque les prélèvements ont été effectués avec une tête sans coupure, ces débits ont été conservés.

Durée : 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 Plus a ainsi échantillonné sur des durées allant de 6 à 7 jours pour l'essentiel des mesures. Les durées de prélèvement adoptées constituent un compromis entre un échantillonnage d'une durée suffisante

pour pouvoir détecter les composés recherchés au laboratoire et un échantillonnage d'une durée inférieure au seuil de saturation des supports de prélèvement à partir desquels l'échantillonnage se fait moins bien.

Supports : les prélèvements de la phase particulaire ont été effectués sur des micro filtres en fibres de quartz (diamètres de 150 mm pour le DA80 et de 47 mm pour le Partisol Plus) et les prélèvements de la phase gazeuse ont été effectués sur des mousses en polyuréthane (diamètres de 50 mm pour le DA80 et de 20 mm pour le Partisol Plus et hauteurs de 50 et 25 mm pour le DA80 et de 50 mm pour le Partisol Plus).

LES NETTOYAGES PRELIMINAIRES ET LES MANIPULATIONS :

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

Le nettoyage des mousses en polyuréthane est effectué par le laboratoire IANESCO Chimie. Il consiste en une extraction sous ultra-sons durant 2 heures par un mélange acétone/hexane (50/50) à 45°C, suivi par une extraction à l'acétone au soxhlet pendant 8 heures puis extraction par 10% d'éther diéthylique dans l'hexane pendant 8 heures. Les mousses sont ensuite séchées sous courant d'azote à 40°C.

Le reste du matériel est conditionné à ATMO Poitou-Charentes. Les filtres en quartz sont calcinés durant une nuit au four à 500°C. L'ensemble du matériel entrant en contact avec les filtres ou les mousses (nacelles en verre, cartouche PUF, boîtes de Pétri, porte-filtres et pinces) est nettoyé durant une demi-heure à la cuve à ultrasons dans un mélange eau-savon, puis rincé à l'eau déminéralisée et à l'acétone. Les

échantillons filtres et mousses sont stockés à l'obscurité dans un dessiccateur avant prélèvement et peuvent être conservés durant 1 mois.

Les filtres et mousses ne sont jamais touchés avec les mains, mais des pinces préalablement nettoyées sont utilisées ainsi que des gants en latex n'entrant pas directement en contact avec les échantillons. Les supports sont mis en place dans le préleveur juste avant le prélèvement et sont récupérés dès la fin de celui-ci. Les filtres et mousses ayant effectué le prélèvement sont soigneusement enveloppés de papier aluminium préalablement conditionné à l'acétone. Les filtres sont auparavant pliés sur la face échantillonnée. Les échantillons sont conservés au réfrigérateur à une température inférieure à 4°C jusqu'à leur apport à IANESCO Chimie. Durant les transports, un réfrigérateur mobile permet de ne pas rompre la chaîne de froid indispensable à la bonne conservation des échantillons.

L'ANALYSE AU LABORATOIRE :

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. 3 méthodologies sont alors mises en œuvre en fonction des cas :

- Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (analyse sur colonne capillaire apolaire avec gradient de température du four. Etalonnage externe. Quantification sur 2 fragments minimum).

- Chromatographie liquide haute pression avec détection U.V à barrettes de diodes (analyse sur colonne en mode phase inverse et gradient de solvant. Etalonnage externe. Quantification à 2 longueurs d'onde minimum).

- Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (analyse sur colonne capillaire apolaire avec gradient de température du four. Etalonnage externe. Utilisation du mode MS/MS).

III VALIDATION ET AMELIORATION DES MESURES

III.1 Validations et améliorations analytiques

IMPORTANTCE DE LA REDUCTION DES SEUILS DE QUANTIFICATION :

Les pesticides sont présents à l'état de traces dans l'air ambiant à des concentrations souvent inférieures au ng/m³. Il est donc indispensable tout d'abord de prélever suffisamment d'air pour que les composés recherchés soient analysables. Toutefois, un trop grand volume d'échantillonnage peut s'accompagner de la perte d'efficacité du prélèvement pouvant notamment être lié à une surcharge des filtres ou à la volatilisation ou transformation des composés piégés. Il est donc très important que le laboratoire propose des seuils de quantification les plus faibles possibles de manière à pouvoir réduire les durées ou les volumes de prélèvement.

Un autre intérêt de disposer de limites de quantification les plus faibles possibles réside dans la **représentativité des mesures**. En effet, régulièrement des blancs sont effectués afin de s'assurer qu'aucun pesticide n'est retrouvé sur les échantillons qui n'ont pas été soumis à un prélèvement d'air. Si les concentrations mesurées en pesticides pour les supports échantillonnés sont juste au dessus des seuils de quantification, même

si les blancs ne présentent apparemment pas de concentrations supérieures à ces seuils, il n'est pas possible de savoir si les blancs ne présentent pas de concentrations juste en dessous de la limite de détection, ce qui signifierait que ce qui est mesuré sur les filtres échantillonnés provient essentiellement de la contamination des échantillons durant les manipulations et non de l'air ambiant.

Les premières mesures ont été effectuées par GC/MS et HPLC/DAD tout au long de l'année 2001. Les seuils de quantification, variables en fonction des composés, s'échelonnent pour un prélèvement haut-volume de 50 à 250 ng de composés piégés, ce qui correspond à des concentrations allant de 70 à 350 pg/m³. La mise en œuvre de l'analyse par GC/MSMS en 2002 permet de réduire nettement les seuils de quantification qui s'échelonnent désormais entre 10 et 25 ng piégés pour la plupart des molécules, ce qui représente des concentrations allant de 14 à 35 pg/m³.

	GC/MSMS	GC/MS ou HPLC/DAD
fenpropimorphe	10	250
hexaconazole	20	250
tébuconazole	40	250
aclonifen	25	150
cyproconazole	25	125
epoxiconazole	20	125
fluzilazole	10	125
chlorothalonil	40	100
pendiméthaline	10	75
alachlore	12.5	50
atrazine	10	50
carbaryl	10	50
carbofuran	10	50
cyanazine	25	50
cyprodinil	10	50
déséthylatrazine	10	50
déséthylsimazine	50	50
diflufénicanil	10	50
lindane	10	50
mercaptodiméthur	10	50
métazachlore	25	50
métolachlore	15	50
oxadiazon	10	50
simazine	10	50
tebutame	150	50

	GC/MSMS	GC/MS ou HPLC/DAD
terbutylazine	20	50
trifluraline	10	50
cyperméthrine	NON MESURABLES EN 2002	250
deltaméthrine		250
endosulfan		250
lambda cyhalothrine		250
prochloraze		250
pyridate		250
malathion		125
perméthrine		125
tau-fluvinat		125
fenpropidine		100
napropamide		100
pyrimicarbe		100
dicofol		75
alpha-HCH		50
carbendazime		50
chlorpyriphos éthyl		50
chlortoluron		50
diazinon	50	
dichlorvos	50	
diuron	50	
fénoxaprop-p-éthyl	50	
isoproturon	50	
linuron	50	

Tableau 1 : comparaison des seuils de quantification en ng piégés pour un prélèvement haut-volume en fonction des techniques analytiques utilisées

RESOLUTION DES PROBLEMES D'INTERFERENCE :

En 2001, les prélèvements effectués sur le site de Surgères ont été analysés en GC/MS pour les mesures de juin, et en HPLC/DAD et GC/MS pour les mesures de septembre à novembre. Certains composés ont posé des problèmes de quantification du fait de la présence d'interférents ou d'un bruit de fond important pour certains prélèvements. Les résultats du site de Surgères sont présentés en IV.2.1 et les résultats des composés n'ayant pu être quantifiés sont précédés du signe < qui signifie que le composé peut être présent à des concentrations allant du seuil de quantification au chiffre suivant le signe <. Signalons notamment des problèmes de quantification qui ont concerné le métolachlore et parfois le lindane.

A la fin de l'année 2001, Ianesco Chimie a expérimenté les mesures par GC/MSMS pour l'analyse des pesticides dans des mousses végétales (voir partie V). Cette technique s'avérait extrêmement intéressante pour les mousses végétales et nous avons souhaité la tester également pour des mesures à l'aide de préleveurs sur filtres en quartz et mousses en polyuréthane, en comparaison avec les techniques analytiques utilisées jusqu'alors.

4 comparaisons ont été effectuées, les résultats sont présentés dans le tableau 2 ; les 4 résultats concernent :

Résultat 1 : prélèvement de 24 heures au débit de 30 m³/h avec le DA80 sur la Place de Verdun à La Rochelle du 9 au 10 avril 2002

Résultat 2 : prélèvement d'une semaine au débit de 1 m³/h avec le Partisol sur la Place Camille Gaudard à Cognac du 19 au 26 avril 2002

Résultat 3 : moyenne de 3 prélèvements de 24 heures au débit de 30 m³/h avec le DA80 sur la Place Camille Gaudard à Cognac du 19 au 20 avril, du 3 au 4 mai et du 10 au 11 mai 2002

Résultat 4 : moyenne de 3 prélèvements de 24 heures au débit de 30 m³/h avec le DA80 sur la Place Camille Gaudard à Cognac du 20 au 21 avril, du 28 au 29 mai et du 4 au 5 mai 2002

Les résultats sont exprimés en nanogrammes piégés sur les filtres et les mousses. Les résultats des composés n'ayant pas pu être quantifiés sur certains prélèvements sont notés en rouge.

La liste de pesticides recherchés avait légèrement évolué en 2002 (voir II.3.2) ; les analyses des nouvelles molécules ont été effectuées en HPLC/DAD et en GC/MS mais pas en GC/MSMS, la phase de mise au point nécessaire n'ayant pas pu être réalisée pour le printemps.

Les analyses par GC/MS et HPLC/DAD sont limitées par les problèmes de quantification, surtout pour la mesure 4. Notons que l'analyse de manière groupée d'échantillons ayant été extraits individuellement peut entraîner une augmentation du bruit de fond ainsi que des limites de quantification. Pour les 3 premiers résultats, parmi les molécules déjà analysées en 2001, on retrouve des problèmes de quantification déjà rencontrés pour l'aclonifen, l'atrazine, la déséthylatrazine, la déséthylsimazine et le métolachlore, et jamais rencontrés jusqu'alors en 2001 pour le carbofuran, le chlorothalonil, la cyanazine, le cyproconazole, l'hexaconazole, la pendiméthaline et la terbuthylazine. Les nouvelles molécules recherchées ne sont soit pas détectées sur les filtres et les mousses, soit détectées mais non quantifiables.

Afin de résoudre les problèmes de quantification rencontrés en HPLC/DAD et GC/MS, il s'avérerait nécessaire de rajouter au protocole d'analyse une étape de purification, comme cela avait été expérimenté pour l'analyse des pesticides dans les mousses végétales. L'analyse par GC/MSMS permet de résoudre les problèmes de quantification rencontrés sans avoir besoin de purification supplémentaire. Seules quelques molécules présentent ponctuellement des problèmes de quantification en GC/MSMS du fait d'un bruit de fond important sur certains échantillons.

Suite à ces essais analytiques, tous les échantillons prélevés en 2002 ont ensuite été analysés en GC/MSMS et nous n'avons plus rencontré de problème de quantification (voir les résultats en partie IV).

	1		2		3		4	
	GC/MSMS	GC/MS HPLC/DAD	GC/MSMS	GC/MS HPLC/DAD	GC/MSMS	GC/MS HPLC/DAD	GC/MSMS	GC/MS HPLC/DAD
aconifen	< 25		20		90	170	510	< 630
alachlore	160	195	28	28	350	410	490	< 340
atrazine	20	< 90	17	< 30	60	< 130	600	< 780
carbaryl							350	< 300
carbofuran						< 28	< 50	< 80
chlorothalonil	45	145				< 65	43	< 330
cyanazine		< 215						< 80
cyproconazole	< 25						< 36	
cyprodinil	800	640	7		22	49	110	< 180
déséthylatrazine						< 26	< 55	< 500
déséthylsimazine		< 95		< 30			< 80	
diflufénicanil							21	< 55
epoxiconazole	55						20	
fenpropimorphe	17		30		100	125	70	
fluzilazole	130	145	6		10		250	< 260
hexaconazole				< 55			< 50	< 270
lindane	460	640	25	45	130	140	490	< 1670
mercaptodiméthur							< 86	< 70
métazachlore						< 35		< 180
métolachlore	30		34	< 70	255	305	615	< 1130
oxadiazon					18	< 22	70	< 90
pendiméthaline	80	< 80	15	< 20	320	415	1290	1180
simazine							< 23	< 80
tébuconazole							120	
tebutame						< 24		< 200
terbutylazine			29	< 45	175	205	590	< 611
trifluraline	390	580	16	17	550	620	890	1905
alpha-HCH	NON MESURABLES EN 2002		NON MESURABLES EN 2002		NON MESURABLES EN 2002			< 450
carbendazime								< 350
chlorpyrifos éthyl		< 65		< 30		< 43		
chlortoluron								< 1805
cyperméthrine						< 150		< 1135
deltaméthrine								
diazinon						< 60		< 210
dichlorvos								
dicofol		< 145		< 20		< 75		< 595
diuron				< 75		< 125		< 1270
endosulfan								< 1020
fénoxaprop-p-éthyl								< 70
fenpropidine								
isoproturon								< 205
lambda cyhalothrine								
linuron								< 85
malathion						< 75		< 745
napropamide						< 40		< 300
parathion méthyl						< 35		< 1270
perméthrine		< 385		< 35				< 510
prochloraze				< 60				< 615
pyridate				< 100				< 710
pyrimicarbe								< 700
tau-fluvinat		< 150						< 315

Tableau 2 : résultats en ng piégés sur filtres et mousses de 4 comparaisons de techniques analytiques

ECARTS ENTRE ANALYSES GC/MSMS ET GC/MS

Le tableau 3 présente la comparaison des résultats obtenus par différentes techniques analytiques, 11 pesticides ont pu être quantifiés à la fois en GC/MSMS et en GC/MS permettant 21 comparaisons. Le tableau 2 présente les écarts relatifs (en %) et les écarts absolus (en ng) entre les résultats obtenus avec les différentes techniques analytiques. Plusieurs conclusions peuvent être tirées à partir du tableau 3 :

- La GC/MSMS donne des résultats généralement légèrement inférieurs à la GC/MS (dans 18 cas sur 20)
- Les écarts relatifs entre les 2 techniques analytiques sont en moyenne de 31%
- 4 résultats sur 20 présentent un couple écart relatif / écart absolu trop important, des réponses seront prochainement apportées par l'Inesco Chimie sur ce point.

	GC/MSMS (en ng)	GC/MS (en ng)	Écart relatif (%)	Écart absolu (ng)
aclonifen essai 3	90	170	62	80
alachlore essai 1	160	195	20	35
alachlore essai 2	28	28	0	0
alachlore essai 3	350	410	16	60
chlorothalonil essai 1	45	145	105	100
cyprodinil essai 1	800	640	22	-160
cyprodinil essai 3	22	49	76	27
fenpropimorphe essai 3	100	125	22	25
fluzilazole essai 1	130	145	11	15
lindane essai 1	460	640	33	180
lindane essai 2	25	45	57	20
lindane essai 3	130	140	7	10
métolachlore essai 3	255	305	18	50
pendiméthaline essai 3	320	415	26	95
pendiméthaline essai 4	1290	1180	9	-110
terbuthylazine essai 3	175	205	16	30
trifluraline essai 1	390	580	39	190
trifluraline essai 2	16	17	6	1
trifluraline essai 3	550	620	12	70
trifluraline essai 4	890	1905	73	1015

Tableau 3 : comparaison de résultats en ng obtenus par GC/MSMS et par GC/MS ainsi que les écarts relatifs (%) et absolus (en ng)

DETERMINATION DES TAUX DE RECUPERATION :

Des tests de taux de récupération ont été effectués pour la GC/MS (voir tableau 4) et sont en cours pour la GC/MSMS. Environ 300 ng de chaque pesticide sont déposés sur 3 mousses PUF servant aux prélèvements haut-volume ; les mousses sont ensuite extraites et analysées afin de déterminer les taux de récupération et une estimation de la répétabilité de la mesure.

L'ensemble des molécules de la liste 2001 a été recherché ; les normes EPA donnent comme limites acceptables pour les taux de récupération l'intervalle [60%-120%]. Parmi les 33 molécules de l'essai, les 7 molécules suivantes, qui n'ont pas été mesurées en 2001 à Surgères, présentent des

rendements < 60% : cyanazine, déséthylatrazine, déséthylsimazine, fenpropidine, hexazinone, oxadixyl et tébuconazole. **L'ensemble des pesticides retrouvés en 2001 (alachlore, tebutame, lindane, trifluraline, atrazine et chlorothalonil) présentent des taux de récupération satisfaisants (> 60%).**

En 2002, la GC/MSMS a été utilisée pour les analyses de pesticides et les taux de récupération ont également été calculés afin de valider la méthode, les résultats seront connus prochainement. La comparaison de ces tests permettra de mieux évaluer les performances des protocoles analytiques.

	TR1 (%)	TR2 (%)	TR3 (%)	MOYENNE TR (%)	CV (%)
aclonifen	79	85	73	79	8
alachlore	69	69	65	68	3
atrazine	71	67	64	67	5
azoxystrobine	70	67	64	67	4
bifenox	83	92	82	86	6
chlorothalonil	71	74	57	67	13
cyanazine	60	52	57	56	7
cyproconazole	77	72	77	75.5	4
cyprodinil	85	81	77	81	5
déséthylatrazine	56	48	55	53	8
déséthylsimazine	36	32	58	42	33
diflufénicanil	74	76	66	72	7
epoxiconazole	69	64	57	63.5	10
fenpropidine	48	33	9	30	66
fenpropimorphe	78	60	41	60	31
fluorochloridone	79	78	68	75	8
fluzilazole	74	70	73	72.5	3
hexaconazole	71	80	68	73	9
hexazinone	31	30	30	30.5	2
lindane	66	66	62	65	4
métazachlore	72	71	67	70	4
métolachlore	74	75	65	71.5	8
napropamide	77	78	64	73	11
oxadiazon	77	82	68	76	9
oxadixyl	41	37	41	40	6
pendiméthaline	69	70	61	67	7
propargite	106	116	105	109	6
pyridate	106	105	56	89	32
simazine	72	65	66	68	6
tébuconazole	54	51	56	54	5
tebutame	62	60	62	61.5	2
terbuthylazine	70	72	70	71	2
trifluraline	62	56	61	60	5

Tableau 4 : résultats des taux de récupération (TR) et coefficients de variation (CV) des pesticides de la liste 2001 analysés en GC/MS

UNE MEILLEURE CONNAISSANCE DES INCERTITUDES GRACE AUX BLANCS

A chaque campagne de mesure, des blancs laboratoire et des blancs terrain sont effectués afin de valider le protocole de mesure (nettoyage des supports, absence de contamination durant les manipulations...).

Les blancs « laboratoire » :

Les filtres et les mousses subissent un nettoyage ou conditionnement destiné à supprimer toute trace de pesticides sur ces supports de prélèvement. La réalisation d'un blanc laboratoire consiste à analyser un filtre et une mousse

conditionnés afin de vérifier l'efficacité de l'étape de nettoyage.

2 blancs laboratoire ont été effectués entre juin 2001 et juin 2002.

Les blancs « terrain » :

La réalisation d'un blanc terrain consiste à faire suivre à un filtre et un lot de mousses le même parcours que des supports de prélèvement destinés à être échantillonnés. Les supports sont ainsi conditionnés au laboratoire de manière à supprimer toute trace de pesticides, envoyés à

ATMO Poitou-Charentes par le laboratoire (pour les mousses), stockés au dessiccateur, mis en place dans un porte-filtre et une nacelle, laissés dans le préleveur enveloppés de papier aluminium, mis directement dans du papier aluminium, transportés dans une glacière jusqu'à ATMO Poitou-Charentes, stockés au réfrigérateur puis

apportés à Ianesco Chimie pour analyse. Nous voulons ainsi vérifier que les pesticides présents sur les filtres et les mousses proviennent bien du prélèvement d'air par le préleveur et non d'une contamination au cours des manipulations.

5 blancs terrain ont été effectués entre juin 2001 et juin 2002.

Type de blanc	Lieu - date	préleveur	Support	Type d'analyse	Résultats positifs en ng - estimations en ng/m ³
laboratoire	08/06/2001	DA80	mousses	GC/MS HPLC/DAD	aucune trace de pesticides
terrain	19/06/2001 - Surgères	DA80	filtre + mousses	GC/MS	aucune trace de pesticides
laboratoire	02/10/2001	DA80	mousses	GC/MS	métazachlore < 55 métolachlore < 120
terrain	06/11/2001 - Surgères	Partisol	filtre + mousses	GC/MS HPLC/DAD	aucune trace de pesticides
terrain	04/06/2002 - Cognac	DA80	filtre + mousses	GC/MSMS	atrazine : 18 ng, 24 pg/m ³ alachlore : 55 ng, 72 pg/m³ métolachlore : 60 ng, 79 pg/m³ fenpropimorphe : 50 ng, 65 pg/m ³ lindane : 80 ng, 105 pg/m³ trifluraline : 60 ng, 79 pg/m³
terrain	15/05/2002 - La Rochelle	DA80	filtre + mousses	GC/MSMS	lindane : 50 ng, 66 pg/m³ trifluraline : 44 ng, 58 pg/m ³
terrain	18/06/2002 - La Rochelle	DA80	filtre + mousses	GC/MSMS	alachlore : 17 ng, 22 pg/m ³ métolachlore : 19 ng, 25 pg/m ³ carbofuran : 13 ng, 17 pg/m ³ flusilazole : 20 ng, 26 pg/m ³ cyprodinil : 19 ng, 25 pg/m ³ diflufenicanil : 17 ng, 22 pg/m ³ fenpropimorphe : 25 ng, 33 pg/m ³ lindane : 125 ng, 164 pg/m³ pendiméthaline : 18 ng, 24 pg/m ³ trifluraline : 37 ng, 49 pg/m ³

Tableau 5 : résultats des 6 blancs effectués au cours des différentes campagnes de mesure (en ng, estimation de l'impact sur les concentrations (en pg/m³))

En 2001, aucune trace de pesticides n'a été détectée sur 3 des 4 blancs effectués ; seul le blanc laboratoire du 02/10/2001 a montré des traces non quantifiables de métolachlore et métazachlore. En 2002, les 3 blancs terrain montrent un plus grand nombre de pesticides quantifiables. Avec les seuils de quantification de 2001 et en imaginant qu'il n'y ait pas eu de problèmes de quantification, seuls 6 composés auraient été mesurés sur les blancs (alachlore, lindane, métolachlore et trifluraline pour le premier et lindane pour le second et le troisième) au lieu de 18 en 2002. **La réduction des seuils de quantification a aussi entraîné la détection d'un plus grand nombre de molécules sur les blancs** (12 composés qui n'auraient pas été détectés avec la GC/MS). Même en ne tenant pas compte de l'amélioration des seuils de quantification, la contamination des blancs terrain en 2002 s'est révélée plus importante qu'en 2001 ; nous n'avons

cependant pas effectué assez de blancs pour pouvoir conclure que nos manipulations en 2002 ont été plus contaminantes qu'en 2001.

Nous pouvons évaluer l'impact de la présence de ces traces de pesticides sur les concentrations en divisant la quantité de pesticides présente dans les blancs par le volume de prélèvement moyen pour la campagne. **Parmi l'ensemble des pesticides présents sur les blancs, seul le lindane pourrait être présent sur les filtres ou les mousses en quantité suffisante pour entraîner une surestimation des concentrations de plus de 100 pg/m³, soit 0.1 ng/m³.**

Compte tenu des très faibles concentrations de pesticides mesurables en 2002 du fait de l'utilisation de la GC/MSMS, **il est important de prendre en compte les résultats des blancs afin de déterminer la représentativité des résultats.**

III.2 Comparaison de protocoles d'échantillonnage

UTILISATIONS ET PERFORMANCES DU DA80 ET DES PRELEVEURS DE TYPE PARTISOL

Deux préleveurs ont été utilisés en 2001 et 2002 pour effectuer les mesures de pesticides en Poitou-Charentes ; ils sont décrits dans le paragraphe II.4. L'utilisation de ces préleveurs est fréquente dans les associations de surveillance de qualité de l'air.

Le DA80 est utilisé dans le cadre du programme pilote national de mesure des HAP en France et a fait l'objet de comparaisons avec d'autres préleveurs haut-volume, notamment le préleveur EuroPUF (ou un appareil équivalent) dont l'utilisation est recommandée dans la norme EPA TO-4A concernant la mesure des pesticides dans l'air ambiant. Le DA80 présentait des résultats comparables pour les mesures de HAP aux mesures effectuées avec l'EuroPUF, qui servait de référence pour la comparaison. Il présentait en revanche un certain nombre d'avantages techniques, notamment concernant le calcul du volume collecté qui nous l'a fait préférer à l'EuroPUF.

Les préleveurs de type Partisol sont quant à eux très fréquemment utilisés pour les mesures de métaux lourds dans l'air en France. Les durées de prélèvement nécessaires à la collecte de

suffisamment de matière pour l'analyse sont généralement de plusieurs jours, ce qui ne pose pas de problème pour des composés très stables comme les métaux lourds, mais qui peut en revanche poser plus de problèmes pour des composés plus ou moins instables comme les pesticides. **Les méthodes américaines EPA TO-4A et EPA TO-10A concernant les mesures de pesticides dans l'air ambiant à l'aide de préleveurs respectivement haut-volume et bas-volume recommandent des durées maximales de prélèvement de 24 heures.**

En 2001, le DA80 dont disposait ATMO Poitou-Charentes était déjà utilisé pour les mesures de HAP en centre-ville de La Rochelle. Il n'était pas intéressant d'effectuer les premières mesures de pesticides sur un site de bord de mer et urbain, qui n'était à priori pas susceptible d'être soumis à une pollution importante par les produits phytosanitaires et qui pouvait poser plus de problèmes à l'analyse du fait de la multiplicité des polluants urbains. Nous ne disposions alors que d'un Partisol Plus pour effectuer nos campagnes de mesures en 2001 et nous avons souhaité comparer les résultats des mesures de pesticides entre le DA80 et le Partisol Plus.

PARTICIPATION A LA CAMPAGNE COMPARATIVE EN AVRIL 2001 EN REGION CENTRE

La campagne de mesure comparative que nous avons réalisé à Surgères en juin 2001 fait suite à la campagne de comparaison effectuée par Lig'Air durant 12 jours en avril 2001 avec un Partisol et deux préleveurs bas-volume (mesures de 7 et 5 jours) et l'EuroPUF et le DA80 (mesures de 24 heures). Lig'air nous ayant présenté son projet d'étude comparative, nous avons fourni le préleveur DA80 et financé les mesures faites avec ce préleveur afin d'augmenter le nombre de préleveurs comparés et évaluer le DA80 en comparaison à d'autres. N'ayant pas techniquement participé à la comparaison effectuée en avril, nous résumerons sommairement quelques conclusions de la campagne :

- Comparaison des prélèvements journaliers haut-volume (DA80/EuroPUF) :

La comparaison des 12 prélèvements journaliers en haut-volume montre des résultats pouvant être

parfois assez proches mais pouvant également être sensiblement différents certains jours pour certaines molécules. L'incertitude sur la calibration de l'EuroPUF et sur le volume prélevé lors de l'échantillonnage pourrait en partie expliquer ces différences.

- Comparaison des prélèvements hebdomadaires :

Si l'on moyenne les prélèvements journaliers en haut-volume sur 7 et 5 jours, on peut alors les comparer avec les prélèvements hebdomadaires en bas-volume. Les écarts entre les 5 modes de prélèvement sont pour la trifluraline et la pendiméthaline inférieurs à l'incertitude analytique, alors qu'ils sont plus importants pour le lindane.

Pour plus de détails sur ces résultats, se reporter au rapport d'étude disponible auprès de Lig'Air.

CAMPAGNE COMPARATIVE EN JUIN 2001 EN POITOU-CHARENTES

Les résultats de la campagne de comparaison décrite précédemment concernent 3 pesticides (trifluraline, pendiméthaline et lindane) parmi les 50 molécules recherchées en 2001 en Poitou-Charentes, sur un site particulier en région Centre et avec des conditions météorologiques caractéristiques de la période de la campagne. De plus, la grande diversité des propriétés physico-chimiques des pesticides rend délicate l'extrapolation des conclusions de la comparaison à d'autres molécules. Nous voyons ici la nécessité de répéter ce genre de comparaisons sur différents sites et à différentes périodes de l'année afin d'augmenter le nombre de pesticides comparés et de diversifier les conditions de la comparaison (conditions météorologiques, composés interférents, protocoles de mesure).

Une nouvelle campagne de comparaison a ainsi été organisée par ATMO Poitou-Charentes en juin 2001 sur le site de Surgères décrit dans la partie

II.2. Les deux préleveurs utilisés pour la comparaison : DA80 et Partisol Plus sont décrits dans la partie II.4 ; ils correspondent aux préleveurs considérés comme parmi les plus modernes existant sur le marché et parmi les plus utilisés en France. Ces deux préleveurs ont été mis en parallèle durant 4 jours : le DA80 effectuant 4 mesures journalières au débit de 30 m³/h tandis que le Partisol effectuait un prélèvement de 4 jours au débit de 1 m³/h. Les mesures sont effectuées selon les protocoles décrits en II.4, les têtes de prélèvement sont des têtes PM₁₀ et les analyses sont effectuées en GC/MS.

Le tableau 6 présente les concentrations des pesticides recherchés et quantifiés pour les deux types de prélèvement. ND signifie que le composé n'a pas été détecté alors qu'« <X » signifie que la molécule a été détectée mais ne peut pas être quantifiée précisément.

		atrazine	déséthylatrazine	alachlore	métolachlore	diflufénicanil	trifluraline	oxadixyl	lindane	chlorothalonil
DA80	du 18 au 19 juin 2001	0,49	ND	0,80	ND	ND	0,84	ND	<0.30	1,54
	du 19 au 20 juin 2001	0,64	ND	0,40	ND	ND	0,36	ND	0,54	2,41
	du 20 au 21 juin 2001	0,40	ND	0,10	<0.12	ND	ND	<0.12	<0.14	3,24
	du 21 au 22 juin 2001	0,46	<0.08	0,11	ND	ND	ND	ND	ND	2,93
Partisol Plus	du 18 au 22 juin 2001	0.21	ND	0,67	<0.31	ND	0,15	ND	<0.36	3,76

Tableau 6 : concentrations en ng/m³ des pesticides mesurés sur les 4 échantillons journaliers haut-volume (DA80) et l'échantillon de 4 jours moyen-volume (Partisol Plus) sur le site de Surgères

Trois composés sont retrouvés sur l'ensemble des prélèvements (l'atrazine, l'alachlore et le chlorothalonil), ils peuvent ainsi servir à la comparaison des modes de prélèvement. La trifluraline détectée avec le Partisol et sur la moitié des échantillons du DA80 peut également être utilisée. Les conditions météorologiques durant la

campagne sont très ensoleillées, chaudes et peu ventées.

La comparaison pour ces trois substances actives entrant dans la composition de nombreux pesticides est facilitée par le tableau 7 présentant les résultats du DA80 sous forme de moyenne sur 4 jours.

Concentrations (ng/m ³)	alachlore	atrazine	chlorothalonil	trifluraline
DA80 du 18 au 22 juin 2001	0.35	0.50	2.53	> 0.30
Partisol Plus du 18 au 22 juin 2001	0.67	0.21	3.76	0.15

Tableau 7 : concentrations en ng/m³ des pesticides mesurés sur la moyenne des 4 échantillons journaliers haut-volumes (DA80) et l'échantillon de 4 jours moyen-volume (Partisol Plus) sur le site de Surgères

La comparaison donne des résultats du même ordre de grandeur pour les 3 composés mais ils peuvent toutefois varier du simple au double en fonction de la méthode d'échantillonnage.

Sur cette campagne, le Partisol Plus donne des résultats inférieurs au DA80 pour l'atrazine et la trifluraline tandis que supérieurs au DA80 pour l'alachlore et le chlorothalonil.

Les faibles concentrations rencontrées pour certains composés peuvent rendre les écarts relatifs importants par rapport aux écarts absolus restant faibles, toutefois, sur des sites urbains ou de fond, les concentrations inférieures au ng/m^3 sont courantes.

Les différences constatées devront être prises en compte lors de la comparaison de campagnes de mesure effectuées avec des

préleveurs et des stratégies d'échantillonnage différents.

Les résultats pour la trifluraline sont plus élevés avec le DA80 qu'avec le Partisol. Les résultats étaient inversés lors de l'étude effectuée en région centre, mais les écarts entre les 2 préleveurs n'étaient pas significatifs compte tenu de l'incertitude de l'analyse.

Certains incidents techniques ayant pu affecter la précision des résultats présentés ci-dessus doivent être mentionnés. Un test de fuite réalisé sur le Partisol s'est montré légèrement supérieur au seuil de tolérance et un joint a été refait au cours de la campagne. Le premier prélèvement de 24 heures effectué avec le DA80 a été marqué par de nombreux arrêts et redémarrages de la turbine ayant également pu perturber la représentativité de la mesure.

CHOIX DE STRATEGIES D'ECHANTILLONNAGE ET INCERTITUDES

Certains préleveurs peu modernes mais également peu onéreux peuvent présenter des **incertitudes assez importantes concernant les volumes d'échantillonnage**, qui se reportent alors sur la fiabilité des résultats. Les durées de prélèvement de plusieurs jours ne semblent également pas cohérentes avec le fait de récupérer immédiatement les échantillons après la fin des prélèvements, de les conserver à basse température et de les extraire au plus vite. En effet, les pesticides adsorbés sur les filtres et les mousses les premiers jours du prélèvement sont soumis à certaines contraintes qui pourraient entraîner la perte d'une partie des composés les plus instables (fluctuations des températures jour/nuit, transformations chimiques et oxydations). **Des mesures de 24 heures, à un débit suffisant pour pouvoir mesurer des pesticides et avec un appareil moderne assurant la précision et le maintien d'un débit tout au long du prélèvement permettraient d'effectuer les mesures théoriquement les plus fiables.**

Les comparaisons présentées ci-dessus montrent que malgré l'utilisation de techniques de prélèvement plus ou moins précises et de durées de prélèvement plus ou moins longues, **les résultats sont tout de même du même ordre de grandeur et restent cohérents entre eux. Il est donc possible d'effectuer les premières campagnes de mesure à l'aide de préleveurs bas-volumes de type Partisol en restant conscients des incertitudes plus grandes liées à ce type d'échantillonnage.**

En revanche, les résultats de prélèvements journaliers avec le DA80 une fois par semaine ne constituent qu'une indication sur les concentrations moyennes de la semaine, du fait des fluctuations des concentrations qui peuvent être importantes entre plusieurs jours successifs.

La réalisation de ces campagnes comparatives ont apporté des informations intéressantes concernant les incertitudes liées au type de préleveurs et au type d'échantillonnages. Elles ne concernent toutefois que 6 composés parmi la quarantaine de pesticides étudiés et des conditions météorologiques particulières. Les durées de prélèvement effectuées pour ces comparaisons avec les préleveurs bas et moyen volumes sont de 7 jours pour la première semaine en région Centre, de 5 jours pour la seconde et de 4 jours pour celle effectuée en Poitou-Charentes. Les conditions météorologiques ont de plus été peu favorables à la perte de composés lors de prélèvements d'une durée de plusieurs jours pour l'étude effectuée en région Centre et la durée du prélèvement moyen-volume lors de la campagne de mesure en Poitou-Charentes n'était que de 4 jours. Les prélèvements classiquement effectués par les AASQA afin de réduire le nombre d'interventions est de 7 jours avec le Partisol et **l'on peut imaginer que les pertes puissent devenir significatives pour ces durées de prélèvement avec des conditions environnementales défavorables.**

IV EXPLOITATION DES RESULTATS DE MESURE DE JUIN 2001 A JUIN 2002

IV.1 Caractéristiques générales des principaux pesticides retrouvés

Par les différentes campagnes de mesure effectuées en Poitou-Charentes, nous avons pu mettre en évidence la **présence de 11 pesticides fréquemment détectés et quantifiés** à des concentrations allant du seuil de détection à plusieurs ng/m³. En annexe 1 sont présentés un

très grand nombre d'informations et de caractéristiques, notamment toxicologiques, pour ces 11 pesticides. Quelques paramètres très couramment mentionnés dans la bibliographie sont décrits ci-dessous.

TYPE DE PESTICIDE

Parmi les 11 pesticides dont la présence a été la mieux caractérisée dans l'atmosphère sur au moins l'une de nos campagnes de mesure, nous retrouvons 8 herbicides (alachlore, atrazine, terbuthylazine, trifluraline, aclonifen, métolachlore, pendiméthaline et tébutame), 3 fongicides (chlorothalonil, fenpropimorphe et cyprodinil) et un insecticide (lindane).

Nous retrouvons dans l'air ambiant les différentes classes de pesticides dans la même proportion

que nous les avons recherchées, à savoir une majorité d'herbicides, un peu moins de fongicides et quelques insecticides.

Le fait que le seul insecticide parmi les 11 pesticides retrouvés majoritairement soit interdit d'utilisation depuis 1998 nous rappelle la nécessité de continuer à réactualiser la liste de pesticides à rechercher dans l'air ambiant afin de caractériser également la présence d'insecticides plus abondamment utilisés.

CLASSEMENT DES PESTICIDES SELON LEUR TOXICITE DECROISSANTE (DJA CROISSANTE)

alachlore (0.0005) > atrazine (0.0005) > lindane (0.001) > terbuthylazine (0.0022) > trifluraline (0.0024) > fenpropimorphe (0.003) > aclonifen (0.02) > chlorothalonil (0.03) > métolachlore (0.03) > cyprodinil (0.035) > pendiméthaline (0.05) > tebutame (0.15)

Les Doses Journalières Admissibles (DJA) indiquées entre parenthèses représentent les doses maximales en mg/kg/jour, qui, si elles sont ingérées quotidiennement, n'entraînent pas d'effet

chez l'homme. Elles sont indicatives du degré de toxicité des substances mais ne suffisent pas pour évaluer le risque lié à la présence de pesticides dans l'atmosphère.

CLASSEMENT DES PESTICIDES SELON LEUR VOLATILITE DECROISSANTE (H DECROISSANTE)

trifluraline (16.8) > pendiméthaline (3.78) > lindane (0.98) > fenpropimorphe (0.16) > chlorothalonil (0.034) > tebutame (0.015) > cyprodinil (0.0066) > terbuthylazine (0.004) > aclonifen (0.0032) > alachlore (0.0021) > métolachlore (0.00091) > atrazine (0.00026)

Les constantes de Henry (H) indiquées entre parenthèses correspondent au coefficient de partage entre la phase vapeur et la phase liquide, en Pa.m³.mol⁻¹. Elles sont indicatives 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.

IV.2 Résultats par campagne de mesure

IV.2.1 Résultats sur le site de Surgères : campagnes printemps et automne 2001

Surgères a été une ville pilote pour la mesure des pesticides dans l'air ambiant en Poitou-Charentes. Le site est essentiellement un site de proximité agricole lorsque les vents sont compris dans l'intervalle $[120^\circ, 45^\circ]$ et un site périurbain sous les vents de Surgères par vents d'est compris dans l'intervalle $[45^\circ, 120^\circ]$. La première campagne de mesure de 10 jours au mois de juin était essentiellement destinée à comparer différentes techniques de prélèvement

(voir III.2), alors que la seconde campagne de septembre à novembre 2001 permettait de suivre les évolutions de concentrations en pesticides dans l'atmosphère. Des mesures de 6 jours ont été effectuées avec un Partisol, les phases gazeuse et particulaire ont été analysées de manière groupée. L'utilisation d'une tête PM_{10} jusqu'au 05/11 et d'une tête sans coupure à partir du 06/11 ne permet pas de voir l'influence du type de tête de prélèvement sur la mesure, celle-ci étant supposée minime.

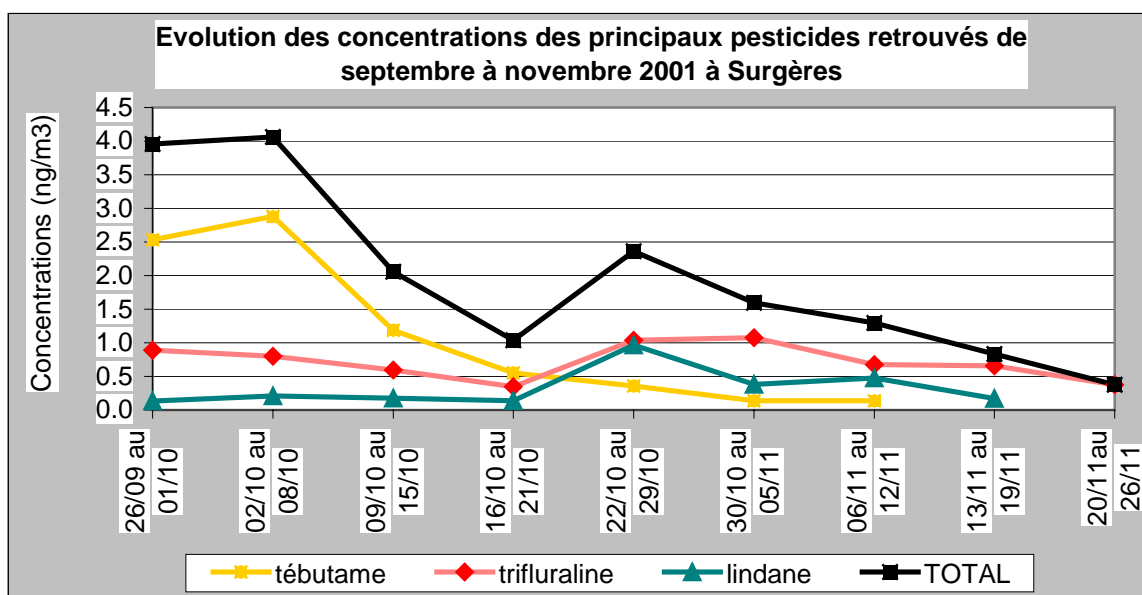


Figure 17 : évolution des concentrations des principaux pesticides retrouvés de septembre à novembre 2001 sur le site de Surgères

La concentration cumulée des différents pesticides mesurés lors de la seconde campagne de mesure de septembre à novembre montre une tendance à la baisse au fur et à mesure que l'on s'éloigne des périodes de traitement (du 15/08 au 15/10 essentiellement). Les concentrations totales passent de plus de 4 ng/m^3 fin septembre à moins de 0.5 ng/m^3 fin novembre. La baisse est essentiellement liée à la diminution des concentrations en tébutame (herbicide colza) qui sont supérieures à 2.5 ng/m^3 pendant la période de traitement fin septembre début octobre et qui diminuent rapidement jusqu'à devenir non détectables à partir de mi-novembre.

L'évolution des concentrations en trifluraline (herbicide colza à l'automne) et en lindane (insecticide) est en revanche plus complexe. Les concentrations sont comprises entre 0.35 et $1,10 \text{ ng/m}^3$ pour la trifluraline et entre le seuil de détection et 0.97 ng/m^3 pour le lindane. La période

d'utilisation de la trifluraline sur le colza est comprise entre le 15 août et le 15 octobre et les concentrations en dehors de la période de traitement sont au moins aussi importantes que pendant la période de traitement. Le lindane est interdit d'utilisation en France en agriculture depuis 1998 et les concentrations mesurées pourraient provenir soit de sa volatilisation à partir des différents compartiments de l'environnement qui auraient accumulé ce pesticide autrefois très utilisé et très stable chimiquement, soit d'utilisations encore existantes à l'heure actuelle.

Fin juin à Surgères, en dehors des périodes de traitements de printemps par les herbicides (voir tableau 8), la concentration cumulée des pesticides est aussi importante que celle obtenue fin septembre début octobre pendant les traitements d'automne. Ceci s'explique essentiellement par les fortes concentrations en chlorothalonil (fongicide pois, blé et vignes) qui

dépassent 3.5 ng/m^3 et par des concentrations en alachlore (herbicide maïs au printemps) atteignant 0.67 ng/m^3 . Les fortes concentrations en chlorothalonil pourraient provenir d'utilisations contre le mildiou de la vigne (du 10 au 30 juin) mais il ne s'agit pas d'une molécule très utilisée. Il pourrait s'agir également d'une volatilisation secondaire du produit à partir d'utilisations antérieures sur pois et blé. La période d'utilisation

de l'alachlore s'étale du 15 mars au 15 mai et l'alachlore reste mesurable dans l'atmosphère à Surgères jusqu'au 15 octobre, soit 5 mois après la fin des traitements. De l'atrazine (herbicide maïs tournesol) est également mesuré à des concentrations voisines de 0.2 ng/m^3 fin juin alors que sa période d'utilisation s'étale du 15 mars au 15 mai.

	18 au 22/06	22 au 27/06	26/09 au 01/10	2 au 8/10	9 au 15/10	16 au 22/10	23 au 29/10	30/10 au 5/11	06 au 12/11	13 au 19/11	20 au 26/11
PESTICIDES LES PLUS ABONDAMMENT RETROUVES DANS L'ATMOSPHERE											
alachlore	670	250	178	173	105						
atrazine	210	167									<110
chlorothalonil	3763	3583									
lindane	<360		133	208	174	138	966	382	475	173	<140
métolachlore	<310	<210	222	<140							
tébutame			2536	2880	1186	552	358	139	136		
trifluraline	155		890	798	593	345	1038	1076	678	658	375
PESTICIDES RECHERCHES MAIS NON DETECTES OU QUANTIFIES											
aclonifen											
azoxystrobine											
benomyl	X	X									
bifenox											
carbaryl	X	X									
carbendazime	X	X	<810		<910			<560			
carbétamide	X	X									
carbofuran	X	X									
chlortoluron	X	X									
cyanazine											
cyproconazole											
cyprodinil											
déséthylatrazine		<250									
déséthylsimazine							<110				<140
diflufénicanil		<170									
diméthomorphe	X	X									
diuron	X	X									
epoxiconazole											
fenpropidine											
fenpropimorphe											
fluorochloridone											
fluzilazole											
hexaconazole											
hexazinone											
imazaméthabenz-méthyl	X	X									
isoproturon	X	X									
linuron	X	X									
mercaptodiméthur	X	X									
métazachlore											
méthabenzthiazuron	X	X									
métoxuron	X	X									
métribuzine			<130	<110				<110			
napropamide											
néburon	X	X									
oxadiazon											
oxadixyl											
pendiméthaline										<110	
prochloraze	X	X									
propargite											
pyridate											
simazine											
tébuconazole											
terbutylazine											

Tableau 8 : résultats des mesures de pesticides à Surgères de juin à novembre 2001 en pg/m^3
(les cases vides signifient que les pesticides n'ont pas été détectés alors que les croix signifient qu'ils n'ont pas été recherchés)

MESURES A SURGERES DE JUIN A NOVEMBRE 2001



CARACTERISTIQUES DU SITE

Description :	A l'entrée de Surgères, sur un terrain herbeux, dégagé, proche de l'ENILIA
Type :	Rural (cultures les plus proches à 200 m derrière une haie d'arbres), influence urbaine
Exposition :	Site sous les vents des cultures par vents de secteur [120°, 45°], et sous les vents de la ville par secteur [45°, 120°]
cultures proches :	Blé, orge, tournesol, colza, maïs, pois, vignes, pavot

CARACTERISTIQUES TECHNIQUES DES PRELEVEMENTS

Préleveur :	Partisol Plus, adaptation pour une cartouche PUF
Débit :	1 m ³ /h
Tête de prélèvement :	PM ₁₀ jusqu'au 30/10 et sans coupure à partir du 06/11
Supports de prélèvement :	Filtres en quartz 47 mm Pall Gelman Bouchon en mousse de polyuréthane pour PUF-ACCU 80*200 mm Analyse groupée des filtres et mousses
Durée des prélèvements :	De 4 à 6 jours
Fréquence :	1 mesure par semaine
Techniques analytiques :	GC/MS jusqu'au 22/06 et GC/MS + HPLC/DAD à partir du 26/09

REMARQUES

- Dépassement du délai d'extraction de 7 jours pour les échantillons du 09 au 15/10 (9 jours) et du 23 au 29/10 (8 jours)
- Très légère fuite au niveau de la cartouche PUF pour les 2 prélèvements effectués en juin
- Aucune trace de pesticides n'a été détectée sur 2 blancs laboratoire et 1 blanc terrain. Traces non quantifiables de méta-zachlore et de méto-lachlore sur 1 blanc terrain (voir III.1)
- Nettoyage rigoureux de la cartouche PUF entre chaque utilisation, sauf entre les 2 prélèvements effectués en juin
- Résultats non présentés dans le tableau ci-contre : campagne de comparaison des préleveurs Partisol Plus et DA80 en juin 2002 (voir III.2).

Figure 18 : récapitulatif de la campagne de mesure effectuée à Surgères de juin à novembre 2001

IV.2.2 Résultats en centre-ville de La Rochelle au printemps 2002

Des mesures de 24 heures ont été effectuées toutes les semaines au printemps 2002 sur le site urbain de la Place de Verdun à La Rochelle à l'aide du préleveur DA80 déjà utilisé sur ce site pour les mesures de HAP dans le cadre du programme pilote national et pour des mesures de métaux lourds. Pour la mesure des pesticides, le site présente l'inconvénient de ne pas être sous les vents de parcelles agricoles lors de vents d'ouest ou de sud-ouest. **Les analyses des échantillons obtenus par vents d'ouest ont été effectuées de**

manière groupée afin de réduire les coûts ; les pesticides étaient présents sur ces échantillons à des teneurs proches des limites de détection ou des teneurs mesurées sur les blancs (voir tableau 9). Le suivi des évolutions de concentrations en pesticides présentées figure 20 est limité par des périodes de plusieurs semaines où les vents étaient défavorables (mesures non représentées sur le graphique) ce qui rend plus délicate la détermination du comportement des pesticides dans l'atmosphère.

UTILISATIONS NON AGRICOLES A LA ROCHELLE

8 pesticides parmi les 27 recherchés sont plus fréquemment détectés et quantifiés à des concentrations variant entre le seuil de détection et 1.5 ng/m³ (voir figure 21). Parmi ces 8 molécules, aucune n'est utilisée par la ville de La Rochelle pour le traitement des espaces verts et des voiries. A La Rochelle, les voiries sont traitées en traitements curatifs en hiver par des herbicides à base de glyphosate et en préventif par des traitements antigerminatifs contenant du diuron, de la terbuthylazine et éventuellement du propizamide et de l'oxyfluorène. Concernant les espaces verts, les traitements ont été effectués de juin à août par du glyphosate, de la bifenthrine (insecticide contre les pucerons) et du myclobutanil ; en hiver, des traitements utilisant du glyphosate, du diuron, de la

terbuthylazine et éventuellement de la propizamide et de l'oxyfluorène sont effectués. **Parmi l'ensemble de ces molécules, seule la terbuthylazine a été recherchée dans l'air ambiant à La Rochelle.**

Les utilisations de pesticides par les particuliers pourraient également avoir une influence sur les concentrations de pesticides mesurées en ville. Les principales substances actives utilisées par ces derniers n'ont pour l'instant pas été recherchées dans l'air, mais certains pesticides retrouvés pourraient tout de même provenir d'utilisations par les particuliers, du fait notamment de la proximité de la source.

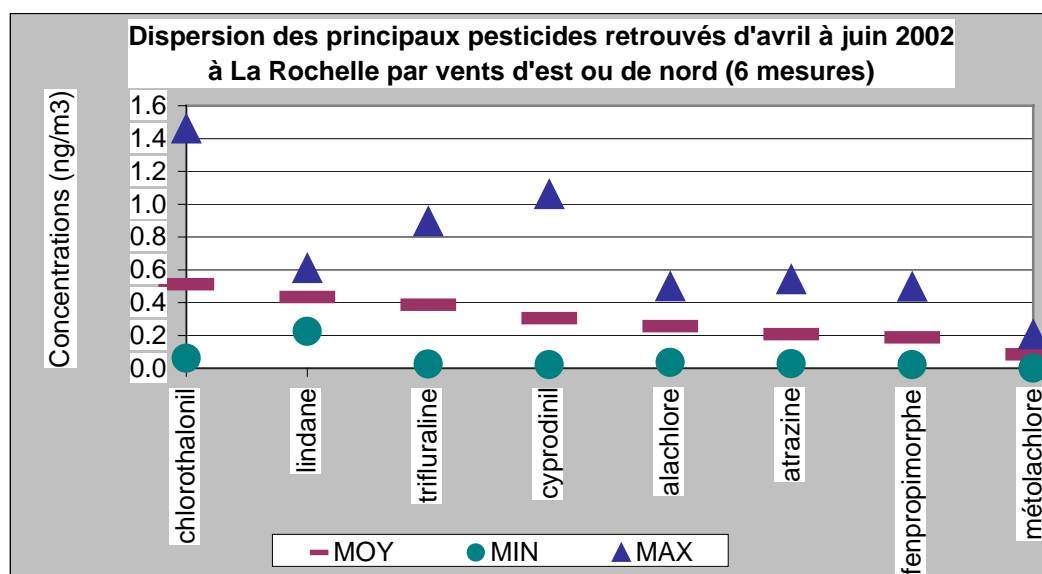


Figure 19 : Dispersion des principaux pesticides retrouvés d'avril à juin 2002 à La Rochelle par vents d'est ou de nord

IMPACT DES TRAITEMENTS AGRICOLES SUR LES MESURES DANS L'ATMOSPHERE :

L'ensemble des molécules de la figure 19 (hormis le lindane) est utilisé au printemps sur des cultures fréquentes autour de La Rochelle.

On perçoit l'influence des traitements fongicides des cultures de pois (mais aussi de blé) autour de La Rochelle avec des concentrations moyennes et maximales importantes pour le **chlorothalonil** en corrélation avec les dates de traitement conseillées par les avertissements agricoles contre les attaques d'antracnose pour le pois (du 2 au 23 mai) et les dates de traitement du blé (au mois de mai). Les pics de concentrations de juin ne semblent en revanche pas corrélés avec les dates de traitement du blé ou des pois, il pourrait s'agir d'une volatilisation secondaire du pesticide ou de traitements de vignes (du 10 au 30 juin).

Le **lindane**, insecticide interdit d'utilisation depuis 1998, est malgré tout présent de manière importante en centre-ville de La Rochelle, puisqu'il s'agit du second pesticide le plus abondamment retrouvé en moyenne sur la campagne, après le chlorothalonil. Il faut toutefois relativiser ce résultat du fait de la présence de traces de lindane à une concentration de 0.16 ng/m³ sur le blanc terrain effectué du 18 au 19 juin, les concentrations en lindane pourraient ainsi être surestimées. Le lindane mesuré dans l'atmosphère pourrait provenir soit de sa volatilisation à partir des différents compartiments de l'environnement qui auraient accumulé ce pesticide autrefois très utilisé

et très stable chimiquement, soit d'utilisations encore existantes à l'heure actuelle.

4 herbicides sont mesurés dans l'air ambiant sur la Place de Verdun avec par ordre d'importance décroissante : la **trifluraline** utilisée sur le tournesol et 3 herbicides du maïs : **l'alachlore, l'atrazine et le métolachlore** (utilisé également un peu sur tournesol). On retrouve ces herbicides au delà des périodes de traitement qui s'étalent essentiellement du 15 mars au 15 mai. La trifluraline présente les valeurs moyenne et maximale les plus élevées des herbicides mesurés sur la campagne, alors que le métolachlore est le moins présent. La trifluraline est un composé extrêmement volatil, qui nécessite d'être intimement mélangé à la terre lors de son application. Malgré ces précautions, la contamination de l'atmosphère s'effectue, probablement par volatilisation à partir du sol.

On retrouve également dans l'air, en plus du chlorothalonil, 2 autres fongicides : le cyprodinil et le fenpropimorphe. Le **cyprodinil** est utilisé principalement sur blé et orge en Poitou-Charentes au début du mois d'avril, qui correspond à la période où il est le plus abondant dans l'atmosphère. Le **fenpropimorphe** est également utilisé sur blé et orge fin avril - début mai, ce qui est en adéquation avec les plus fortes concentrations mesurées dans l'atmosphère à cette période.

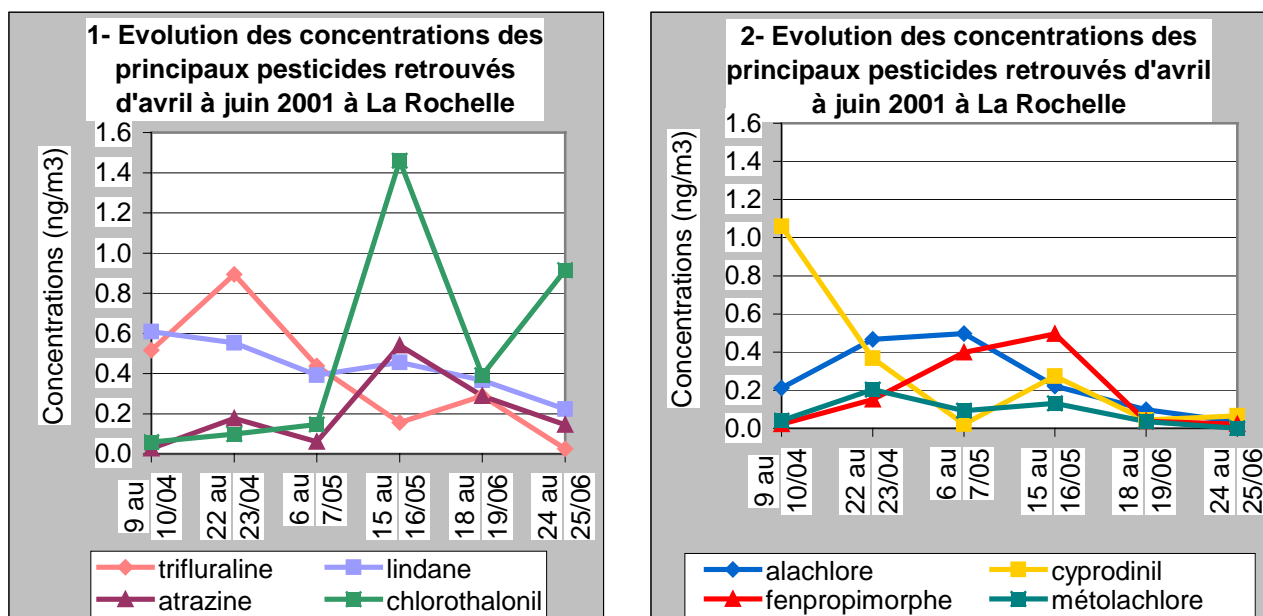


Figure 20 : évolution des concentrations des principaux pesticides retrouvés d'avril à juin 2002 sur le site de La Rochelle par vents d'est ou de nord

Les concentrations cumulées totales en pesticides varient entre 1.5 et 4.6 ng/m³ pour les 6 prélèvements effectués du 9 avril au 25 mai

lorsque le point de mesure était sous les vents des cultures agricoles environnantes (vents de nord ou d'est). Lors de l'analyse groupée des trois

échantillons obtenus par vents d'ouest (du 29 au 30 avril, du 3 au 4 juin et du 10 au 11 juin), la concentration moyenne totale était de 0.28 ng/m³ et de 0.51 ng/m³ pour l'échantillon prélevé du 21 au 22 mai lors de vents de sud. **On ne peut pas mettre en évidence d'influence sur le point de mesure des pesticides utilisés sur les îles de Ré et d'Oléron.**

La concentration cumulée totale maximale en pesticides est mesurée pour le prélèvement du 15 au 16 mai avec 4.6 ng/m³. Ce prélèvement est marqué par la mesure des concentrations maximales pour le chlorothalonil, l'atrazine et le

fenpropimorphe. Pour le premier prélèvement du 9 au 10 avril, le cyprodinil et le lindane présentaient leurs concentrations maximales sur la période et la concentration en trifluraline était importante. Pour les deux prélèvements effectués en juin, on observe une diminution de la concentration totale en pesticides.

Chaque prélèvement peut ainsi être caractérisé par la présence plus ou moins importante de certains pesticides, le mélange de pesticides étant variable pour chaque mesure.

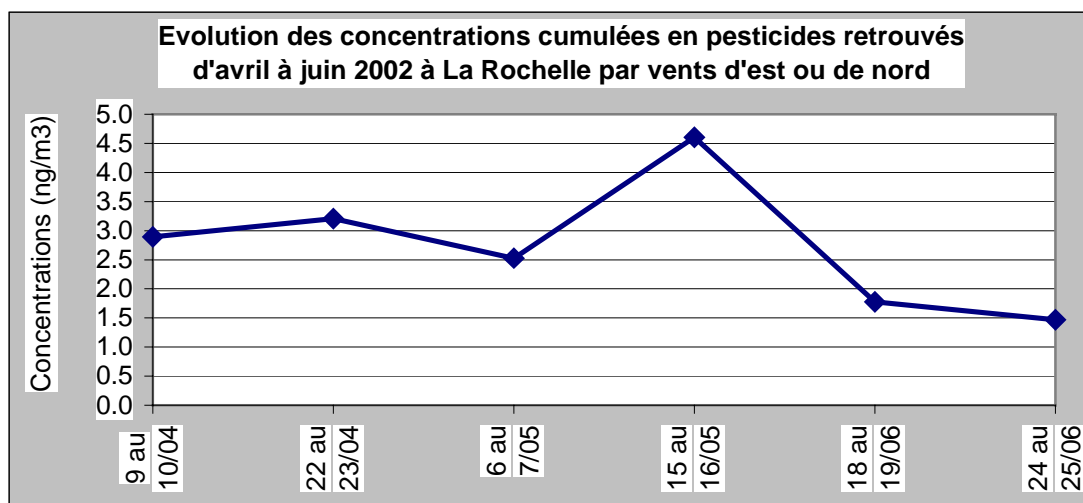


Figure 21 : évolution des concentrations cumulées en pesticides retrouvés d'avril à juin 2002 sur le site de La Rochelle par vents d'est ou de nord

D'autres pesticides ont été mesurés sur les échantillons à des concentrations et des fréquences plus faibles que les 8 pesticides majoritaires : aclonifen, carbaryl, époxiconazole, fluzilazole, hexaconazole, pendiméthaline, oxadiazon et terbuthylazine. Les concentrations

présentées dans le tableau 9 ne dépassent jamais 200 pg/m³ et certaines de ces concentrations sont juste au dessus des limites de quantification de nos mesures. Il s'agit d'herbicides, de fongicides et d'insecticides utilisables sur différents types de cultures au printemps.

	9 au 10/04	22 au 23/04	6 au 7/05	15 au 16/05	21 au 22/05	18 au 19/06	24 au 25/06	29 au 30/04 3 au 4/06 10 au 11/06	blanc terrain du 15 au 16/05	blanc terrain du 18 au 19/06
--	------------	-------------	-----------	-------------	-------------	-------------	-------------	---	---------------------------------	---------------------------------

PESTICIDES LES PLUS ABONDAMMENT RETROUVES DANS L'ATMOSPHERE

alachlore	212	467	497	221	24	98	34			22
atrazine	26	178	61	541	63	288	145	18		
chlorothalonil	60	99	146	1459	79	393	914	33		
cyprodinil	1059	368	21	274	33	43	66	22		25
fenpropimorphe	23	151	398	495		37	22	5		33
lindane	609	553	391	456	204	367	224	50	66	164
métolachlore	40	204	93	130	36	35		18		25
trifluraline	516	895	438	156	20	288	25	24	58	49

PESTICIDES DONT LES CONCENTRATIONS NE DEPASSENT PAS 200 PG/M³

aclonifen		36	99	195		39		13		
carbaryl			57	104		48	18			
carbofuran				23		22				17
cyanazine										
cyproconazole										
déséthylatrazine										
déséthylsimazine										
diflufénicanil						21		8		22
epoxiconazole	73	72	99	98				14		
fluzilazole	172	30	99	169				10		26
hexaconazole				85						
mercaptodiméthur										
métazachlore										
oxadiazon		36		14		21	18	10		
pendiméthaline	106	57	126	91	21	48		55		24
simazine						24				
tébuconazole										
tebutame										
terbuthylazine		66		91	34					

Tableau 9 : résultats des mesures de pesticides à La Rochelle d'avril à juin 2002 en pg/m³
(les cases vides signifient que les pesticides n'ont pas été détectés)

MESURES A LA ROCHELLE D'AVRIL A JUIN 2002



CARACTERISTIQUES DU SITE

Description :	Place de Verdun, à côté de la station de mesure, site dégagé, en plein centre-ville
Type :	Urbain, éloigné des cultures, proche de la mer
Exposition :	Site sous les vents des cultures par vents d'est ou de nord. Par vents d'ouest, influence possible des îles de Ré et d'Oléron
cultures proches :	Blé, orge, tournesol, colza, maïs, pois, pavot

CARACTERISTIQUES TECHNIQUES DES PRELEVEMENTS

Préleveur :	DA80 Mégatec
Débit :	30 m ³ /h
Tête de prélèvement :	PM ₁₀ (particules inférieures à 10 µm)
Supports de prélèvement :	Filtres en quartz 150 mm Schleicher et Schuell Bouchon en mousse de polyuréthane pour PUF-ACCU 25*50 mm Bouchon en mousse de polyuréthane pour PUF-ACCU 50*50 mm
Durée des prélèvements :	24 heures
Fréquence :	1 mesure par semaine, mise en place les lundi, mardi ou mercredi
Technique analytique :	GC/MSMS - Analyse groupée des filtres et mousses

REMARQUES

- Dépassement du délai d'extraction de 7 jours pour les échantillons du 22 au 23/04 (10 jours) et du 3 au 4/06 (9 jours)
- Suite à la perte du fichier de données du DA80, les volumes servant au calcul des concentrations ont été estimés à partir des durées d'échantillonnage pour les échantillons du 09 au 10/04, du 15 au 16/05 et du 18 au 19/06
- Suite à des incidents techniques, les mesures des semaines 16 et 22 ont été annulées
- Les échantillons du 29 au 30/04, du 3 au 4/06 et du 10 au 11/06 ont été analysés de manière groupée en raison de vents en provenance de la mer. Vu les très faibles concentrations mesurées, les échantillons n'ont pas été ré-analysés individuellement.
- Les 2 blancs terrain du 15 au 16/05 et du 18 au 19/06 montrent la présence de traces de certains pesticides
- Résultats non présentés dans le tableau ci-contre : comparaison des 3 techniques d'analyse HPLC/DAD, GC/MS et GC/MSMS sur l'échantillon du 10/04 (voir III.1)

Figure 22 : récapitulatif de la campagne de mesure effectuée à La Rochelle d'avril à juin 2002

IV.2.3 Résultats en centre-ville de Cognac au printemps 2002

Deux techniques de prélèvement différentes ont été utilisées au printemps 2002 sur le site urbain de la Place Camille Gaudard à Cognac pour des raisons de disponibilité de matériel. Le préleveur haut-volume DA80, effectuant des prélèvements journaliers une fois par semaine n'était disponible qu'à partir de la 5^e semaine de mesure le 20 mai. Du 19 avril au 20 mai, 4 mesures hebdomadaires avec le préleveur moyen-volume de type Partisol ont été réalisées. Ces techniques d'échantillonnage différentes peuvent s'accompagner d'écarts non négligeables

entre les résultats et dans tous les cas d'une différence de représentativité de la mesure dont il faut tenir compte lors de l'interprétation des résultats (voir III.2).

La région de Cognac est connue pour ses cultures viticoles, mais en terme de surfaces cultivées, même dans les cantons les plus viticoles, les vignes ne représentent qu'une faible proportion de la totalité des cultures. On retrouve ainsi des surfaces importantes de maïs, tournesol, colza, blé et orge.

UTILISATIONS NON AGRICOLES A COGNAC

Il faut nuancer la notion de site de fond du fait de l'utilisation de pesticides par les particuliers, pour le traitement des espaces verts et de la voirie.

A Cognac, les voiries sont traitées en curatif en hiver par des herbicides à base de glyphosate et en préventif par des traitements antigéminatifs à base de diflufenicanil. Dans les cimetières, du diuron et de l'aminotrizole sont utilisés en hiver. Concernant le traitement des arbustes, plusieurs mélanges ont été utilisés : propyzamide + oxadiazon, un tout petit peu de propyzamide + oxadiazon + terbuthylazine pour finir les stocks, et le plus fréquemment : diflufenicanil + oxadiazon + carbétamide. Des insecticides et fongicides sont également utilisés ponctuellement. Pour les rosiers, un mélange oryzalin + isoxaben a été utilisé alors que les platanes ont été traités par de la bifenthrine en juillet et août sur la Place Camille

Gaudard notamment. **Parmi ces pesticides, trois composés ont été mesurés : la terbuthylazine, l'oxadiazon et le diflufenicanil, mais la période de mesure ne correspond pas avec les dates de ces traitements.** La pendiméthaline et la trifluraline, homologués pour des usages urbains, ne sont pas utilisés à Cognac par la ville.

Les utilisations de pesticides par les particuliers pourraient également avoir une influence sur les concentrations de pesticides mesurées en ville. Les principales substances actives utilisées pas ces derniers n'ont pour l'instant pas été recherchées dans l'air, mais certains pesticides retrouvés pourraient tout de même provenir d'utilisations par les particuliers, du fait notamment de la proximité de la source.

IMPACT DES TRAITEMENTS AGRICOLES SUR LES MESURES DANS L'ATMOSPHERE:

10 pesticides, parmi les 27 recherchés sont plus fréquemment détectés et quantifiés à des concentrations variant entre le seuil de détection et 1 ng/m³.

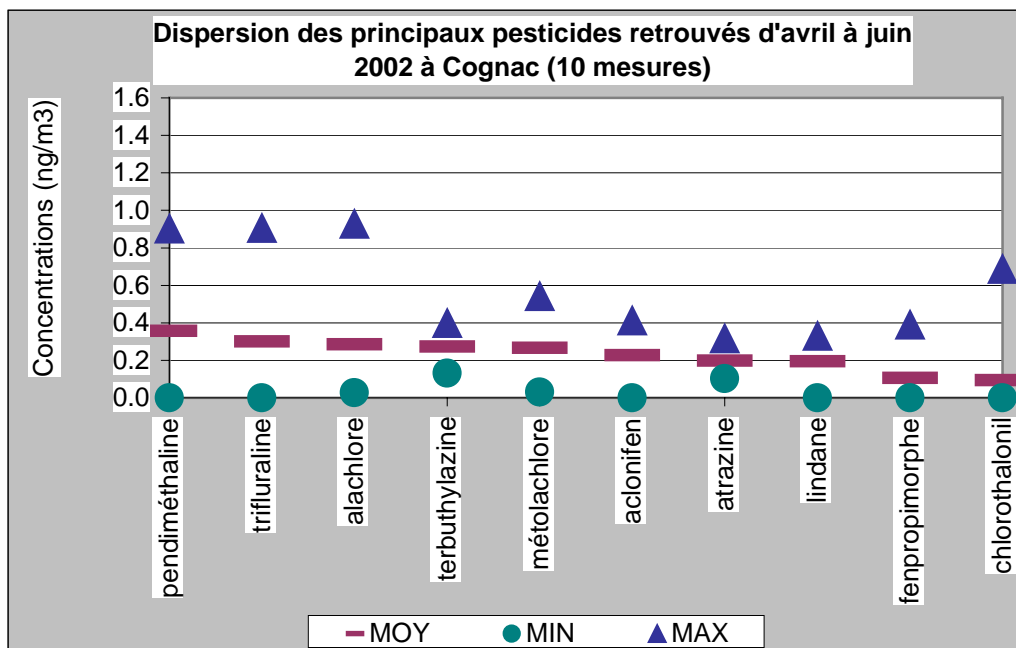


Figure 23 : Dispersion des principaux pesticides retrouvés d'avril à juin 2002 à Cognac

L'ensemble de ces molécules (hormis le lindane) est utilisable au printemps sur des cultures fréquentes autour de Cognac : vigne, maïs, tournesol, blé, orge, pois.

Parmi les 10 molécules les plus abondamment retrouvées dans l'atmosphère se trouvent 7 herbicides, 1 insecticide et 2 fongicides.

Les deux fongicides : chlorothalonil (pois, blé, vigne) et fenpropimorphe (orge, blé, tournesol) sont en moyenne sur la campagne moins retrouvés dans l'atmosphère que les 8 autres pesticides majoritaires. Les périodes où ces fongicides sont mesurés dans l'atmosphère à des concentrations supérieures à 100 pg/m³ se limitent en effet à quelques prélèvements.

Le **chlorothalonil** est essentiellement présent durant l'un des 10 jours de mesure du 25 au 26 juin 2002 où il est alors le pesticide majoritaire. Ce pic n'est ni corrélé avec les dates de traitement des pois conseillées par les avertissements agricoles (du 2 au 23 mai), ni avec les dates de traitement du blé autour du 1er juin. Il est en revanche corrélé avec l'optimum d'utilisation pour la lutte contre le mildiou de la vigne entre le 10 et le 30 juin. Il s'agit pourtant d'une molécule peu utilisée par rapport aux foséthyl-aluminium, folpel, mancozèbe, cuivre et cymoxanil, dont l'utilisation est majoritaire contre le mildiou, mais que nous n'avons pas recherchés au cours de cette campagne.

Le **fenpropimorphe** est mesuré à une concentration supérieure à 0.2 ng/m³ (0.4 ng/m³) sur le prélèvement du 3 au 10 mai ce qui est en

corrélacion avec la période de traitement située fin avril début mai.

Deux fongicides de la vigne anti-oïdium très utilisés ont été recherchés mais les concentrations restent inférieures à 210 pg/m³ (voir tableau 8). Il s'agit du fluzilazole et de l'hexaconazole dont les périodes d'utilisation vont de fin mai à mi juillet avec un maximum d'utilisation du 15 juin au 15 juillet.

Le **lindane**, insecticide interdit d'utilisation depuis 1998, est le 8^e pesticide le plus abondamment retrouvé en moyenne sur la campagne dans l'atmosphère à Cognac. Il faut toutefois relativiser ce résultat par la présence de traces de lindane à une concentration de 0.1 ng/m³ sur le blanc terrain effectué du 4 au 5 juin, les concentrations en lindane pourraient ainsi être surestimées. Le lindane mesuré dans l'atmosphère pourrait provenir soit de sa volatilisation à partir des différents compartiments de l'environnement qui auraient accumulé ce pesticide autrefois très utilisé et très stable chimiquement, soit d'utilisations encore existantes à l'heure actuelle.

Les 7 herbicides cités ci après dans un ordre décroissant par rapport à leur concentration moyenne sur la campagne montrent l'influence de différents types de cultures : **pendiméthaline** (tournesol, maïs, vigne, pois), **trifluraline** (tournesol au printemps), **alachlore** (maïs), **terbuthylazine** (vigne, usages urbains), **métolachlore** (maïs, tournesol), **aclonifen** (tournesol, pois) et **atrazine** (maïs).

Par prélèvement, les pesticides présentant sur la campagne de mesure des valeurs journalières ou

hebdomadaires les plus élevées sont : la trifluraline, l'alachlore et la pendiméthaline avec des concentrations approchant 1 ng/m³. Les concentrations maximales mesurées pour la terbuthylazine, l'aclonifen et l'atrazine ne dépassent pas 0.5 ng/m³.

Ces herbicides sont mesurés pendant et également après les périodes de traitement (15 mars - 15 mai pour l'ensemble des herbicides sauf pour la terbuthylazine : 15 mars-15 juin et la pendiméthaline pour la vigne (pas après mars)).

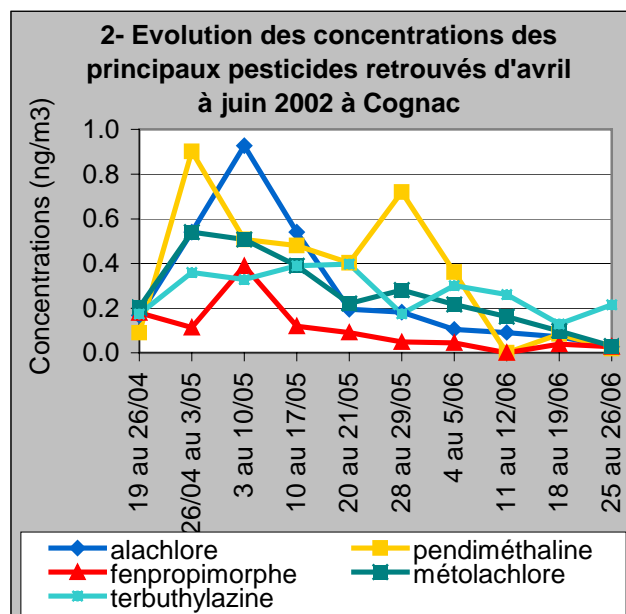
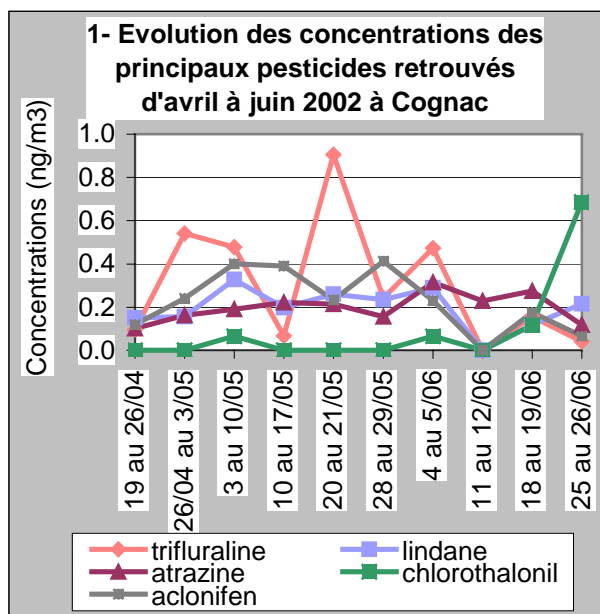


Figure 24 : évolution des concentrations des principaux pesticides retrouvés d'avril à juin 2002 sur le site de Cognac

Les concentrations cumulées totales en pesticides varient entre 1.3 et 4.4 ng/m³ du 19 avril au 26 juin. Du 19 au 26 avril, la concentration totale en pesticides mesurée est faible alors que l'on se situe en période de traitement par les herbicides pour un grand nombre de cultures. Ceci pourrait être mis en rapport avec des conditions météorologiques peu favorables aux traitements ou à la volatilisation des produits. La concentration totale maximale est mesurée du 3 au 10 mai où l'on mesure les concentrations maximales sur la campagne pour l'alachlore, le fenpropimorphe et le lindane et des concentrations importantes de

nombreux herbicides. On constate ensuite une diminution progressive des concentrations jusqu'en juin que l'on peut rapprocher de l'éloignement par rapport aux périodes de traitement pour les herbicides, ce type de pesticides étant majoritaire sur les échantillons. L'ensemble des pesticides mesurés ne suit cependant pas cette tendance à la baisse, chaque pesticide présentant un comportement qui lui est propre dans l'atmosphère (voir IV.3). Dans chaque prélèvement, on observe ainsi un mélange particulier de différents pesticides.

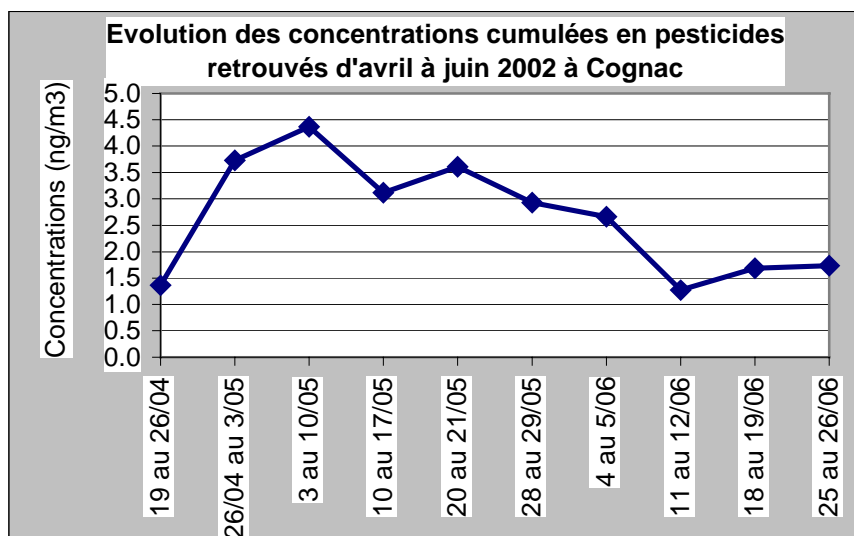


Figure 25 : évolution des concentrations cumulées en pesticides retrouvés d'avril à juin 2002 sur le site de Cognac

D'autres pesticides ont été mesurés sur les échantillons à des concentrations et des fréquences plus faibles que les 8 pesticides majoritaires (voir tableau 10). Les concentrations présentées ne dépassent jamais 205 pg/m^3 et certaines de ces concentrations sont juste au dessus des limites de quantification de nos mesures. Il s'agit d'herbicides, de fongicides et d'insecticides. Parmi les 26 molécules recherchées, seules 4 n'ont été quantifiées sur aucun des prélèvements de Cognac du fait de seuils de détection extrêmement faibles obtenus grâce à la GC/MSMS. Ces molécules présentes à de très faibles concentrations se rajoutent aux 10 molécules majoritaires dans le mélange de pesticides respiré par la population.

La liste de pesticides recherchés à Cognac, dont les résultats sont présentés ci-contre, correspond aux composés de la liste 2001 après suppression des composés les moins pertinents (voir II.3.2). La liste élaborée pour l'année 2002 a cependant été recherchée dans l'air ambiant de Cognac, sur les 6 premières mesures en groupant les échantillons par trois pour les analyses afin de réduire les coûts. Les analyses ont été effectuées en GC/MSMS (liste 2001), en GC/MS et HPLC/DAD (liste 2002) et les résultats présentés en partie III.1 ont participé au choix de la GC/MSMS. En effet, aucune des nouvelles molécules de la liste 2002 n'a été mesurée par la GC/MS ou la HPLC/DAD du fait notamment de la présence d'interférents sur les échantillons.

	19 au 26/04	26/04 au 3/05	3 au 10/05	10 au 17/05	20 au 21/05	28 au 29/05	4 au 5/06	11 au 12/06	18 au 19/06	25 au 26/06	blanc terrain du 4 au 5/06
--	-------------	---------------	------------	-------------	-------------	-------------	-----------	-------------	-------------	-------------	----------------------------

PESTICIDES LES PLUS ABONDAMMENT RETROUVES DANS L'ATMOSPHERE

aclonifen	120	241	401	391	234	412	230		177	65	
alachlore	168	541	927	541	195	183	105	92	72	27	72
atrazine	102	162	191	222	215	157	316	229	275	118	24
chlorothalonil			66				66		118	686	
fenpropimorphe	180	114	389	120	91	48	45		38	27	65
lindane	150	156	329	198	260	236	289		118	216	105
métolachlore	204	541	508	391	221	281	217	164	98	30	79
pendiméthaline	90	902	508	481	404	720	362		85	18	
terbuthylazine	174	361	329	391	397	177	302	262	131	216	
trifluraline	96	541	478	66	905	242	473		157	39	79

PESTICIDES DONT LES CONCENTRATIONS NE DEPASSENT PAS 210 PG/M³

carbaryl				120	85			31	37		
carbofuran		18			56	26		20	38		
cyanazine											
cyproconazole											
cyprodinil	42	60	54	54	65	75	55		46	27	
déséthylatrazine					35				65		
déséthylsimazine					104						
diflufénicanil					35	33	28		20	17	
epoxiconazole		24	78	48	60	41		46			
fluzilazole	36	42	72	54	91	73	105	203	157	98	
hexaconazole					42	47		62			
mercaptodiméthur					30	24					
métazachlore											
oxadiazon		24	36	42	39	48	43		39	33	
simazine					42		28	16	20	34	
tébuconazole						105		144		85	
tebutame											

Tableau 10 : résultats des mesures non nulles de pesticides à Cognac d'avril à juin 2002 en pg/m³
(les cases vides signifient que les pesticides n'ont pas été détectés)

MESURES A COGNAC D'AVRIL A JUIN 2002



CARACTERISTIQUES DU SITE

Description :	Place Camille Gaudard, à côté de la station de mesure, site peu dégagé, en plein centre-ville
Type :	Urbain, éloigné des cultures
Cultures proches :	Vignes, maïs, tournesol, colza, blé et orge.

CARACTERISTIQUES TECHNIQUES DES PRELEVEMENTS

Préleveur :	Partisol Plus jusqu'au 17/05	DA80 à partir du 20/05
Débit :	1 m ³ /h	30 m ³ /h
Tête de prélèvement :	PM ₁₀ (particules inférieures à 10 µm)	
Supports de prélèvement :	Filtres en quartz 150 mm Schleicher et Schuell Filtres en quartz 47 mm Pall Gelman Bouchon en mousse de polyuréthane pour PUF-ACCU 25*50 mm Bouchon en mousse de polyuréthane pour PUF-ACCU 50*50 mm Bouchon en mousse de polyuréthane pour PUF-ACCU 80*200 mm	
Durée des prélèvements :	7 jours	24 heures
Fréquence :	1 mesure par semaine	
Technique analytique :	GC/MSMS - Analyse groupée des filtres et mousses	

REMARQUES

- Dépassement du délai d'extraction de 7 jours pour les échantillons du 26/04 au 3/05 (10 jours), du 3 au 10/05 (11 jours) et du 4 au 5/06 (8 jours)
- Suite à la perte du fichier de données du DA80, les volumes servant au calcul des concentrations ont été estimés à partir des durées d'échantillonnage pour les échantillons du 28 au 29/05 et du 18 au 19/06
- Le blanc terrain du 4 au 5/06 montre la présence de traces de certains pesticides
- Résultats non présentés dans le tableau ci-contre : comparaison des 3 techniques d'analyse HPLC/DAD, GC/MS et GC/MSMS sur les 6 premiers échantillons de la campagne de mesure

Figure 26 : récapitulatif de la campagne de mesure effectuée à Cognac d'avril à juin 2002

IV.3 Résultats par substance active

IV.3.1 Précautions lors de l'interprétation des résultats

Dans le paragraphe suivant, nous représentons les évolutions de concentrations des 12 pesticides les plus abondamment et fréquemment retrouvés sur les sites de Surgères, La Rochelle et Cognac. Les évolutions sur les trois

sites sont représentées, pour chaque substance active, sur les mêmes graphiques qu'il faut cependant lire en tenant compte des remarques suivantes afin de limiter les erreurs d'interprétation.

MESURES ECHELONNEES DE JUIN 2001 A JUIN 2002 :

Les campagnes de mesure effectuées à Surgères ont eu lieu en juin, septembre, octobre et novembre 2001 alors que celles effectuées à La Rochelle et à Cognac ont eu lieu d'avril à juin 2002. Les dates précises de prélèvement ne sont pas représentées sur les graphiques du paragraphe suivant. Les résultats sont représentés

par une barre de taille identique quelque soit la durée de prélèvement. Les barres sont placées dans la semaine où a été effectué la majorité du prélèvement. Des barres situées la même semaine ne signifient donc pas que les prélèvements ont été effectués simultanément.

DIFFERENCES D'ECHANTILLONNAGE :

Les mesures à Surgères en 2001 ainsi que les 4 premières mesures à Cognac utilisaient des prélèvements de 7 jours (ou légèrement moins) à l'aide d'un préleveur Partisol. Les mesures à La Rochelle et les 6 dernières mesures à Cognac utilisaient des prélèvements de 24 heures avec un DA80. Les campagnes de comparaison des préleveurs décrites en III.2 montrent que des écarts parfois conséquents peuvent être liés à ces

différences d'échantillonnage.

Il faut également rappeler que des mesures de 24 heures effectuées une fois par semaine ne sont pas représentatives de la semaine pendant laquelle est effectuée la mesure et que des transformations perturbant la représentativité de la mesure pourraient se produire sur les échantillons ayant subi un prélèvement d'une semaine.

REPRESENTATIVITE DES SITES :

Nous avons vu dans le II.2 que le site de Surgères pouvait être plus ou moins sous l'influence des cultures avoisinantes en fonction des directions de vent et nous ne pouvons pas savoir en quelles proportions les concentrations mesurées sur ce site sont représentatives des cultures avoisinantes ou de niveaux de fond sur une zone plus vaste.

Le site de Cognac est situé proche de bâtiments pouvant perturber les écoulements d'air et limiter la représentativité du point de mesure, tandis que le site de La Rochelle est sous l'influence des cultures principalement lorsque les vents viennent du nord ou de l'est (les concentrations obtenues par vents d'ouest et de sud ne sont pas représentées sur les graphiques du prochain paragraphe).

DIFFERENCES DE TECHNIQUES D'ANALYSE :

Les mesures effectuées à Surgères en 2001 utilisent la GC/MS ou la HPLC/DAD tandis que celles effectuées à Cognac et La Rochelle en 2002 utilisent la GC/MSMS qui, comme il l'a été mis en

évidence en III.1, donne des résultats en moyenne légèrement inférieurs et sur quelques cas nettement inférieurs.

IV.3.2 Caractérisation de la présence des 12 pesticides les plus abondamment retrouvés

TRIFLURALINE :

Herbicide enfoui dans le sol avant semis.
Principales utilisations en Poitou-Charentes :
tournesol (du 15 mars au 15 mai) et colza (du 15

août au 15 octobre). Il s'agirait de la 7^e substance active la plus abondamment utilisée en Poitou-Charentes en 2000.

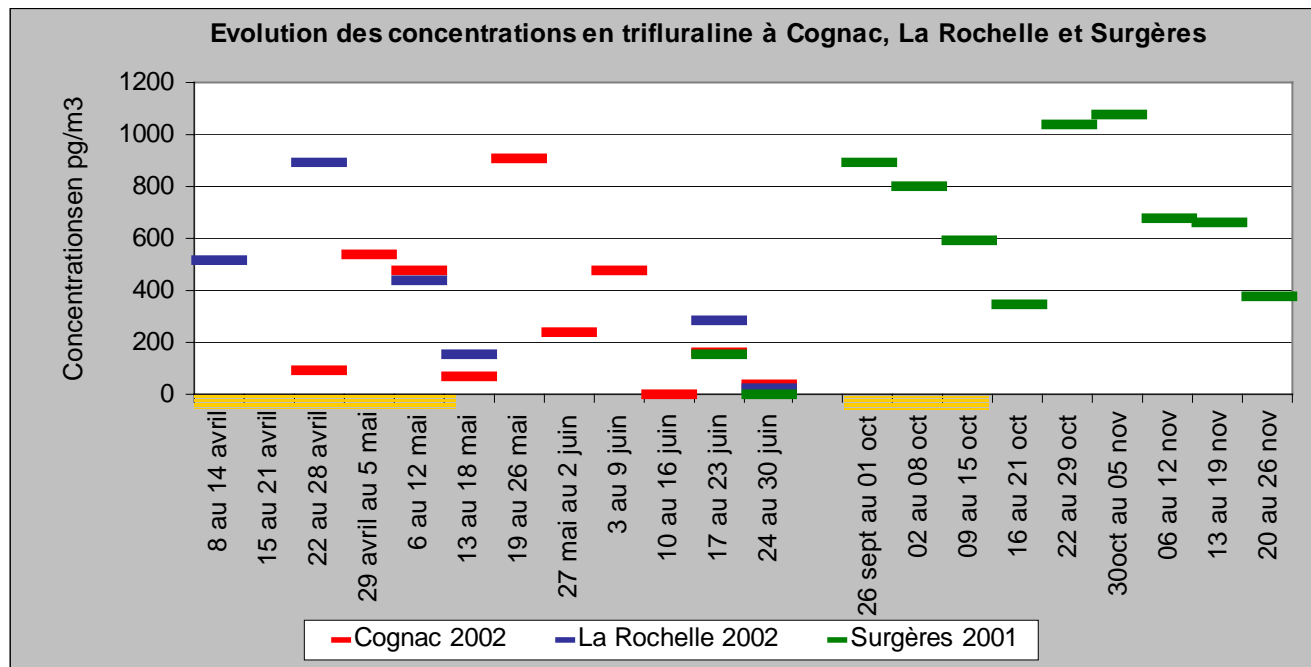


Figure 27 : évolution des concentrations en trifluraline à Cognac, La Rochelle et Surgères (la barre jaune est indicative des principales périodes de traitements agricoles)

Les concentrations en trifluraline se répartissent assez bien sur tout l'intervalle compris entre le seuil de détection et 1100 pg/m³ sur les trois sites à l'automne et au printemps. Compte tenu des traces de trifluraline mesurées sur certains blancs terrain, les mesures inférieures à 100 pg/m³ ne doivent pas être considérées comme représentatives.

Les concentrations les plus élevées en trifluraline sont mesurées parfois en dehors des périodes de traitement : du 23 au 24 mai à Cognac ou du 22 octobre au 5 novembre à Surgères où les concentrations sont voisines de 1 ng/m³. A La Rochelle, la concentration maximale est obtenue du 22 au 23 avril 2002 pendant les périodes de traitement.

La mesure du 19 au 26 avril à Cognac montre une concentration en trifluraline proche du seuil de quantification alors que l'on se situe en période de traitement, ce qui pourrait être rapproché des conditions météorologiques durant la semaine. Un certain nombre d'autres pesticides présentent également des concentrations relativement faibles cette semaine là.

La trifluraline est retrouvée au printemps et à l'automne pendant les périodes de traitements agricoles, mais également à des concentrations équivalentes jusqu'à 1 mois et demi après la fin des traitements. Après le 15 mai, des pulvérisations de trifluraline pourraient encore être effectuées, représentant une très faible proportion des traitements, dans certains secteurs bien particuliers, comme sur les terres de marais par exemple où les implantations de tournesol peuvent être parfois retardées, du fait de la non accessibilité des parcelles qui sont trop humides. Durant les périodes étudiées, la trifluraline persiste dans l'air ambiant au delà des périodes de traitement et il serait intéressant de poursuivre les campagnes en été ou en hiver afin de mieux évaluer la persistance de ce composé dans l'atmosphère en dehors de ces périodes.

Les résultats des mesures effectuées sur le site de la Place de Verdun à La Rochelle du 14 au 15/11/2001 (345 pg/m³) et du 10 au 11/12/2001 (467 pg/m³) confirment la persistance de ce composé au delà des périodes de traitements agricoles. Les concentrations en trifluraline varient entre 190 et 468 pg/m³ entre le 24 et le 26 septembre 2001 sur le parvis de l'hôtel de ville à Niort.

ATRAZINE :

Herbicide appliqué au sol, avant ou après semis dont la dose d'emploi, suite à la publication d'un avis au Journal Officiel du 15 février 1997, ne peut excéder 1000 g/ha en zones agricoles. Principales utilisations en Poitou-Charentes : surtout maïs mais également un peu sorgho (du 15

mars au 15 mai, pouvant aller jusqu'au 15 juin pour certains fonds de vallée peu portants ou certaines vallées). Il s'agirait tout de même de la 8e substance active la plus abondamment utilisée en Poitou-Charentes en 2000.

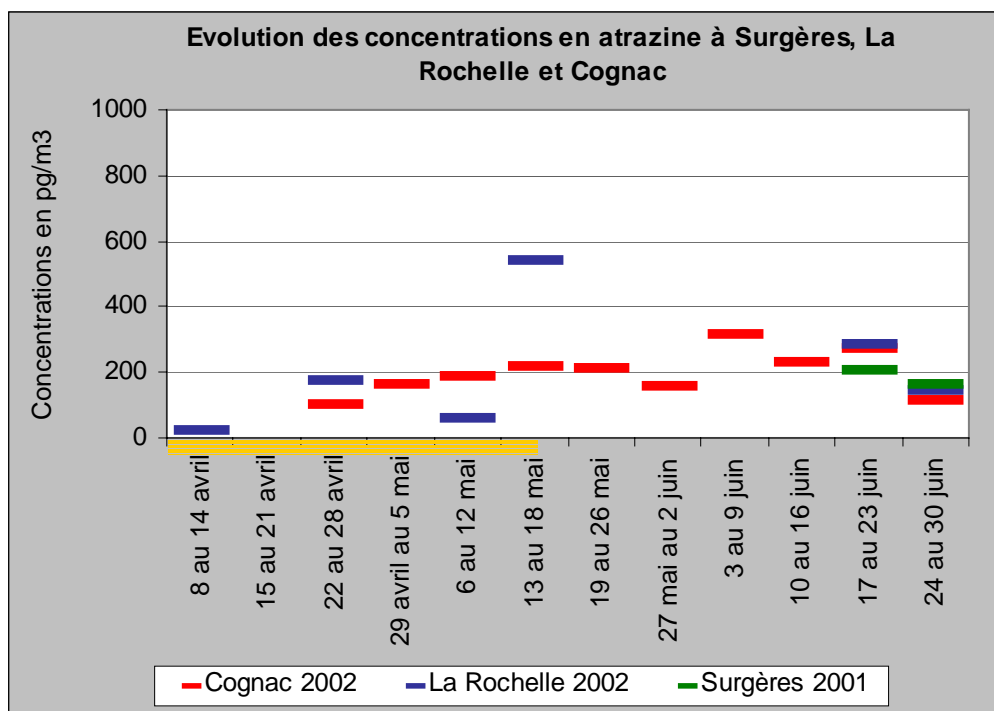


Figure 28 : évolution des concentrations en atrazine à Surgères, La Rochelle et Cognac
(la barre jaune est indicative des principales périodes de traitements agricoles)

Les concentrations en atrazine varient principalement entre 100 et 400 pg/m³ sur les trois sites au printemps, avec une concentration maximale de 550 pg/m³ mesurée à La Rochelle du 15 au 16 mai et deux mesures inférieures à 100 pg/m³ à La Rochelle en période de traitement. Aucune trace d'atrazine n'a été mesurée à l'automne à Surgères, ce qui montre que l'atrazine a disparu de l'air ambiant à Surgères à partir de fin septembre ou du moins est présent à des concentrations moyennes inférieures à 70 pg/m³, compte tenu des seuils de quantification de la campagne.

Les concentrations en atrazine fluctuent peu entre début avril et fin juin à Cognac et à La Rochelle.

Les concentrations en atrazine mesurées sont au moins aussi importantes du 15 mai au 30 juin en dehors des périodes de traitement que du 6 avril au 15 mai pendant les traitements.

Il aurait été intéressant de prolonger les mesures en période estivale afin de mieux évaluer la persistance du composé dans l'atmosphère au delà des périodes de traitement.

ALACHLORE :

Herbicide appliqué au sol, avant ou après semis. Principales utilisations en Poitou-Charentes : maïs (du 15 mars au 15 mai, pouvant aller jusqu'au 15 juin pour certains fonds de vallée

peu portants ou certaines vallées). Il s'agirait de la 10^e substance active la plus abondamment utilisée en Poitou-Charentes en 2000.

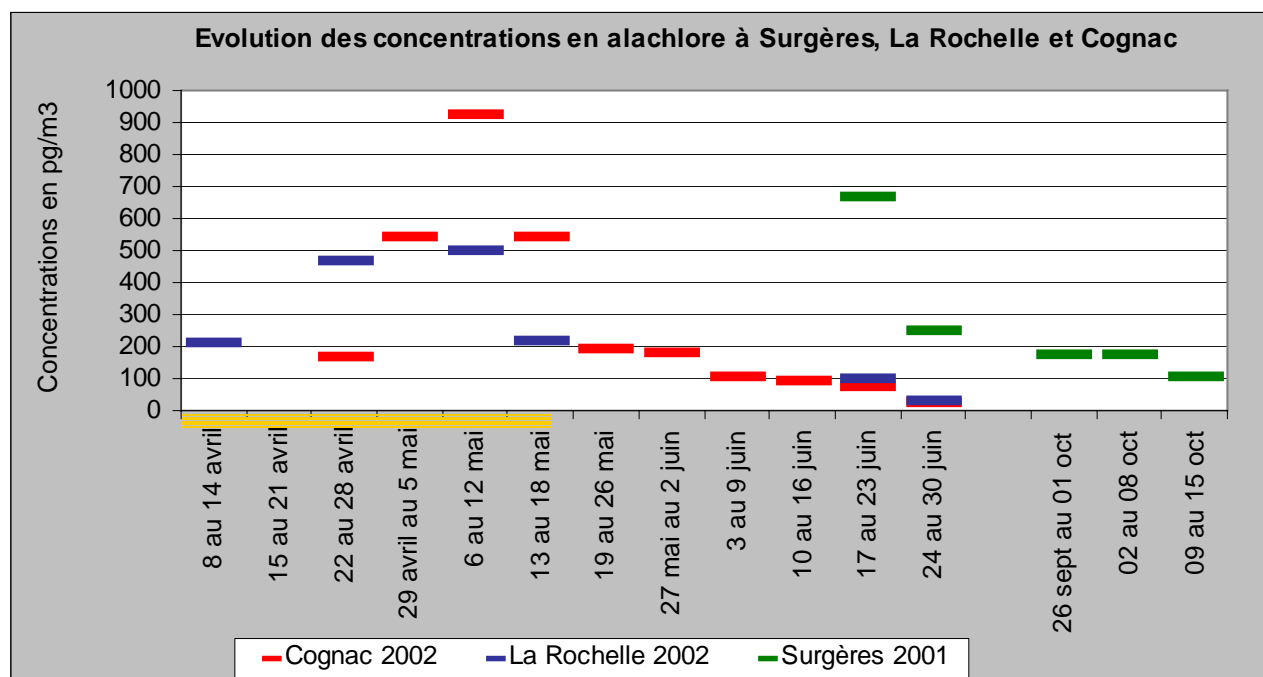


Figure 29 : évolution des concentrations en alachlore à Surgères, La Rochelle et Cognac
(la barre jaune est indicative des principales périodes de traitements agricoles)

Les concentrations en alachlore varient entre le seuil de détection et 930 pg/m³ à Cognac, entre le seuil de détection et 500 pg/m³ à La Rochelle et entre le seuil de détection et 670 pg/m³ à Surgères.

Les concentrations évoluent de manière progressive, si bien qu'un profil en cloche est nettement observable à Cognac, avec des concentrations plus élevées observées durant les périodes de traitement. Les périodes de vents d'ouest ou de sud à La Rochelle durant un mois en mai et juin, non représentées sur ce graphique gênent la lisibilité du comportement de l'alachlore sur ce site ; il semble toutefois qu'un profil en cloche, similaire à celui observé à Cognac se distingue.

Si l'on observe la disparition progressive de l'alachlore à La Rochelle et à Cognac avec des concentrations inférieures à 200 pg/m³ à partir de fin mai, il semble que l'alachlore persiste plus longtemps dans l'air ambiant sur le site de Surgères (jusqu'à mi octobre), qui est situé plus proche des cultures que les deux autres sites. Le maximum de 670 pg/m³ relevé à Surgères du 17

au 23 juin paraît élevé compte tenu de l'éloignement par rapport aux périodes d'épandage, ce qui confirmerait la plus forte contamination de ce site. Il faut toutefois relativiser cette pointe, mesurée avec un préleveur de type Partisol, par le fait qu'en parallèle, le préleveur DA80 donne une concentration de 350 pg/m³ en moyenne sur les 4 jours.

Il faut également relativiser la conclusion sur l'évolution très progressive des concentrations par le fait qu'entre le 18 et le 22 juin, les 4 concentrations journalières données par le DA80 à Surgères passent de 800 à 400, 100 puis 110 pg/m³. Ceci pourrait être lié au fait que Surgères n'est pas un site de fond et qu'il pourrait être influencé par un traitement à proximité. Mais l'on ne peut pas exclure que ces variations de concentrations soient liées à des paramètres météorologiques ou éventuellement à une incertitude plus importante concernant le prélèvement en juin 2001. Il serait intéressant d'effectuer une nouvelle campagne de mesure à Surgères au printemps afin de vérifier ces hypothèses.

METOLACHLORE :

Herbicide appliqué au sol avant ou après semis. Principales utilisations en Poitou-Charentes : maïs (du 15 mars au 15 mai, pouvant aller jusqu'au 15 juin pour certains fonds de vallée peu portants ou certaines vallées), éventuellement un peu sur tournesol et sorgho. Le métolachlore

appartient à la même famille chimique que l'alachlore : les chloroacétamides ; il est cependant moins toxique et un peu moins volatil que l'alachlore. Il s'agirait de la 12^e substance active la plus abondamment utilisée en Poitou-Charentes en 2000.

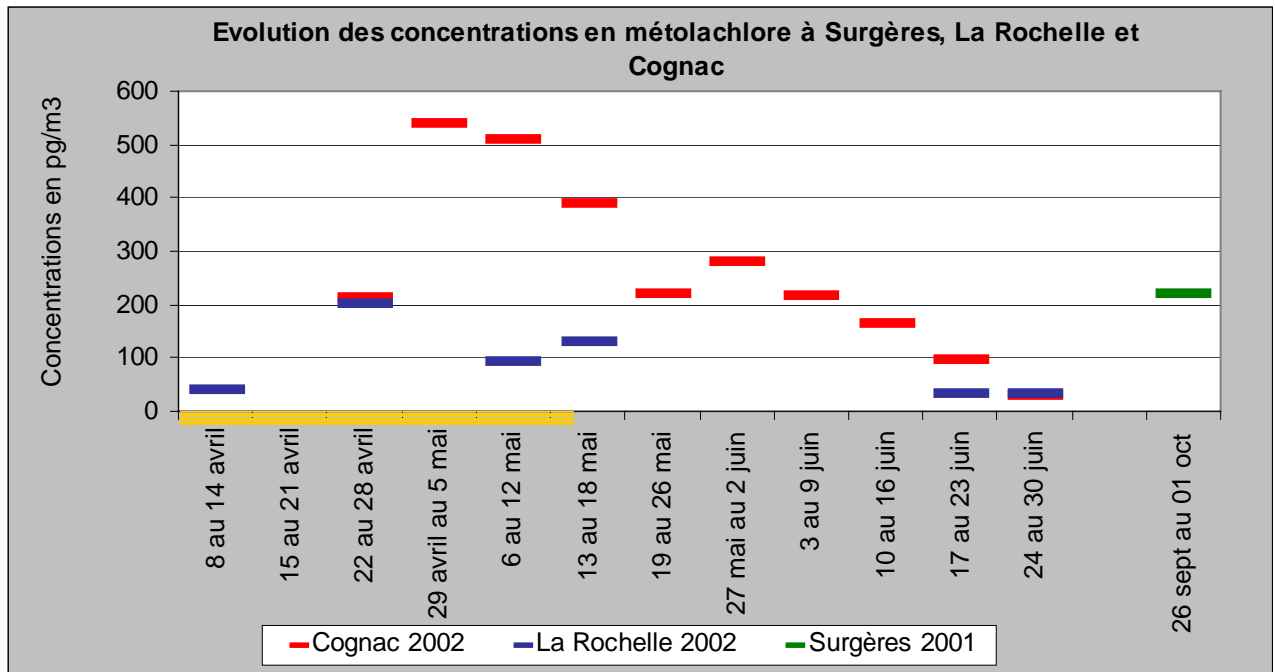


Figure 30: évolution des concentrations en alachlore à Surgères, La Rochelle et Cognac
(la barre jaune est indicative des principales périodes de traitements agricoles)

Les concentrations en métolachlore varient entre le seuil de détection et 550 pg/m³ à Cognac, entre le seuil de détection et 210 pg/m³ à La Rochelle.

A Cognac, le comportement du métolachlore est similaire à celui de l'alachlore, avec un profil en cloche présentant un maximum pendant les périodes où les traitements sont les plus fréquents. On constate une décroissance progressive des concentrations après ce maximum jusqu'à des concentrations proches du seuil de détection ou des blancs fin juin.

A La Rochelle, les concentrations de métolachlore sont plus faibles puisqu'elles ne dépassent pas 210 pg/m³ ; des traces de ce composé sont toutefois observées jusqu'à fin juin comme pour le site de Cognac.

Sur le site de Surgères, un problème de quantification ou d'interférence empêche la détermination précise de la concentration en métolachlore fin juin, les concentrations sont toutefois respectivement inférieures à 310 et 210 pg/m³. Une concentration de 220 pg/m³ a été mesurée en moyenne durant une semaine fin septembre - début octobre à Surgères. On pourrait ainsi retrouver à Surgères et Cognac le même comportement que pour l'alachlore.

Il serait là aussi intéressant de refaire une campagne de mesure à Surgères de mars à octobre afin de mieux caractériser la pollution par le métolachlore sur ce site.

LINDANE :

Insecticide interdit d'utilisation en milieu agricole depuis 1998, autrefois appliqué au sol, sur une grande variété de cultures dont le maïs et le tournesol, mais également en viticulture. Les

périodes de traitement s'étaient de février à mai et en août pour les grandes cultures et en février-mars et octobre-novembre pour les vignes.

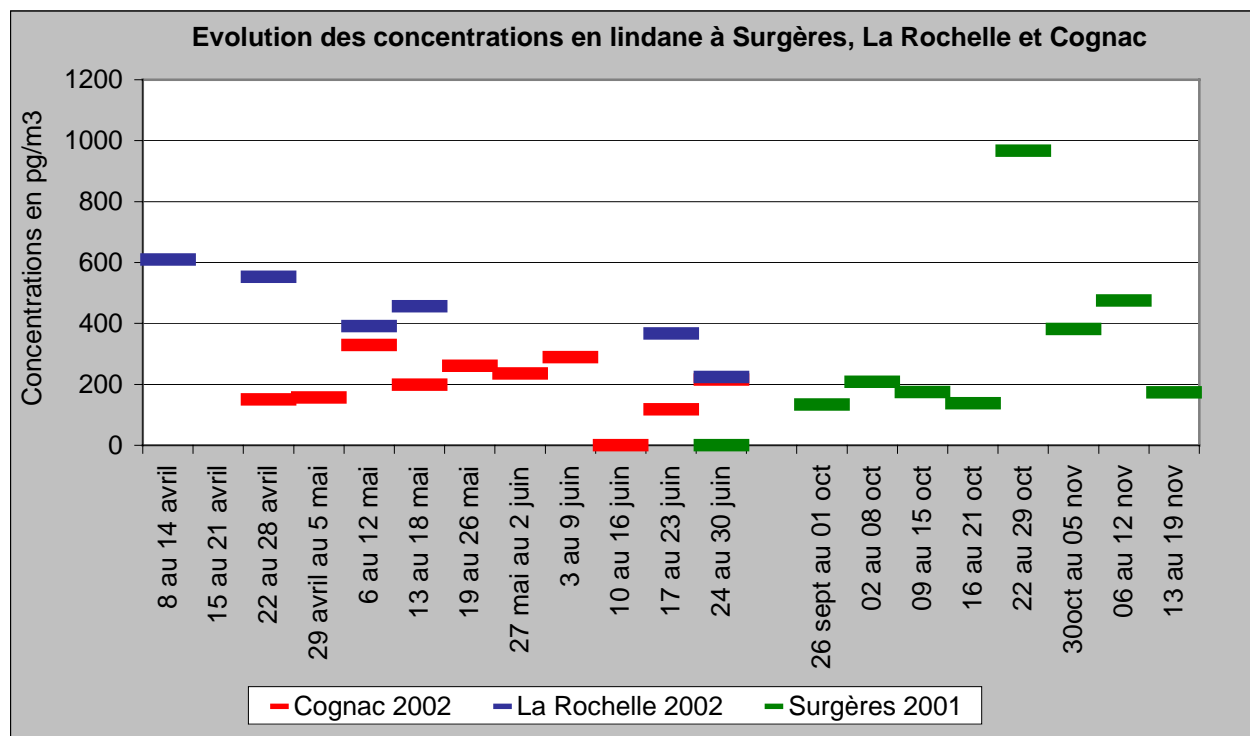


Figure 31 : évolution des concentrations en lindane à Surgères, La Rochelle et Cognac

Les concentrations sont essentiellement comprises entre le seuil de détection et 610 pg/m^3 pour les trois sites. La valeur maximale est mesurée à Surgères en moyenne hebdomadaire du 22 au 29 octobre avec une concentration proche de 1 ng/m^3 .

Il semble que les concentrations mesurées à La Rochelle soient en moyenne plus élevées qu'à Cognac. Des problèmes d'interférences empêchent la détermination de la concentration en lindane à Surgères du 18 au 22 juin et du 20 au 26 novembre.

En 2002, du lindane est retrouvé sur les 3 blancs terrain à des concentrations de 66, 105 et 164 pg/m^3 , alors qu'aucune trace de ce composé n'a été détectée en 2001 lors des campagnes de Surgères. Cette présence de lindane sur les blancs limite la représentativité des mesures à Cognac et La Rochelle pour ce composé.

En plus des résultats présentés dans la figure 31, des mesures ont été effectuées sur le site de la Place de Verdun à La Rochelle du 14 au 15/11 en 2001 (345 pg/m^3 , composé majoritaire) et du 10 au 11/12 (467 pg/m^3), et à Niort sur le parvis de l'hôtel de ville entre le 24 et le 26 septembre 2001 (de 217 à $<861 \text{ pg/m}^3$, parfois composé majoritaire). Ces mesures confirment que tous les sites étudiés sont contaminés par le lindane.

Le lindane mesuré dans l'atmosphère pourrait provenir soit de sa volatilisation à partir des différents compartiments de l'environnement qui auraient accumulé ce pesticide autrefois très utilisé et très stable chimiquement, soit d'utilisations encore existantes à l'heure actuelle.

CHLOROTHALONIL :

Fongicide dont les principales utilisations en Poitou-Charentes sont essentiellement le pois en mai, les cultures légumières de plein champ (peu représentées autour des sites étudiés), un peu également sur blé au mois de mai et sur vignes du 10 au 30 juin (période où il serait le mieux valorisé). Il s'agit d'une molécule très peu utilisée sur vignes par rapport aux foséthyl-aluminium, folpel, mancozèbe, cuivre et cymoxanil, dont l'utilisation est majoritaire contre le mildiou, mais que nous n'avons pas recherchés au cours de cette campagne.

Les avertissements agricoles pour la région Poitou-Charentes recommandent le traitement par le chlorothalonil des pois contre l'antracnose en 2 traitements successifs du 2 au 23 mai en 2001. Contre la septoriose du blé du 17 avril au 15 mai, les avertissements agricoles recommandent un traitement pouvant contenir du chlorothalonil mais des produits de type triazoles sont cependant à privilégier. Il s'agirait de la 38^e substance active la plus abondamment utilisée en Poitou-Charentes en 2000.

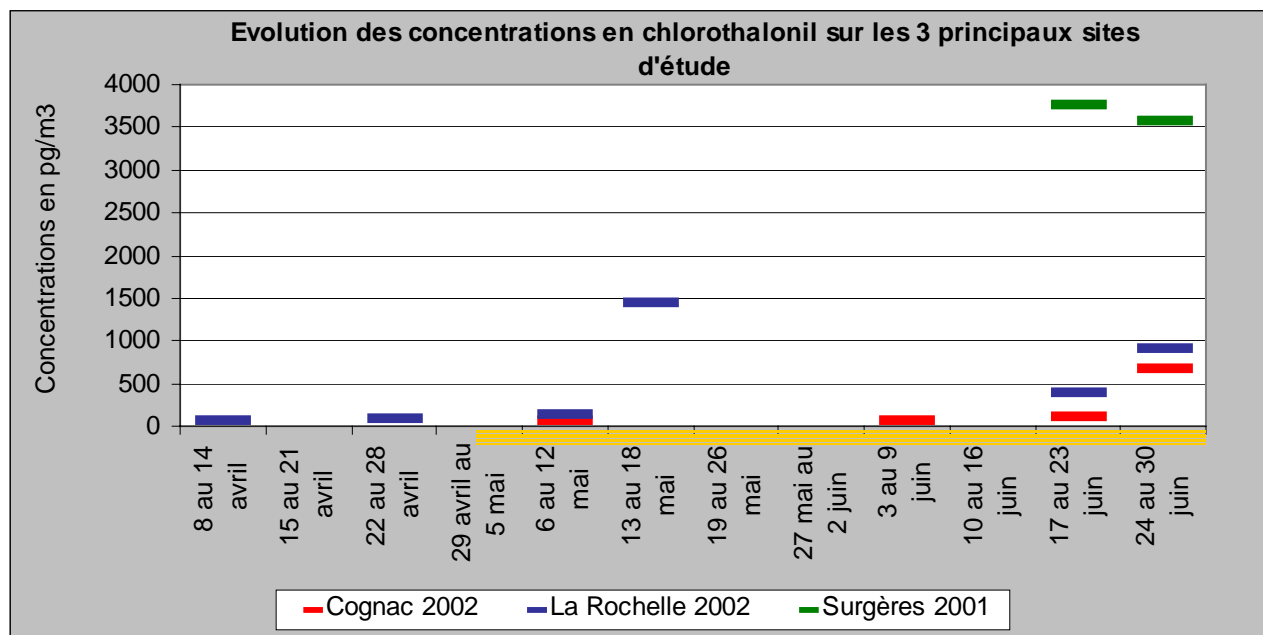


Figure 32 : évolution des concentrations en chlorothalonil à Surgères, La Rochelle et Cognac
(Pour des raisons de lisibilité, les concentrations inférieures au seuil de détection ne sont pas représentées)
(la barre jaune est indicative des principales périodes de traitements agricoles)

Seules quelques mesures donnent des résultats supérieurs à 100 pg/m³. La concentration maximale obtenue à Surgères est de 3800 pg/m³ fin juin ; aucune trace de chlorothalonil n'est détectée en automne à Surgères.

A La Rochelle, les concentrations atteignent 1500 pg/m³ au mois de mai pendant les attaques d'antracnose sur les pois et les périodes de traitement du blé, et près de 1000 pg/m³ fin juin. Les cultures de pois sont nombreuses autour de Surgères et de La Rochelle, mais moins autour de Cognac. A Cognac, les concentrations sont très

faibles ou nulles durant la presque totalité de la période de mesure, un pic à 700 pg/m³ est cependant mesuré fin juin en corrélation avec les traitements de la vigne.

Si les pics de concentrations de mai à La Rochelle peuvent s'expliquer par les traitements du pois et de la féverole, les pics mesurés sur les trois sites fin juin ne sont pas corrélés avec les traitements des grandes cultures et pourraient correspondre soit à des utilisations sur vignes soit à une volatilisation secondaire du produit suite à des conditions météorologiques plus favorables.

TEBUTAME :

Herbicide principalement utilisé en Poitou-Charentes sur colza du 15/08 au 15/10, aussitôt après semis, de manière complémentaire avec la trifluraline. Cet herbicide serait plus utilisé que la trifluraline sur colza en automne, mais la trifluraline

est également utilisée sur tournesol au printemps. Il s'agirait de la 13^e substance active la plus abondamment utilisée en Poitou-Charentes en 2000.

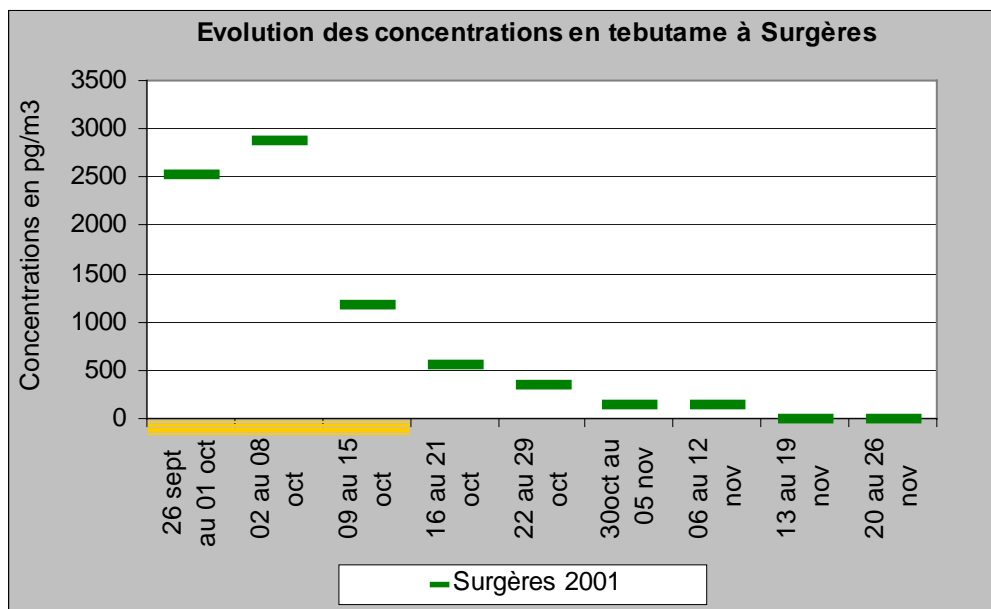


Figure 33 : évolution des concentrations en tebutame à Surgères

(la barre jaune est indicative des principales périodes de traitements agricoles)

Le tebutame est retrouvé à l'automne sur le site de Surgères et n'est pas détecté au printemps à La Rochelle et Cognac, ce qui est en accord avec les périodes de traitement du colza. Les concentrations hebdomadaires maximales sont atteintes du 26 septembre au 8 octobre 2001 avec 2550 pg/m³ et 2900 pg/m³. Elles diminuent ensuite rapidement pour passer en dessous de 200 pg/m³ à partir du 30 octobre et ne sont plus mesurables à partir du 13 novembre (< 70 pg/m³).

Lors des mesures sur le site de Niort du 24 au 26 septembre 2001, en période de traitement, les concentrations atteignent au maximum 775 pg/m³. Le tébutame n'a pas été détecté à La Rochelle lors

des mesures du 14 au 15/11 et du 10 au 11/12 en 2001.

Le comportement du tebutame est totalement différent de la trifluraline qui persistait au delà des périodes de traitement à des concentrations parfois supérieures à celles mesurées pendant les périodes de traitement. On observe pour le tébutame à l'automne 2001 un profil en cloche comparable à celui de l'alachlore au printemps 2002 à Cognac et La Rochelle, l'alachlore serait toutefois plus persistant dans l'air ambiant sur le site de Surgères.

FENPROPIMORPHE :

Fongicide utilisé en Poitou-Charentes sur blé et orge (contre l'oïdium et la rouille), ainsi que sur tournesol. La période d'utilisation est d'avril à juillet, mais les avertissements agricoles recommandent pour la région Poitou-Charentes en 2002 des traitements contre la rouille du blé du 17 avril au 15 mai et contre le Phomopsis du tournesol du 5 au 19 juin. Il faut cependant tenir

compte de la diversité des traitements possibles contre ces maladies, les triazoles étant par exemple également utilisables et conseillées contre le phomopsis du tournesol en juin. Il s'agirait de la 36^e substance active la plus abondamment utilisée en Poitou-Charentes en 2000.

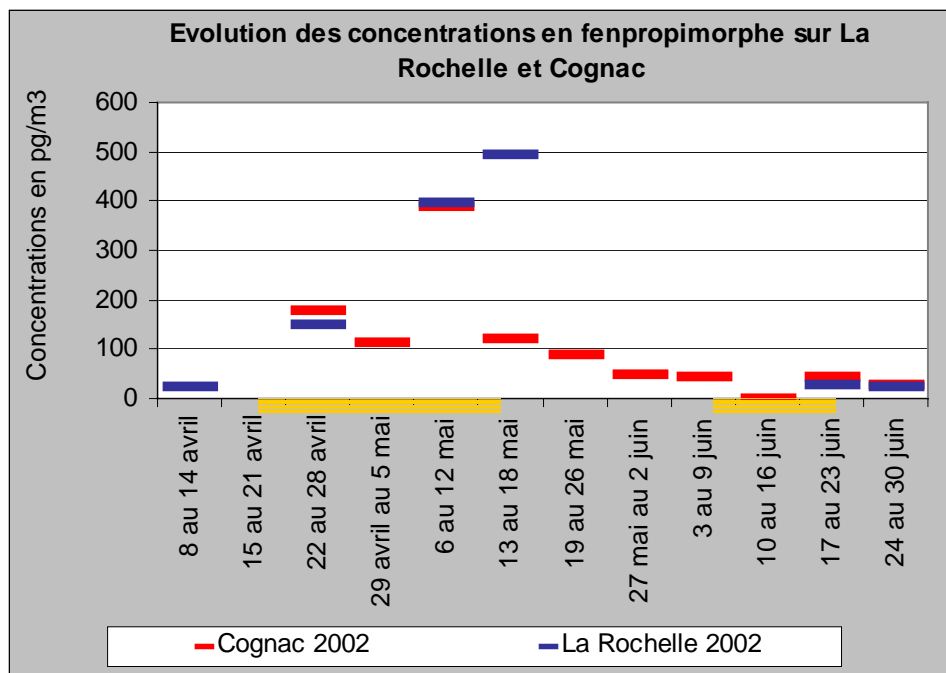


Figure 34: évolution des concentrations en fenpropimorphe sur les 3 principaux sites d'étude

(la barre jaune est indicative des principales périodes de traitements agricoles)

Le fenpropimorphe est retrouvé dans l'air ambiant sur les sites de Cognac et de La Rochelle au printemps 2002, mais pas sur le site de Surgères en automne 2001, ce qui est en accord avec les périodes de traitement du tournesol, du blé et de l'orge. L'essentiel des concentrations mesurées à Cognac et La Rochelle sont inférieures à 200 pg/m^3 . La représentativité de ces faibles concentrations doit être relativisée par le fait que des teneurs en fenpropimorphe ont également été

mesurées sur certains blancs terrain atteignant au maximum 65 pg/m^3 . On observe une hausse des concentrations sur quelques échantillons au début du mois de mai à La Rochelle et Cognac, ce qui est bien corrélé avec les avertissements agricoles concernant le blé. On ne constate aucune augmentation des concentrations en juin que l'on aurait pu rapprocher des avertissements agricoles concernant le tournesol.

PENDIMETHALINE :

Herbicide utilisé en Poitou-Charentes dans certains désherbants sur pois, tournesol et un peu maïs. Il se trouve parfois en mélange avec d'autres substances actives comme l'alachlore ou l'atrazine dans des compositions peu utilisées dans la région. La pendiméthaline s'utiliserait essentiellement du 15 mars au 15 mai en grandes cultures. La pendiméthaline peut également être

un peu utilisée sur vignes, bien qu'il ne s'agisse pas d'un des principaux herbicides de la vigne. Les traitements ne doivent pas être effectués après le débourrement, soit après le mois de mars. Il s'agirait de la 24^e substance active la plus abondamment utilisée en Poitou-Charentes en 2000.

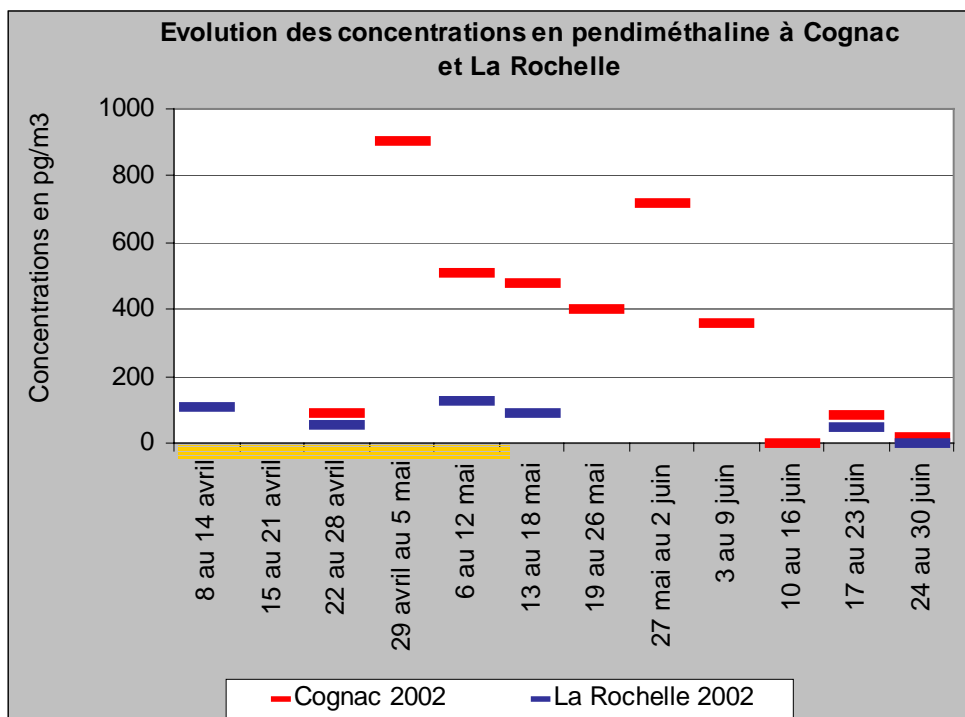


Figure 35 : évolution des concentrations en pendiméthaline sur Cognac et La Rochelle (la barre jaune est indicative des principales périodes de traitements agricoles)

La pendiméthaline a été mesurée à Cognac à des concentrations variant du seuil de détection à 900 pg/m³, alors que les concentrations sont plus faibles en centre-ville de La Rochelle avec une concentration maximale à 130 pg/m³.

On ne retrouve pas de trace de pendiméthaline à l'automne à Surgères, les concentrations sont donc inférieures à 110 pg/m³.

A Cognac, la pendiméthaline proviendrait plutôt d'utilisations sur maïs et tournesol, et persisterait dans l'atmosphère à des concentrations supérieures à 350 pg/m³ au delà des périodes de traitement jusqu'au 5 juin.

TERBUTHYLAZINE :

Herbicide appliqué au sol, très utilisé sur vignes, pouvant être associé à du glyphosate ou du diuron. Généralement appliqué en 2 apports, le premier pouvant aller de fin mars à début mai (maximum en avril), le second de fin mai à fin juin (maximum 1^{ere} quinzaine de juin). En Poitou-Charentes, les vignes représentent environ 80 000 hectares réparties équitablement entre la Charente et la Charente-Maritime.

Compte tenu des cultures environnant chaque point de mesure, les émissions de terbuthylazine sont nettement plus importante autour du site de Cognac que pour les deux autres sites. Des usages non agricoles en janvier-février sont également possibles. Il s'agirait de la 21^e substance active la plus abondamment utilisée en Poitou-Charentes en 2000.

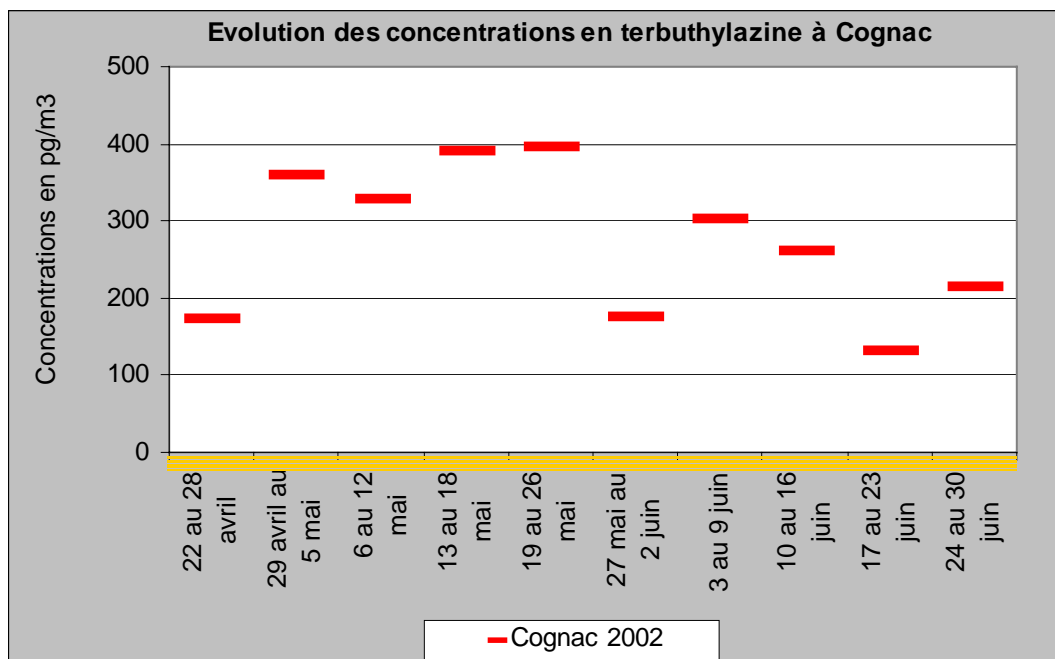


Figure 36 : évolution des concentrations en terbuthylazine sur Cognac et La Rochelle
(la barre jaune est indicative des principales périodes de traitements agricoles)

Conformément aux périodes de traitement et aux cultures entourant chaque point de mesure, nous avons mesuré des concentrations variant entre 130 et 400 pg/m³ à Cognac au printemps, entre la limite de détection et 90 pg/m³ à La Rochelle au printemps, et inférieures à la limite de détection de 70 pg/m³ à l'automne pour le site de Surgères.

La période de mesure commence un peu après le démarrage des traitements et se termine à la fin de ces derniers. Il n'est pas possible, avec ces campagnes d'évaluer la persistance de ce composé en dehors des périodes de traitement et il serait pour ce composé encore intéressant de prolonger les campagnes de mesure au delà des périodes de traitement.

ACLONIFEN :

Herbicide utilisé en Poitou-Charentes essentiellement sur pois et tournesol en post-semis et prélevé du 15 mars au 15 mai.

Les concentrations varient entre le seuil de détection et 410 pg/m³ à Cognac, entre le seuil de détection et 200 pg/m³ à La Rochelle et elles sont inférieures à la limite de détection à l'automne à Surgères. A Cognac, les concentrations les plus

élevées sont mesurées au mois de mai, avec une tendance qui pourrait être à la baisse en juin. La période de mesure démarre cependant trop tard et se termine trop tôt pour pouvoir établir clairement le comportement du polluant dans l'air ambiant sur ce site. Il s'agirait de la 9^e substance active la plus abondamment utilisée en Poitou-Charentes en 2000.

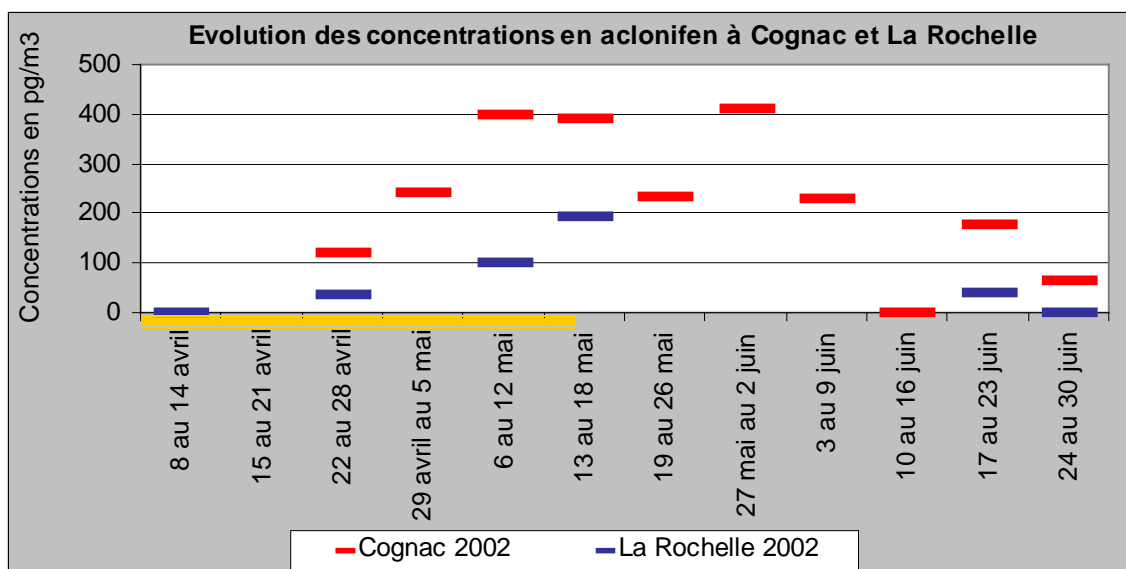


Figure 37 : évolution des concentrations en aconitine sur Cognac et La Rochelle

CYPRODINIL :

Fongicide utilisé essentiellement début avril sur céréales contre le piétin verse ou d'autres maladies du feuillage en Poitou-Charentes. Il s'agirait de la 32^e substance active la plus abondamment utilisée en Poitou-Charentes en 2000.

Les concentrations atteignent 1100 pg/m³ début avril pendant les périodes de traitements sur le site de La Rochelle. Elles sont ensuite décroissantes jusqu'à devenir nulles, mais les périodes de vents d'ouest, défavorables aux mesures de pesticides à La Rochelle, nuisent à la lisibilité du comportement

du pesticide dans l'atmosphère. Il ne semble pas toutefois que le cyprodinil ait une grande persistance dans l'atmosphère.

Le cyprodinil est mesuré à Cognac à des concentrations comprises entre la limite de détection et 75 pg/m³ et n'est pas détecté à l'automne à Surgères.

Il faut signaler que les mesures n'ont débuté que le 19 avril à Cognac, soit après les périodes de traitement sur céréales.

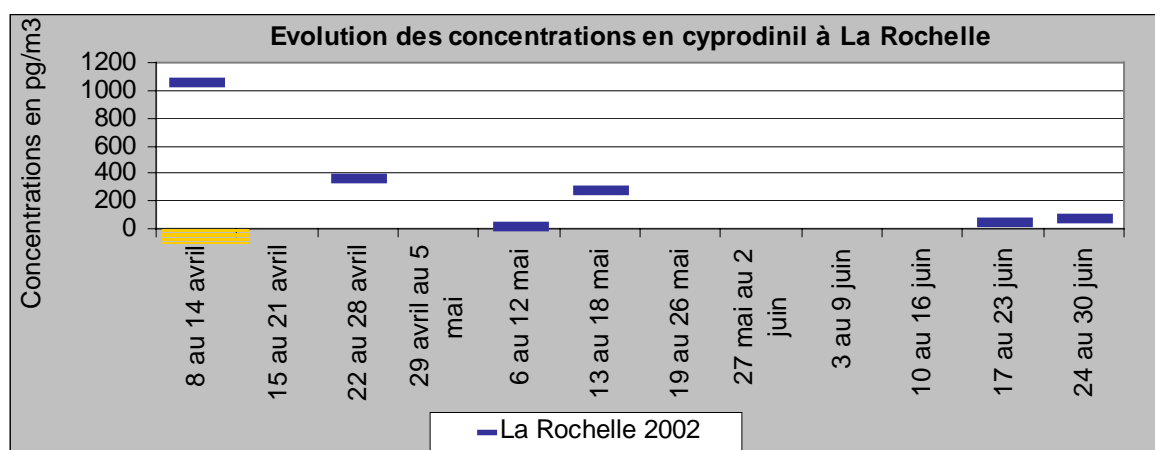


Figure 38 : évolution des concentrations en cyprodinil à La Rochelle

V FAISABILITE DE LA MESURE DES PESTICIDES ACCUMULES DANS DES VEGETAUX AFIN D'ÉVALUER LES RETOMBÉES ATMOSPHERIQUES

V.1 Introduction

Des mesures de pesticides dans certains végétaux bioaccumulateurs(*) pourraient permettre d'évaluer les retombées en pesticides en provenance de l'atmosphère, être complémentaires aux mesures effectuées à l'aide de préleveurs, permettre d'étudier la répartition géographique et le suivi dans le temps des retombées en pesticides sur de longues périodes.

Dans ce domaine, la littérature s'intéresse essentiellement à des composés très apolaires et stables dans les végétaux comme les pesticides de la famille des organochlorés ou à des familles chimiques particulières comme les organophosphorés (voir bibliographie). Une étude portant sur la présence de 3 familles chimiques de

pesticides (soit 18 molécules) dans les lichens a été réalisée en 1999 par le bureau d'études Air lichens en Auvergne. Cette étude montrait la présence de lindane sur 5 sites et de deltaméthrine sur 1 site. Cette méthode n'est pour l'instant pas suffisamment performante pour pouvoir étudier la répartition des retombées en pesticides.

En complément des mesures à l'aide de préleveurs, et toujours en collaboration avec Ianesco Chimie, ATMO Poitou-Charentes s'est intéressée à la faisabilité de l'utilisation de la bioaccumulation des pesticides dans des végétaux non cibles des traitements phytosanitaires.

(*) : La bioaccumulation est un phénomène par lequel une substance, présente dans un biotope, s'accumule en surface et/ou pénètre dans un organisme même si elle n'a aucun rôle métabolique, voire si elle est toxique à ce dernier. Cette substance se retrouve dans l'organisme à des concentrations supérieures aux concentrations moyennes observées dans l'air (facteur d'accumulation). La bioaccumulation est un équilibre dynamique entre l'air et la plante mais avec une constante de temps variable dépendant de la plante, de sa biomasse, de la vitesse de métabolisation du polluant ou de sa vitesse de dépôt.

V.2 Choix des mousses végétales

ABSORPTION PAR LE VEGETAL :

Tous les végétaux ne sont pas de « bons bioaccumulateurs ». Les mousses végétales sont des végétaux bioaccumulateurs fréquemment utilisés pour des mesures de métaux lourds ou d'autres composés relativement stables. Elles présentent également un certain nombre d'avantages, mentionnés ci-dessous, concernant la bioaccumulation des pesticides, qui nous les a fait préférer à des végétaux de type choux ou aiguilles de pin.

Les mousses présentent une grande surface de

contact avec le milieu aérien, ce qui favorise l'absorption des polluants atmosphériques.

L'absence de système racinaire permet d'éviter les phénomènes d'absorption à partir du sol.

Les mousses ne possèdent pas de cuticule à la surface de l'épiderme des feuilles, ce qui faciliterait la pénétration par voie aérienne (dépôts secs ou eaux de pluie) des composés polaires.

ACCUMULATION DANS LE VEGETAL :

Les mousses sont des végétaux inférieurs et ne possèdent pas le même métabolisme que les végétaux supérieurs. Le devenir des pesticides dans ces végétaux n'a à notre connaissance pas été étudié. Dans les végétaux supérieurs, un grand nombre de molécules actuelles, plutôt polaires sont rapidement transformées par les plantes qui ne les accumulent donc pas. Les mousses végétales auraient moins tendance à dégrader les pesticides étudiés que les végétaux supérieurs.

Un certain nombre d'études montrent le potentiel bioaccumulateur de mousses végétales terrestres et aquatiques concernant des molécules organiques de type pesticides, mais une liste relativement limitée de composés est étudiée, ces derniers étant le plus souvent des composés très stables dans l'environnement et de moins en moins utilisés.

V.3 Choix et validation de protocoles analytiques : essais en laboratoire sur mousses végétales et lichens

Une première étape de l'étude de la surveillance des concentrations en pesticides dans des mousses bioaccumulatrices a consisté en la recherche et la validation de protocoles analytiques. Le laboratoire IANESCO Chimie effectue des mesures de pesticides pour le secteur de l'agroalimentaire et a déjà effectué des mesures de pesticides sur mousses aquatiques. Compte tenu de son expérience dans le domaine et de la complémentarité de l'étude avec les mesures sur filtres et mousses en polyuréthane, IANESCO Chimie a été chargé de travailler à l'élaboration et à la validation d'un protocole analytique.

Les protocoles testés ont été élaborés à partir de données bibliographiques, de l'expérience dans le domaine de IANESCO Chimie et de tests de dopage de mousses végétales.

Compte tenu que les mousses végétales et les lichens possèdent un grand nombre de points communs qui leur permettaient à tous deux d'être utilisés pour cette étude, les performances des protocoles établis ont été comparées pour ces deux matrices végétales.

V.3.1 Développement d'un protocole analytique

La première étape de la définition d'un protocole analytique a été de doper au laboratoire un extrait de mousses avec des quantités connues de différents pesticides, et de vérifier si les protocoles testés permettaient de récupérer les pesticides à des taux convenables.

Au cours des premiers essais, certaines difficultés ont été rencontrées. Les seuils de quantification n'étaient pas suffisamment bas pour mesurer des pesticides dans des végétaux non dopés. Les taux de récupération étaient également très variables en fonction des molécules.

Les essais successifs effectués, résumés dans le tableau 11 ont permis d'améliorer considérablement les résultats. Au final, 26 molécules ayant été introduites dans les dopages d'extraits de mousses sont récupérées à des taux de récupération supérieurs à 70%, avec des coefficients de variation < 30% entre des essais de dopage avec différentes quantités de pesticides, et à des limites de quantification allant de 0.4 à 15.3 µg/kg de mousse, ce qui paraît tout à fait convenable si on compare ces résultats à des données bibliographiques.

ETAPES SUCCESSIVES	OBJECTIFS	CONCLUSIONS
Etude de faisabilité de l'analyse de pesticides dans des mousses végétales	- Comparaison HPLC/DAD et GC/MS - Test de 4 éluions différentes	- Taux de récupération variables pour 20 pesticides (entre 0 et 100%) - LQ : de 0.1 à 0.2 mg/kg - Choix de la GC/MS
Essais sur lichens en comparaison aux mousses étudiées précédemment	- Test de la GC/MS en mode scan total ou ion extrait - Comparaison mousses / lichens	- Taux de récupération variables pour 37 pesticides - A priori, matrices mousses et lichens comparables
Essais sur mousses et lichens selon un protocole adapté de Aston et Seiber (*) pour des aiguilles de pin	- Essais de purification sur solution étalon - Essais d'extraction et de purification sur lichens et mousses - Comparaison des modes scan total et ion extrait	- Purification satisfaisante des 37 molécules sur solutions synthétiques - Nombreux interférents sur mousses et lichens - Seuils de quantification insuffisants, trop fortes variations des temps de rétention
Comparaison de protocoles de purification sur mousses végétales	Comparaison des purifications sur colonne silice, colonne florisil et colonne alumine basique, lors de dopages à 32 000 µg / kg	Choix de la purification sur colonne alumine basique
Optimisation de la phase de purification sur alumine basique	Amélioration du bruit de fond et du pouvoir éluatif, lors de dopages à 400 µg/kg	- Bonne exploitation des chromatogrammes - 71 % des 42 molécules recherchées ont un rendement > 70%
Nouvel essai sur lichens	Comparaison mousses / lichens, lors de dopages à 400 µg/kg	Présence de nombreux interférents pour les lichens, ce qui n'était pas le cas pour les mousses
Exploitation de la matrice mousse	- Détermination des LQ lors de dopages à 40 µg/kg - Comparaison de la GC/MS en mode scan total et de la GC/MSMS	- 72 % des molécules détectées (soit 26 molécules) - Choix de la GC/MSMS - LQ variant de 0.4 à 15.3 µg/kg

Tableau 11 : résumé des essais de mise au point et validation de protocoles analytiques par Ianesco Chimie

(*) *Methods for the Comparative Analysis of Organophosphate Residues in Four Compartments of Needles of Pinus ponderosa*, L.S. Aston and J.N. Seiber, 1992

Les rapports d'essais détaillés de ces tests sont disponibles auprès de Ianesco Chimie ou d'ATMO Poitou-Charentes.

Références des rapports :

- **RB/MB/01-0305 : Etude de faisabilité de l'analyse des pesticides dans des mousses végétales**
- **MJG/MMR/02-0014 : Evaluation de l'effet de matrice sur l'extraction-analyse de pesticides par GC/MS dans des lichens comparativement aux mousses végétales**
- **Complément aux essais référencés MJG/MMR/02-0014, essais de purification d'extraits organiques de mousses végétales et de lichens**

V.3.2 Description du protocole analytique adopté

PROTOCOLE D'EXTRACTION DES MOUSSES VEGETALES :

Mise en contact de 2.5 g de mousse brute broyée avec 20 mL d'eau ultrapure pendant 2 heures à température ambiante

Ajout de 75 mL d'acétone et de 50 mL d'éther de pétrole, puis agitation pendant 15 minutes

Récupération de l'extrait organique (soit 80 mL) et séchage sur Na₂SO₄ anhydre

Concentration à sec de 25 mL d'extrait de mousse et reprise du résidu par 1 mL d'hexane

DOPAGE DE LA MOUSSE (EFFECTUE POUR LES TESTS)

Soit des solutions mères (SM) de 3 mg/L, 10 µL de chaque SM sont prélevés et ajoutés aux 25 mL d'extrait de mousse : le dopage de la mousse est de 1.2 µg/L ou de 40 µg/kg.

La liste de pesticides présents dans la solution mère est constituée de 35 molécules mesurées sur les filtres et les mousses en polyuréthane en 2001.

ELUTION SUR COLONNE ALUMINE BASIQUE :

20 g d'alumine basique sont désactivés par 15% eau, mélangés et laissés reposer une nuit. La colonne de purification est garnie de 2 cm de Na₂SO₄ anhydre, puis des 20g d'alumine basique désactivée, et 2 cm de Na₂SO₄.

La colonne est rincée avec 80 mL d'un mélange éther diéthylique / hexane (1/2)

- 1- l'échantillon est déposé au sommet de la colonne (1 mL) et élution avec 75 mL éther diéthylique/hexane (1/2)
- 2- élution avec 50 mL éther diéthylique / hexane (2/1)

Les différents extraits sont cumulés et concentrés à 0.25 mL, après ajout d'un étalon interne : le facteur de concentration pour tous est donc de 100.

ACQUISITION EN MODE MS/MS

L'analyse est effectuée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, technologie "ion trap", mode MS-MS (IC ou IE), sur colonne capillaire apolaire avec gradient de température du four. La quantification est réalisée par étalonnage externe.

(IC : ionisation chimique pour le tebutame - IE : impact électronique pour les autres molécules)

V.4 Mesure des pesticides accumulés dans des mousses sur un site test

Les travaux analytiques décrits précédemment concernent des mousses végétales dopées avec des quantités connues de différents pesticides. Les mousses utilisées jusqu'alors ne correspondaient pas à une espèce particulière.

Ce paragraphe s'intéresse à la sélection d'une espèce de mousse particulière, à sa récolte sur un

site test et à son analyse afin de déterminer si le protocole précédemment décrit peut permettre de mesurer certains pesticides accumulés dans des mousses végétales forestières. Il s'agit d'une étape supplémentaire dans la validation du protocole analytique mis au point.

V.4.1 Sélection de l'espèce *Scleropodium purum*

5 espèces de mousses, au caractère bioaccumulateur reconnu, ont été récoltées lors des campagnes 1996 et 2000 de mesure des métaux lourds en Europe (*Scleropodium purum*, *Hylocomium splendens*, *Thuidium tamariscinum*, *Hypnum cupressiforme* et *Pleurozium schreberi*). Ces 5 espèces, plus ou moins fréquentes en fonction des régions, permettaient de couvrir l'ensemble du territoire européen.

Les propriétés bioaccumulatrices des mousses variant en fonction des espèces, il était préférable pour notre étude de ne travailler que sur une seule espèce. En Poitou-Charentes, *Scleropodium purum* est l'espèce bioaccumulatrice la mieux répartie sur le territoire ; elle est présente sur un grand nombre de sites de la région et a ainsi été sélectionnée pour notre étude.

Les mousses de l'espèce *Scleropodium purum* sont des plantes vivaces à tiges généralement rampantes (parfois dressées dans les peuplements denses), longues de 5 à 12 cm, de couleur verte visible sur les parties jeunes en grattant les feuilles. Les rameaux, arrondis, ont une disposition pennée, à extrémité obtuse. Les

feuilles sont très recouvrantes, appliquées contre la tige, concaves, apiculées et à nervure unique assez courte (entre le tiers et la moitié du limbe).

Scleropodium purum est une espèce photophile à scaphile, indifférente à l'acidité du substrat, présente sur matériaux siliceux à calcaires, sur sols secs à frais.

Présence dans différents biotopes : talus, berges, fossés, haies, sous-bois avec litières d'aiguilles de résineux ; plus rarement à la base des troncs ou sur les rochers humifères.

Présence dans différentes formations végétales : Landes et formations boisées, feuillues ou résineuses, sauf si elles sont trop humides ; optimum : pineraies, sur substrat calcaire ou siliceux.

Phytosociologie :
Suivant les conditions du site, en mélange avec des espèces neutrophiles : *Fissidens taxifolius*, *Eurhynchium striatum*... ou acidiphiles : *Dicranum scoparium*, *Hypnum ericetorum*, *Pleurozium schreberi*...

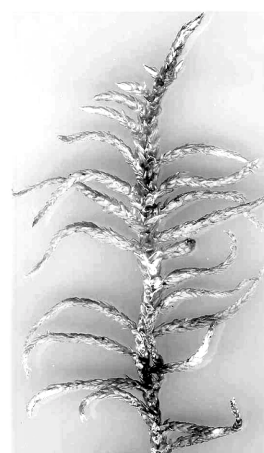


Figure 39 : tapis de *scleropodium purum* (à gauche) et rameau de *scleropodium purum* (à droite)

V.4.2 Sélection d'un site test et description de la récolte

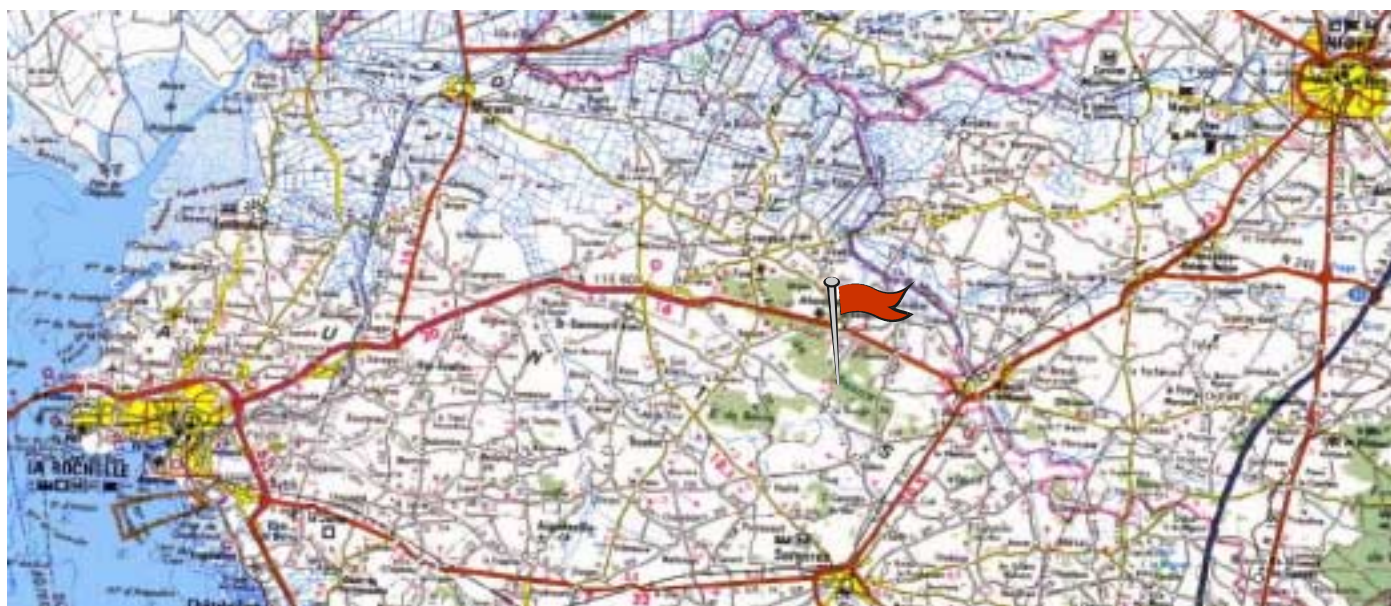


Figure 40 : localisation du point de prélèvement de mousses de l'espèce *scleropodium purum*

Le site test a été choisi dans la forêt de Benon, forêt de faible superficie, entre La Rochelle et Niort un peu au nord de Surgères. Ce site avait déjà été sélectionné par le réseau mousses/métaux-lourds comme point de collecte de l'espèce *scleropodium purum*. Il est situé à une centaine de mètres des cultures les plus proches (maïs, blé). Le paysage agricole autour du site est morcellé par des espaces forestiers, et des haies d'arbres.

ATMO Poitou-Charentes a réalisé la récolte le vendredi 28 juin 2002, longtemps après des périodes pluvieuses, ce qui correspond à une période de l'année où les traitements phytosanitaires herbicides ne sont plus effectués depuis 1 mois et demi en grandes cultures, l'essentiel des traitements étant réalisé jusqu'au 15 mai au plus tard. A cette époque de l'année, en 2002, deux préleveurs mesuraient encore les pesticides sur La Rochelle et Cognac et des mesures ont également été effectuées en 2001 à Surgères ; il sera intéressant de faire le lien entre les mesures dans des mousses végétales et les prélèvements sur filtres et mousses en polyuréthane.

Les mousses *Scleropodium purum* étaient essentiellement présentes sur le site en association avec d'autres espèces et l'échantillon a été constitué de plus de 15 sous-échantillons prélevés sur un carré d'une centaine de mètres de côté afin de disposer de suffisamment de matrice végétale pour l'analyse et constituer un échantillon le plus représentatif possible. Toute la partie aérienne de la mousse a été collectée (feuilles et tiges) et analysée.

Pour les récoltes, des gants en latex ont été utilisés et les mousses ont été disposées dans une enveloppe de papier aluminium préalablement conditionnée à l'acétone. Une fois la récolte terminée, les mousses ont été transportées dans un réfrigérateur et immédiatement triées afin d'éliminer les particules de terre, petits insectes et autres débris végétaux. Les mousses ont ensuite été conservées au réfrigérateur jusqu'à apport à l'ANSCO Chimie le 03 juillet 2002 où elles ont été extraites puis analysées selon le protocole décrit précédemment.

V.4.3 Réflexion sur l'importance de la stabilité des composés mesurés dans les mousses

Les mesures de pesticides dans des mousses végétales ne pourront permettre d'évaluer les retombées sèches et humides que si les composés mesurés s'accumulent dans les mousses. Une mesure ponctuelle dans des mousses végétales pourrait alors être représentative de la contamination sur une longue période.

Supposons un temps de demi vie pour une molécule dans les mousses de l'ordre de quelques jours ; une fois absorbée, la molécule ne s'accumule quasiment pas et est rapidement détruite. Nous avons peu de chance, sur un site de fond, que les concentrations soient suffisamment importantes pour pouvoir les détecter dans les mousses, malgré l'importante surface de contact que présentent ces végétaux avec l'air environnant. De plus la mesure serait représentative des retombées en pesticides durant les heures précédant la récolte et non durant une longue période, ce qui reviendrait à fournir peu d'informations pour chaque mesure. En outre, les molécules se dégradent aisément dans les mousses auraient tendance à se dégrader plus ou moins facilement en fonction notamment de l'état physiologique des mousses récoltées et de l'environnement du site, si bien que des mesures sur différents sites seraient difficilement comparables.

Choisissons maintenant une substance active avec un temps de demi-vie de l'ordre de 6 mois dans les mousses végétales, ce qui signifie que la mousse mettra 6 mois pour dégrader ou éliminer la moitié de la quantité de molécule absorbée. Supposons également que l'utilisation de cette molécule se fasse essentiellement de mars à mai

V.4.4 Résultats de la mesure test

Parmi les 26 substances actives recherchées, 4 ont été mesurées à des concentrations supérieures aux limites de quantification : l'atrazine, le cyprodinil, le fenpropimorphe et le métolachlore. Les concentrations varient de 1 à 20 µg/kg dans les mousses végétales. Des traces de trifluraline ont également été détectées, mais la concentration mesurée reste inférieure à la limite de quantification de 1 µg/kg.

Les limites de quantification varient entre 1 et 25 µg/kg, ce qui est voisin de l'estimation des seuils effectuée lors des tests de dopage sur des espèces de mousses différentes.

en Poitou-Charentes et que sa présence dans les retombées sèches ou humides en provenance de l'atmosphère se répartisse essentiellement de mars à juin, des mesures dans des mousses effectuées vers le mois de juillet sur différents sites de fond pourraient permettre de disposer d'informations intéressantes quand à la répartition des retombées sur la zone d'étude. Certains secteurs pourraient ainsi s'avérer plus contaminés que d'autres, nous pourrions rapprocher les résultats des mesures des traitements des cultures environnantes et avoir des informations quand au transport de la molécule.

Les mousses végétales présentent un métabolisme qui pourrait être favorable à l'accumulation des pesticides. Toutefois ces derniers se dégradent également par hydrolyse en milieu aqueux et l'accumulation des pesticides nécessiterait ainsi la protection des molécules absorbées par la mousse dans certains compartiments ou par la formation de certains complexes. Vu l'état actuel très restreint des connaissances concernant la stabilité des molécules organiques et en particulier des pesticides dans des mousses végétales, nous avons travaillé sur une liste semblable à celle mesurée dans les prélèvements d'air à l'aide de préleveurs (voir paragraphe II.3). La stabilité des molécules recherchées et détectées dans les mousses végétales de type *Scleropodium purum* sera ainsi déterminée expérimentalement lors de campagnes de récoltes tests, en effectuant par exemple des récoltes sur le même site à différentes périodes de l'année. La liste de composés les plus intéressants à mesurer dans des mousses végétales sera ainsi définie dans un second temps.

Le protocole analytique défini précédemment semble donc adaptable à différentes espèces de mousses végétales. Il a permis de mesurer la présence de certains pesticides sur des mousses végétales situées à quelques centaines de mètres de grandes cultures, en milieu forestier et en dehors des périodes de traitement (mis à part pour le fenpropimorphe).

N'ayant effectué qu'une seule mesure de pesticides sur des mousses végétales non dopées, nous ne tirerons pas de conclusions hâtives quand à l'interprétation de ce résultat et attendrons pour cela d'avoir effectué plus de mesures sur différents sites et à différentes périodes de l'année. Ces mesures seront effectuées à l'automne 2002 en région Poitou-Charentes.

	Limites de quantification en µg/kg	Résultats en µg/kg de brut	Résultats en µg/kg de sec
aclonifen	< 5		
alachlore	< 4		
atrazine	< 4	14	15
bifenox	< 5		
carbaryl	< 2		
carbofuran	< 3.5		
chlorothalonil	< 12		
cyproconazole	< 4		
cyprodinil	< 1	20	22
diflufénicanil	< 3		
epoxiconazole	< 10		
fenpropimorphe	< 1	2	2.2
fluorochloridone	< 10		
fluzilazole	< 2.5		
lindane	< 4		
mercaptodiméthur	< 2		
métazachlore	< 4		
métolachlore	< 1	1	1.1
métribuzine	< 6		
oxadiazon	< 2		
pendiméthaline	< 15		
propargite	< 25		
simazine	< 6.5		
tebutame	< 30		
terbuthylazine	< 4		
trifluraline	< 1	traces	

Figure 41 : résultats en µg /kg des mesures de pesticides dans les mousses végétales non dopées récoltées en juin 2002 dans la forêt de Benon

(les cases vides signifient que les pesticides n'ont pas été détectés)

V.5 Mesures dans les végétaux, interprétation et perspectives

Les pesticides mesurés dans les mousses végétales proviennent essentiellement de l'air ambiant et non du sol du fait de l'absence de système racinaire. Ils peuvent provenir de particules adsorbées sur les mousses, directement de la phase gazeuse de l'atmosphère ou de compartiments humides comme les brouillards, les pluies ou la rosée. **La mesure de pesticides dans des mousses végétales est donc représentative des retombées totales en pesticides sur le site de collecte des mousses.** En fonction de leurs caractéristiques physico-chimiques propres et du compartiment atmosphérique d'origine, les pesticides vont être plus ou moins adsorbés, absorbés, conservés, éliminés et dégradés dans les mousses. Nous ne pouvons pas déduire à partir des concentrations en pesticides mesurées dans les mousses sur un site, les concentrations en pesticides des divers compartiments atmosphériques sur ce même site. Cependant, nous pouvons espérer que le travail sur des molécules suffisamment stables dans les mousses, analysables correctement en laboratoire et l'utilisation de protocoles de récolte rigoureux et

adaptés devraient pouvoir à terme permettre **la comparaison des retombées en pesticides sur divers sites.** Les informations qui pourraient être données par des mesures dans des mousses végétales sont relativement différentes de celles données par des prélèvements d'air à l'aide de préleveurs. Chacune des méthodes présente **un certain nombre d'avantages complémentaires et allant dans le sens d'une meilleure caractérisation de la contamination de l'atmosphère par les pesticides.** La mesure par bioaccumulation qu'ATMO Poitou-Charentes s'intéresse à développer se trouve encore à une phase exploratoire. La méthode d'analyse développée cette année sera utilisée pour les prochains échantillons récoltés afin de continuer à valider la faisabilité de la technique. Nous nous attacherons particulièrement lors des prochaines récoltes **à vérifier la stabilité des molécules retrouvées, à nous assurer de la bonne répétabilité des mesures et à étudier la comparabilité des mesures ainsi que leur représentativité.**

VI CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Les mesures effectuées en 2001 et au premier semestre 2002 ont permis d'évaluer et de comparer les performances de protocoles de prélèvement et d'analyse. Des prélèvements haut-volume de 24 heures ont été comparés à des prélèvements moyen-volume de plusieurs jours et à de faibles concentrations, les écarts relatifs peuvent être significatifs entre ces deux techniques. La GC/MSMS a permis de résoudre les problèmes de quantification rencontrés avec la GC/MS et la HPLC/DAD et de réduire considérablement les seuils de quantification si bien que la plupart des molécules recherchées ont été quantifiées sur au moins l'un des prélèvements.

- Au second semestre 2002, les taux de récupération et la répétabilité de l'analyse seront déterminés pour la GC/MSMS.
- Les blancs terrain et laboratoire seront multipliés afin de mieux évaluer l'incidence sur la mesure de traces de pesticides sur les blancs.
- 2 DA80 seront mis en parallèle durant une semaine afin d'évaluer la répétabilité de la mesure.

La liste de pesticides recherchés a évolué depuis 2001 avec la prise en compte de molécules de la liste nationale INERIS, de données agricoles réactualisées... ; le choix de la GC/MSMS a cependant entraîné au premier semestre 2002 la recherche de molécules de la liste 2001 uniquement.

- Au second semestre 2002, la GC/MSMS sera étendue à l'analyse de composés de la nouvelle liste.
- Par la suite, ATMO Poitou-Charentes disposera de la réactualisation de l'enquête sur les utilisations régionales des antiparasitaires pour continuer à faire évoluer sa liste.
- Un groupe de travail national s'intéresse également au problème et devrait proposer, dans les années à venir, une méthode de détermination plus objective des pesticides à rechercher dans l'atmosphère.

Les mesures effectuées durant plusieurs mois à Surgères, Cognac et La Rochelle ont montré que chaque prélèvement se caractérisait par la présence d'un mélange particulier de pesticides présents à des concentrations allant du seuil de détection à plusieurs ng/m^3 . Les pesticides retrouvés dans l'air ambiant sont utilisés sur des cultures fréquentes autour des sites de mesure. En fonction des pesticides, ceux-ci se retrouvent dans l'air essentiellement pendant les périodes de traitement ou également plusieurs mois après.

- Au second semestre 2002, nous nous intéresserons aux sites de Niort et de La Rochelle. Les mesures débuteront fin août afin d'être en adéquation avec les périodes de traitement et se termineront mi-décembre afin de mieux évaluer la persistance des pesticides au delà des périodes de traitement.
- Par la suite, nous continuerons à diversifier les sites de mesure, mais nous reviendrons éventuellement sur des sites déjà étudiés pour mesurer de nouvelles molécules ou compléter les connaissances que nous avons sur la présence de pesticides dans l'air ambiant sur ces sites.
- Nous étudions également la possibilité, suite à la demande de la Chambre d'Agriculture de La Rochelle, de suivre les teneurs en pesticides à proximité du bac évaporateur d'une plate-forme de préparation/entretien des traitements phytosanitaires chez des entrepreneurs agricoles.

ATMO Poitou-Charentes s'est également intéressée en 2001 et premier semestre 2002 à la faisabilité de l'étude des retombées en pesticides à l'aide de mesures dans des mousses végétales. Face à la difficulté analytique que représentait le fait de mesurer des quantités infimes de pesticides dans une matrice organique, l'anesco Chimie a développé une technique d'analyse performante utilisant une étape de purification sur colonne alumine basique et la GC/MSMS. La technique mise au point a été validée sur une mousse test récoltée fin juin 2002 en forêt de Benon ; un certain nombre de pesticides a ainsi été mesuré sur ces mousses.

- Fin 2002, l'anesco Chimie terminera la mise au point du protocole d'analyse développé par l'estimation plus précise des limites de détection et de la répétabilité de la mesure.
- Nous multiplierons les récoltes tests fin 2002 afin d'évaluer la stabilité des pesticides dans les mousses végétales, la répétabilité de la mesure, l'importance de la distance par rapport aux cultures, l'influence des cultures environnantes...
- A terme, des récoltes effectuées simultanément sur différents sites pourraient nous apporter des informations sur les retombées en pesticides de manière complémentaire aux mesures à l'aide de préleveurs.
- Nous sommes actuellement en train de développer des collaborations avec des chercheurs travaillant sur les techniques de biosurveillance.

BIBLIOGRAPHIE

DONNEES AGRICOLES EN POITOU-CHARENTES

Atlas agricole de Poitou-Charentes - édition 1998, DRAF Poitou-Charentes - IAAT
<http://www.sir-poitou-charentes.org/AGRICULTURE/Index.asp>

Agreste, La statistique agricole, résultats provisoires de l'année agricole 1998, DRAF Poitou-Charentes

Substances actives phytosanitaires à rechercher prioritairement dans les eaux de la région Poitou-Charentes. Enquête sur les utilisations régionales des antiparasitaires, liste des substances par bassin versant et aquifère, 1998, J Combe et F. NAFFRICHOUX, GRAP Poitou-Charentes

ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES

Etude bibliographique : comportement des pesticides dans l'atmosphère, Christine Bourbon, P. Coddeville, JC Galloo, Ecole des Mines de Douai, Département Chimie et Environnement, février 1999

Effets chroniques des pesticides sur la santé : état actuel des connaissances, I. Tron, O. Piquet, S. Cohuet, ORS Bretagne, janvier 2001

Mesure des pesticides dans l'atmosphère, F. Marlière, Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA), décembre 2000

Pesticides dans l'air ambiant, F. Marlière, Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA), décembre 2001

Rapport d'étude bibliographique, étude des mécanismes de contamination de l'atmosphère par des produits phytosanitaires, F. Bertrand, O. Briand, M. Clément, M. Millet, R. Seux, Ecole Nationale de la Santé Publique (ENSP), 2001

Occurrence of pesticides in the atmosphere in France, C. Bedos, P. Cellier, R. Calvet, E. Barriuso, INRA, Unité Environnement et Grandes Cultures, Agronomie 22 (2002) 35-49, 2002

Pesticides in the atmosphere, distribution, trends, and governing factors, M.S Majewski, P.D. Capel, volume one of the series Pesticides in the hydrologic system

PRODUITS PHYTOSANITAIRES

Index phytosanitaire 2001, 37^e édition, MC Paternelle, C. Lhoutellier, Association de Coordination Technique Agricole (ACTA)

The e-Pesticide Manual (Twelfth Edition) Versions 2.0 (2001-2001) et 2.1 (2001-2002). British Crop Protection Council.

BIOSURVEILLANCE

Organic Pollutant Accumulation in Vegetation, Staci L. Simonich and Ronald A. Hites, Environmental Science and Technology, Vol 29, 1995

Retombées atmosphériques de métaux en France : estimation par dosage dans des mousses, campagne 1996, ADEME Editions, Galsomiès et al. 1999

Utilisation de bryophytes aquatiques comme bioindicateurs et bioaccumulateurs, C Rausch de Trautenberg, ARET – Actualités / décembre 1999

Expertise de la qualité de l'air, dosages de pesticides, région auvergne. Etude lichénologique, impact des antiparasitaires, P. Giraudeau, R. Lallemand, 1999

Biomonitoring of air quality using plants. Angela Mulgrew. Peter Williams. Who Collaborating Centre for air quality management and air pollution control at the Federal Environmental Agency, Germany, 2000

Guidelines for the use of biological monitors in air pollution control (plants). Part 1 : Methodological Guidance for the drawing-up of Biomonitoring Guidelines (Plants). Ralf-D Zimmermann. Gerhard Wagner. Markus Finck, 2000

Regional Variation of Selected Polyaromatic and Chlorinated Hydrocarbons over the South Island of New Zealand, as indicated by Their Content in Pinus radiata Needles, R. Herrmann and I. Baumgartner, 1986

Methods for the Comparative Analysis of Organophosphate Residues in Four Compartments of Needles of Pinus ponderosa, L.S. Aston and J.N. Seiber, 1992

The use of mosses and pine needles to detect persistent organic pollutants at local and regional scales, I. Houloubek, P. Korinek, Z. Seda, E. Schneiderova, I. Holoubkova, A. Pacl, J. Triska, P. Cudlin, J. Caslavsky, 1999

Biomonitoring with sentinel plants to assess exposure of nontarget crops to atmospheric deposition of herbicide residues, A.S. Felsot, M.A. Bhatti, G.I. Mink and G Reisenauer, 1995

Chlorinated Hydrocarbons in plant foliage : an indication of the tropospheric contamination level, C. Gaggi, E. Bacci, D. Calamari and R. Fanelli, 1985

General Method for Determination of Pesticide Residues in Samples of Plant Origin, Soil, and Water, I. Extraction and Cleanup, Ambrus et al. J. Assoc. Off Anal. Chem (Vol 64, NO. 3, 1981)

HPLC / Diode-Array method for the determination of the pesticides diflubenzuron and its major metabolites 2.6-difluorobenzamide, 4-chlorophenylurea, and 4-chloroaniline in forestry matrices, J. Liq. Chrom. And Rel. Technol., 21(12), E. Rodrigez and al., 1998

Accumulation of Organic air constituents by Plant Surfaces, Part 3, Occurrence and distribution of atmospheric organic micropollutants in conifer needles, Chemosphere, Vol. 16, Nos 10-12, pp 2647-26525, A. Reischl ad al., 1987

Nachweis von Chlorpestiziden, PCB, PCA und Schwermetallen mittels epiphytischer Moose als Biofilter entlang eines Profils durch Mitteleuropa, W. Thomas und R.Herrmann, Bayreuth, Staub - Reinhalt. Luft 40, 1980

Biosurveillance végétale de la qualité de l'air, JP Garrec, C Van Haluwyn, 2002

DIVERS

Réseau régional de suivi de la qualité des eaux superficielles vis-à-vis des produits phytosanitaires, campagne 2000, S. Leonard, juin 2001, GRAP Poitou-Charentes

Risques sanitaires liés à l'utilisation des produits phytosanitaires, Comité de la prévention et de la Précaution (CPP), 2002

ANNEXE : DONNEES SUR LES 11 PESTICIDES LES PLUS ABONDAMMENT MESURES

aclonifen

Herbicide

HRAC F₃ **WSSA** 13; diphenyl ether (cbi)

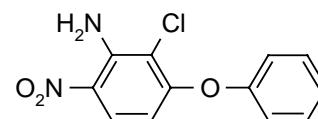
NOMENCLATURE

Common name aclonifen (BSI, draft E-ISO); aclonifène ((m) draft F-ISO)

IUPAC name 2-chloro-6-nitro-3-phenoxyaniline

Chemical Abstracts name 2-chloro-6-nitro-3-phenoxybenzenamine

CAS RN [74070-46-5] **EEC no.** 277-704-1 **Development codes** CME 127 (Celamerck); KUB 3359; LE84493 (Rhône-Poulenc)



PHYSICAL CHEMISTRY

Composition ≥95% pure. **Mol. wt.** 264.7 **M.f.** C₁₂H₉ClN₂O₃ **Form** Yellow crystals. **M.p.** 81-82 °C **V.p.** 1.6 × 10⁻² mPa (20 °C) **K_{ow}** logP = 4.37 **Henry** 3.2 × 10⁻³ Pa m³ mol⁻¹ (20 °C) **S.g./density** 1.46 g/cm³ **Solubility** In water 1.4 mg/l (20 °C). In methanol 50, hexane 4.5, toluene 390 (all in g/kg, 20 °C). **Stability** Slowly decomposes when exposed to light.

COMMERCIALISATION

History Herbicide reported by W. Buck *et al.* (*Proc. Int. Congr., Plant Prot., 10th, 1983, 1, 307*). Introduced by Celamerck GmbH & Co. (became Shell Agrar) and later sold to Rhône-Poulenc Agrochimie (now Aventis CropScience). **Patents** US 4394159; DE 2831262 (to Celamerck) **Manufacturers** Aventis

APPLICATIONS

Biochemistry Inhibits carotenoid biosynthesis; target enzyme not known. **Mode of action** Systemic, selective herbicide. **Uses** Pre-emergence control of grass and broad-leaved weeds in winter wheat, potatoes, sunflowers, peas, carrots, maize, and other crops. **Phytotoxicity** Non-phytotoxic to potatoes, sunflowers, and peas. May be phytotoxic to cereals and maize at high dose rates. **Formulation types** SC. **Selected tradenames:** 'Challenge' (Aventis)

MAMMALIAN TOXICOLOGY

Oral Acute oral LD₅₀ for rats and mice >5000 mg/kg. **Skin and eye** Acute percutaneous LD₅₀ for rats >5000 mg/kg. Slight skin irritant; non-irritating to eyes (rabbits). **Inhalation** LC₅₀ (4 h) for rats >5.06 mg/l air. **NOEL** (90 d) for rats 28 mg/kg b.w. daily; (180 d) for dogs 12.5 mg/kg b.w. daily. **ADI** 0.02 mg/kg (France). **Other** Non-mutagenic in the Ames test. Not embryotoxic or teratogenic in rats. Does not affect reproduction in rats at 2000 ppm over 2 generations. **Toxicity class** WHO (a.i.) III (Table 5) **EC hazard** N; R50, R53

ECOTOXICOLOGY

Birds Acute oral LD₅₀ for Japanese quail and canaries >15 000 mg/kg b.w. **Fish** LC₅₀ (96 h) for rainbow trout 0.67, carp 1.7 mg/l. **Daphnia** EC₅₀ (48 h) 2.5 mg/l. **Algae** EC₅₀ (96 h) 6.9 µg/l. **Bees** Not toxic to bees. LD₅₀ (oral) >100 µg/bee. **Worms** LC₅₀ (14 d) 300 mg/kg.

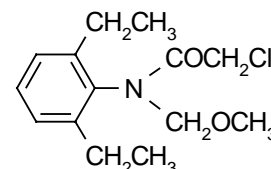
ENVIRONMENTAL FATE

Animals In rats, following oral administration, 62-65% is excreted in the urine, principally in the form of polar compounds. No bioaccumulation. **Plants** In plants, hydroxylation occurs on both benzene rings. DT₅₀ c. 14 d. **Soil/Environment** In sterile water, stable between pH 3 to 9. DT₅₀ in water in presence of micro-organisms c. 1 mo. In soil, DT₅₀ 36-80 d (22 °C). K_{oc} 5318-12 164. Unlikely to leach: -0.13 < GUS < 0.64.

alachlor

Herbicide

HRAC K₃ WSSA 15; chloroacetamide



NOMENCLATURE

Common name alachlor (BSI, E-ISO, ANSI, WSSA, JMAF); alachlore ((*m*) F-ISO)

IUPAC name 2-chloro-2',6'-diethyl-*N*-methoxymethylacetanilide

Chemical Abstracts name 2-chloro-*N*-(2,6-diethylphenyl)-*N*-(methoxymethyl)acetamide

CAS RN [15972-60-8] **EEC no.** 240-110-8 **Development codes** CP 50144 (Monsanto); MON 0144 (tech.) (Monsanto)

PHYSICAL CHEMISTRY

Composition ≥93% pure. **Mol. wt.** 269.8 **M.f.** C₁₄H₂₀ClNO₂ **Form** Yellow white to wine red, odourless solid (room temperature); yellow to red liquid (>40 °C). **M.p.** 40.5-41.5 °C **B.p.** 100 °C/0.0026 kPa **V.p.** 2.0 mPa (25 °C) **K_{ow}** logP = 3.09 **Henry** 3.2 × 10⁻³ Pa m³ mol⁻¹ (calc.) **S.g./density** 1.1330 (25 °C) **Solubility** In water 170.31 mg/l (pH 7, 20 °C). Soluble in diethyl ether, acetone, benzene, chloroform, ethanol, and ethyl acetate. Slightly soluble in heptane. **Stability** Hydrolysed by strong acids and alkalis. Stable to u.v. light. Decomposes at 105 °C. **F.p.** 137 °C (closed cup); 160 °C (open cup)

COMMERCIALISATION

History Herbicide reported by R. F. Husted *et al.* (*Proc. North Cent. Weed Control Conf.*, 1966, **21**, 44). Introduced by Monsanto Co. **Patents** US 3442945; US 3547620 **Manufacturers** Comlets; Crystal; ÉMV; Krishi Rasayan; Makhteshim-Agan; Monsanto; Pilarquim; Rallis; RPG; Sanachem; Sinon; Sundat

APPLICATIONS

Biochemistry Acts by inhibition of protein synthesis and root elongation. Maize tolerance is attributed to rapid detoxification by glutathione transferases. **Mode of action** Selective systemic herbicide, absorbed principally by germinating shoots, but also by the roots, with translocation throughout the plant, and accumulation mainly in vegetative parts rather than in reproductive parts. **Uses** Used pre-emergence at 1.68-4.48 kg/ha to control annual grasses and many broad-leaved weeds in cotton, brassicas, maize, oilseed rape, peanuts, radish, soya beans and sugar cane. **Formulation types** EC; GR; ME; WG. **Selected tradenames:** 'Lasso' (Monsanto); 'Alanex' (Makhteshim-Agan); 'Catch' (RPG); 'Lacorn' (Efthymiadis); 'Satochlor' (ÉMV); 'Sholay' (Rallis); 'Top 48' (Cequisa); **mixtures:** 'Cotralin' (+ prometryn) (Efthymiadis)

MAMMALIAN TOXICOLOGY

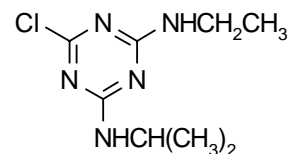
Oral Acute oral LD₅₀ for rats 930-1350 mg/kg. **Skin and eye** Acute percutaneous LD₅₀ for rabbits 13 300 mg/kg. Non-irritating to skin or eyes (rabbits). Contact sensitisation reactions observed in guinea pigs. **Inhalation** LC₅₀ (4 h) for rats 1.04 mg/l air. **NOEL** (2 y) for rats ≤2.5 mg/kg b.w. daily; (1 y) for dogs ≤1 mg/kg b.w. daily. In 90 d feeding trials, rats and dogs receiving 200 mg/kg diet showed no ill-effects. **Water GV** 20 µg/l (based on incidence of cancer in animals). **Other** Oncogenic in rats but not in mice. **Toxicity class** WHO (a.i.) Ia; EPA (formulation) III **EC hazard** R40| Xn; R22| R43

ECOTOXICOLOGY

Birds Acute oral LD₅₀ for bobwhite quail 1536 mg/kg. LC₅₀ (5 d) for mallard ducks and bobwhite quail >5620 mg/kg diet. **Fish** LC₅₀ (96 h) for rainbow trout 1.8, bluegill sunfish 2.8, fathead minnow 5.0, channel catfish 2.1 mg/l. **Daphnia** EC₅₀ (48 h) 10 mg/l. **Algae** TL₅₀ (72 h) for *Selenastrum capricornutum* 12 µg/l. **Other aquatic spp.** EC₅₀ (48 h) for crayfish >320 mg/l. **Bees** Not hazardous to bees when used as directed; LD₅₀ 32 mg/bee. **Worms** LC₅₀ (14 d) for earthworms 387 mg/kg dry soil.

ENVIRONMENTAL FATE

Animals Rapidly oxidised by rat liver microsomal oxygenases to 2,6-diethylaniline (*Pestic. Biochem. Physiol.*, 1989, **33**, 16; *J. Agric. Food Chem.*, 1989, **37**, 1088; P. C. C. Feng *et al.*, *Drug Metab. Dispos.*, 1990, **18**, 373). **Plants** Rapidly metabolised in plants to 2-chloro-2',6'-diethylacetanilide, with further degradation to the aniline derivative. **Soil/Environment** Rapidly degraded in soil by microbial action to 2-chloro-2',6'-diethylacetanilide, with further degradation to the aniline derivative; DT₅₀ 1-30 d. Persists in soil for c. 6-10 w (*J. Tiedie et al.*, *J. Agric. Food Chem.*, 1975, **23**, 77; J. K. Lee, *Hanguk Nanghwa Hakhoechi*, 1986, **29**, 182; *Rev. Environm. Contam. Toxicol.*, 1989, **110**, 110-114). In surface water, 55% degraded in 28 d.



atrazine *Herbicide* **HRAC** C₁ **WSSA** 5; 1,3,5-triazine

NOMENCLATURE **Common name** atrazine (BSI, E-ISO, (f) F-ISO, ANSI, WSSA, JMAF)

IUPAC name 6-chloro-*N*²-ethyl-*N*⁴-isopropyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine

Chemical Abstracts name 6-chloro-*N*-ethyl-*N*-(1-methylethyl)-1,3,5-triazine-2,4-diamine

CAS RN [1912-24-9] **EEC no.** 217-617-8 **Development codes** G 30 027 (Geigy)

PHYSICAL CHEMISTRY **Composition** Tech. is ≥96% pure. **Mol. wt.** 215.7 **M.f.** C₈H₁₄ClN₅ **Form** Colourless powder. **M.p.** 175.8 °C **B.p.** 205.0 °C/101 kPa **V.p.** 3.85 × 10⁻² mPa (25 °C) (OECD 104) **K_{ow}** logP = 2.5 (25 °C) **Henry** 1.5 × 10⁻⁴ Pa m³ mol⁻¹ (calc.) **S.g./density** 1.23 (22 °C) **Solubility** In water 33 mg/l (pH 7, 22 °C). In ethyl acetate 24, acetone 31, dichloromethane 28, ethanol 15, toluene 4.0, *n*-hexane 0.11, *n*-octanol 8.7 (all in g/l, 25 °C). **Stability** Relatively stable in neutral, weakly acidic and weakly alkaline media. Rapidly hydrolysed to the hydroxy derivative in strong acids and alkalis, and at 70 °C in neutral media; DT₅₀ (pH 1) 9.5, (pH 5) 86, (pH 13) 5.0 d. **pKa** 1.7, v. weak base

COMMERCIALISATION **History** Herbicide reported by H. Gysin & E. Knüsli (*Proc. Int. Congr. Crop Prot., 4th*, Hamburg, 1957). Introduced by J. R. Geigy S.A. (now Syngenta AG). **Patents** BE 540590; GB 814947

Manufacturers Crystal; Du Pont; Hegang Heyou; Makhteshim-Agan; Meghmani; Nagarjuna Agrichem; Oxon; Rallis; Sanachem; Syngenta

APPLICATIONS **Biochemistry** Photosynthetic electron transport inhibitor at the photosystem II receptor site. Maize tolerance is attributed to rapid detoxification by glutathione transferases. **Mode of action** Selective systemic herbicide, absorbed principally through the roots, but also through the foliage, with translocation acropetally in the xylem and accumulation in the apical meristems and leaves. **Uses** Pre- and post-emergence control of annual broad-leaved weeds and annual grasses in maize, sorghum, sugar cane, pineapples, chemical fallow, grassland, macadamia nuts, conifers, industrial weed control. In Europe, use is concentrated in maize and sorghum. Used also in combinations with many other herbicides. **Phytotoxicity** Phytotoxic to many crops, including most vegetables, potatoes, soya beans, and peanuts. **Formulation types** FW; GR; SC; WG; WP. **Selected tradenames:** 'AAtrex' (USA) (Syngenta) (Nitrokémia); 'Atranex' (Makhteshim-Agan); 'Atrataf' (Rallis); 'Atratlone' (Agriphar); 'Atrazina' (Cequisa); 'Atrazol' (Sipcam); 'Coyote' (Defensa); 'Dhanuzine' (Dhanuka); 'Fogard' (Caffaro); 'Mebazine' (Aventis); 'Sanazine' (Sanachem); 'Surya' (Nagarjuna Agrichem); 'Triaflow' (Inquiport); 'Vectal' (Aventis); 'Zeazin S 40' (Istrochem); **mixtures:** 'Bicep II Magnum' (+ benoxacor+ S-metolachlor) (Syngenta); 'Bicep II' (+ benoxacor+ metolachlor) (Syngenta); 'Bicep Magnum' (+ S-metolachlor) (Syngenta); 'Gesaprim' (+ terbutryn) (Europe) (Syngenta); 'Marksman' (+ dicamba) (dicamba as potassium salt) (Syngenta, BASF); 'Trinovin' (+ amitrole+ simazine) (Efthymiadis)

MAMMALIAN TOXICOLOGY **IARC ref.** 53, 73 **class** 3 **Oral** Acute oral LD₅₀ for rats 1869-3090 mg tech./kg, mice >1332-3992 mg/kg. **Skin and eye** Acute percutaneous LD₅₀ for rats >3100 mg/kg. Mild skin irritant; non-irritating to eyes (rabbits). Skin sensitiser in guinea pigs, but not in humans. **Inhalation** LC₅₀ (4 h) for rats >5.8 mg/l air. **NOEL** (2 y) for rats 10 mg/kg diet (0.5 mg/kg daily), for dogs 150 mg/kg diet (3.75 mg/kg daily), for mice 10 mg/kg diet (1.4 mg/kg daily). **ADI** 0.005 mg/kg b.w. **Water GV** 2 µg/l (TDI 0.5 µg/kg b.w.). **Toxicity class** WHO (a.i.) III (Table 5); EPA (formulation) III **EC hazard** (Xn; R48/22| R43| N; R50 R53)

ECOTOXICOLOGY **Birds** Acute oral LD₅₀ varies from 940 mg/kg for bobwhite quail to >2000 mg/kg for mallard ducks and 4237 mg/kg for adult Japanese quail. Dietary LC₅₀ (8 d) for Japanese quail (chicks) >5000, (adults) >1000 mg/kg. **Fish** LC₅₀ (96 h) for rainbow trout 4.5-11.0, bluegill sunfish 16, carp 76, catfish 7.6, guppies 4.3 mg/l. **Daphnia** LC₅₀ (24 h) 87 mg/l. **Algae** EC₅₀ (72 h) for *Scenedesmus subspicatus* 0.043 mg/l, (96 h) for *Selenastrum capricornutum* 0.13 mg/l. **Bees** LD₅₀ (oral) >97 µg/bee; (contact) >100 µg/bee. **Worms** LC₅₀ (14 d) for *Eisenia foetida* 78 mg/kg soil.

ENVIRONMENTAL FATE **Animals** In mammals, following oral administration, atrazine is rapidly and completely metabolised, primarily by oxidative dealkylation of the amino groups (R. Ikonen *et al.*, *Toxicol. Lett.*, 1988, **44**, 109; *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1989, **43**, 199; Y. Deng *et al.*, *J. Agric. Food Chem.*, 1990, **38**, 1411), and by reaction of the chlorine atom with endogenous thiols. Diaminochlorotriazine is the main primary metabolite, which readily conjugates with glutathione. More than 50% of the dose is eliminated in the urine and around 33% in the faeces within 24 h. **Plants** In tolerant plants, atrazine is readily metabolised to hydroxyatrazine and amino acid conjugates, with further decomposition of hydroxyatrazine by degradation of the side-chains and hydrolysis of the resulting amino acids on the ring, together with evolution of CO₂. In sensitive plants, unaltered atrazine accumulates, leading to chlorosis and death.

Soil/Environment Major metabolites under all conditions are desethylatrazine and hydroxyatrazine. Field DT₅₀ 16-77 d (median 41 d), the longer values being from cold or dry conditions. In natural waters, DT₅₀ 10-105 d (mean 55 d). DT₅₀ under groundwater conditions 105->200 d, depending on test system (M. J. Wood *et al.* in: A Walker (Ed.), *Pesticides in soils and water: current perspectives* (BCPC Monograph 1991, **47**, 175-182)). K_d 0.2-18 ml/g, K_{oc} 39-173 ml/g; desalkylated metabolites had values similar to those of atrazine, while hydroxyatrazine was much more strongly adsorbed.

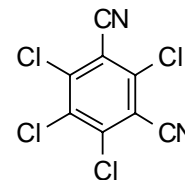
chlorothalonil

Fungicide

FRAC Y; multi-site: chloronitrile

NOMENCLATURE **Common name** chlorothalonil (BSI, E-ISO, (m) F-ISO, ANSI); TPN

JMAF) **IUPAC name** tetrachloroisophthalonitrile **Chemical Abstracts name** 2,4,5,6-tetrachloro-1,3-benzenedicarbonitrile **CAS RN** [1897-45-6] **EEC no.** 217-588-1 **Development codes** DS-2787 (Diamond Shamrock)



PHYSICAL CHEMISTRY **Composition** Tech. is c. 97%. **Mol. wt.** 265.9 **M.f.** C₈Cl₄N₂ **Form** Colourless, odourless crystals; (tech. has a slightly pungent odour). **M.p.** 252.1 °C **B.p.** 350 °C/760 mmHg **V.p.** 0.076 mPa (25 °C) **K_{ow}** logP = 2.92 (25 °C) **Henry** 2.50 × 10⁻² Pa m³ mol⁻¹ (25 °C) **S.g./density** 2.0 (20 °C)

Solubility In water 0.81 mg/l (25 °C). In xylene 80, cyclohexanone, dimethylformamide 30, acetone, dimethyl sulfoxide 20, kerosene <10 (all in g/kg, 25 °C). **Stability** Thermally stable at ambient temperatures. Stable to u.v. light in aqueous media and in crystalline state. Stable in acidic and moderately alkaline aqueous solutions; slow hydrolysis at pH >9.

COMMERCIALISATION **History** Fungicide reported by N. J. Turner *et al.* (*Contrib. Boyce Thompson Inst.*, 1964, **22**, 303). Introduced by the Diamond Alkali Co. (later ISK Biosciences Corp.) and sold to Zeneca Agrochemicals (now Syngenta AG) in 1997. **Patents** US 3290353; US 3331735 **Manufacturers** Caffaro; GB Biosciences; Gharda; Gilmore; SDS Biotech KK

APPLICATIONS **Biochemistry** Conjugation with, and depletion of, thiols (particularly glutathione) from germinating fungal cells, leading to disruption of glycolysis and energy production, fungistasis and fungicidal action. **Mode of action** Non-systemic foliar fungicide with protective action. **Uses** Control of many fungal diseases in a wide range of crops, including pome fruit, stone fruit, citrus fruit, bush and cane fruit, cranberries, strawberries, pawpaws, bananas, mangoes, coconut palms, oil palms, rubber, pepper, vines, hops, vegetables, cucurbits, tobacco, coffee, tea, rice, soya beans, peanuts, potatoes, sugar beet, cotton, maize, ornamentals, mushrooms, and turf. Application rates for food crops are 1-2.5 kg/ha. **Phytotoxicity** Russetting is possible with flowering ornamentals, apples, and grapes. Some varieties of flowering ornamentals may be injured. *Pittosporum* foliage is sensitive. Phytotoxicity may be increased with oils or oil-containing substances. **Formulation types** SC; WG; WP; Fogging concentrate. **Compatibility** Not compatible with oils. **Selected tradenames:** 'Bravo' (Syngenta); 'Daconil' (Syngenta); 'Bombardier' (Unicrop); 'Clortocaffaro' (Caffaro); 'Clortosip' (Sipcam); 'Equus' (Griffin); 'Fungiless' (Sanonda); 'Gilonil' (Gilmore); 'Mycoguard' (Chiltern, Gharda); 'Repulse' (Hortichem); 'Teren' (Efthymiadis); 'Visclor' (Vischim); **mixtures:** 'Arbitre' (+ tetraconazole) (Aventis)

MAMMALIAN TOXICOLOGY **Reviews** CAG (see part 2 of Bibliography). **IARC ref.** 30; 73 **class** 2B **Oral** Acute oral LD₅₀ for rats >5000 mg/kg. **Skin and eye** Acute percutaneous LD₅₀ for albino rabbits >10 000 mg/kg. Severe eye irritant; mild skin irritant (rabbits). Evidence in humans of contact dermatitis. **Inhalation** LC₅₀ (1 h) for rats >4.7 mg/l air; (4 h) for rats (nominal concentration) 0.6 mg/l air; (4 h) for rats (actual) 0.10 mg/l air. **NOEL** Chronic administration of chlorothalonil has been associated with tumour formation in the kidney and forestomach of rats and male mice. The mechanism has been demonstrated to be epigenetic with a NOEL of 1.8 in rats and 1.6 in mice. In dogs, the pattern of toxicity is different from that in rodents, with a NOEL of at least 3 mg/kg b.w. (JMPR 1990). **ADI** (JMPR) 0.03 mg/kg [1994]. **Toxicity class** WHO (a.i.) III (Table 5); EPA (formulation) II ('Bravo' SC) **EC hazard** Xn; R40

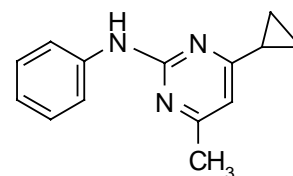
ECOTOXICOLOGY **Birds** Acute oral LD₅₀ for mallard ducks >4640 mg/kg. Dietary LC₅₀ (8 d) for mallard ducks and bobwhite quail >10 000 mg/kg diet. **Fish** LC₅₀ (96 h) for rainbow trout 47, bluegill sunfish 60, channel catfish 43 µg/l. **Daphnia** LC₅₀ (48 h) 70 µg/l. **Algae** For *Selenastrum capricornutum*, EC₅₀ (120 h) 0.21 mg/l, NOEC (120 h) 0.1 mg/l. **Other aquatic spp.** LC₅₀ (96 h) for pink shrimp 165 µg/l. **Bees** No more than slightly toxic. **Worms** LC₅₀ (14 d) >1000 mg/kg.

ENVIRONMENTAL FATE **EHC** 183 (WHO, 1996) **Animals** Chlorothalonil is not well absorbed following oral dosing. It reacts with glutathione in the gut lumen, or immediately on absorption into the body, to give mono-, di- or tri- glutathione conjugates. These may be excreted through urine or faeces, or subject to further metabolism resulting in thiol or mercapturic acid derivatives. Excretion of these in urine is believed to be significantly greater in rats than in dogs or primates. In ruminants, the 4-hydroxy metabolite may also be present, probably as a result of its formation in the rumen. **Plants** In plants, the majority of the residue remains as parent compound. The most abundant metabolite, 4-hydroxy-2,5,6-trichloroisophthalonitrile, is generally <10% of applied parent. **Soil/Environment** K_{oc} 1600 (sand) to 14 000 (silt), indicating low mobility to immobile. In aerobic and anaerobic soil studies, DT₅₀ is 5-36 d. Degradation is faster in biotic aquatic systems, typical DT₅₀ (aerobic) <8 h, (anaerobic) <10 d. A wide variety of metabolites is formed, which are in turn degraded further.

cyprodinil

Fungicide

FRAC 9; anilinoypyrimidine



NOMENCLATURE Common name cyprodinil (pa ISO)

IUPAC name 4-cyclopropyl-6-methyl-N-phenylpyrimidin-2-amine

Chemical Abstracts name 4-cyclopropyl-6-methyl-N-phenyl-2-pyrimidinamine

CAS RN [121552-61-2] **Development codes** CGA 219417 (Ciba-Geigy)

PHYSICAL CHEMISTRY **Mol. wt.** 225.3 **M.f.** C₁₄H₁₅N₃ **Form** Fine beige powder, with a weak odour. **M.p.** 75.9 °C **V.p.** 5.1 × 10⁻¹ mPa (crystal modification A); 4.7 × 10⁻¹ mPa (crystal modification B) (both 25 °C) **K_{ow}** logP = 3.9 (pH 5.0), 4.0 (pH 7.0), 4.0 (pH 9.0) (25 °C) **Henry** 6.6 × 10⁻³ to 7.2 × 10⁻³ Pa m³ mol⁻¹ (calc., depending on crystal modification) **S.g./density** 1.21 (20 °C) **Solubility** In water 20 (pH 5.0), 13 (pH 7.0), 15 (pH 9.0) (all in mg/l, 25 °C). In ethanol 160, acetone 610, toluene 460, *n*-hexane 30, *n*-octanol 160 (all in g/l, 25 °C). **Stability** Hydrolytically stable: DT₅₀ in pH range 4-9 (25 °C) >>1 y. Photolysis DT₅₀ in water 0.4-13.5 d. **pKa** 4.44, weak base

COMMERCIALISATION **History** Reported by U. J. Heye *et al.* (*Proc. Br. Crop Prot. Conf. - Pests Dis.*, 1994, 2, 501). Developed and introduced by Ciba-Geigy AG (now Syngenta AG). First marketed in 1994. **Patents** EP 310550 **Manufacturers** Syngenta

APPLICATIONS **Biochemistry** Inhibits the biosynthesis of methionine and the secretion of fungal hydrolytic enzymes. There is no cross resistance to benzimidazoles, carbamates, dicarboximides, imidazoles, morpholines, quinolines, strobilurins or triazoles. **Mode of action** Systemic product, with uptake into plants after foliar application and transport throughout the tissue and acropetally in the xylem. Inhibits penetration and mycelial growth both inside and on the leaf surface. **Uses** As a foliar fungicide for use in cereals, grapes, pome fruit, stone fruit, strawberries, vegetables, field crops and ornamentals; and as a seed dressing on barley. Controls a wide range of pathogens, such as *Tapesia yellundae* and *T. acuformis*, *Erysiphe* spp., *Pyrenophora teres*, *Rhynchosporium secalis*, *Botrytis* spp., *Alternaria* spp., *Venturia* spp. and *Monilinia* spp., at 150-750 g/ha. **Formulation types** EC; WG. **Compatibility** Some incompatibility problems have been reported when added to liquid formulations, but not if mixed in reverse order. **Selected tradenames:** 'Chorus' (Syngenta); 'Unix' (Syngenta); **mixtures:** 'Koara' (+ propiconazole) (France) (Syngenta); 'Radius' (+ cyproconazole) (Syngenta); 'Switch' (+ fludioxonil) (foliar) (Syngenta); 'Stereo' (+ propiconazole) (Syngenta, Makhteshim-Agan)

MAMMALIAN TOXICOLOGY **Oral** Acute oral LD₅₀ for rats >2000 mg/kg. **Skin and eye** Acute percutaneous LD₅₀ for rats >2000 mg/kg. Non-irritant to eyes and skin (rabbits). Skin sensitiser (guinea pigs). **Inhalation** LC₅₀ (4 h) for rats >1200 mg/m³ air. **NOEL** (2 y) for rats 3 mg/kg b.w. daily; (1.5 y) for mice 196 mg/kg b.w. daily; (1 y) for dogs 65 mg/kg b.w. daily. **ADI** 0.03 mg/kg b.w. **Other** Non-mutagenic, non-teratogenic and non-oncogenic. **Toxicity class** WHO (a.i.) III (Table 5); EPA (formulation) III, IV

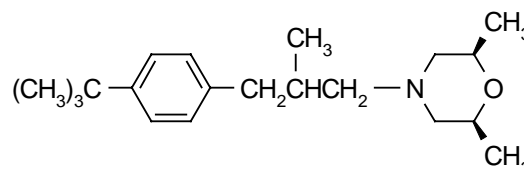
ECOTOXICOLOGY **Birds** LD₅₀ for mallard ducks and bobwhite quail >2000 mg/kg. LC₅₀ (8 d) for mallard ducks and bobwhite quail >5200 ppm. **Fish** LC₅₀ (96 h) for rainbow trout 0.98-2.41, carp 1.17, bluegill sunfish 1.07-2.17, sheepshead minnow 1.25, catfish 1.03 mg/l. **Daphnia** LC₅₀ (48 h) 0.033-0.10 mg/l. **Algae** E_bC₅₀ (72 h) for *Scenedesmus subspicatus* 0.75 mg/l. **Other aquatic spp.** EC₅₀ for *Lemna gibba* 7.71, *Mysidopsis* spp. 0.008 mg/l. **Bees** LD₅₀ (48 h, oral) >316 µg/bee; LC₅₀ (48 h, contact) >101 µg/bee. **Worms** LC₅₀ (14 d) for *Eisenia foetida* 192 mg/kg. **Other beneficial spp.** Harmless to *Poecilus cupreus*, *Episyrphus* and mites (IOBC).

ENVIRONMENTAL FATE **Animals** After oral administration, cyprodinil is rapidly absorbed and almost completely eliminated with urine and faeces. Metabolism proceeds by 4-hydroxylation of the phenyl and 5-hydroxylation of the pyrimidine rings, followed by mono- or di-sulfation. Residues in tissues were generally low and there was no evidence for accumulation or retention of cyprodinil or its metabolites. **Plants** In tomatoes, the metabolism of cyprodinil proceeded mainly via hydroxylation of the 6-methyl group of the pyrimidine ring, as well as hydroxylation of the phenyl and pyrimidine rings. **Soil/Environment** In soil, the compound dissipated with DT₅₀ 20-60 d at normal soil humidities and soil temperatures, whereby formation of bound residues represents the major route for dissipation. In leaching and adsorption/desorption experiments, the compound proved to be immobile in soil, RMF ≤0.1. Photolytic DT₅₀ in water 13.5 d.

fenpropimorph

Fungicide

FRAC 5; morpholine: morpholine



NOMENCLATURE

Common name fenpropimorph (BSI, draft E-ISO); fenpropimorphe ((*m*) draft F-ISO)

IUPAC name (±)-*cis*-4-[3-(4-*tert*-butylphenyl)-2-methylpropyl]-2,6-dimethylmorpholine

Chemical Abstracts name *cis*-4-[3-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-2-methylpropyl]-2,6-dimethylmorpholine

CAS RN [67564-91-4] *cis*- isomer; [67306-03-0] unstated stereochemistry **EEC no.** 266-719-9

Development codes Ro 14-3169 (Dr Maag); ACR-3320 (Dr Maag); BAS 421F (BASF); CGA 101031 (Ciba-Geigy)

PHYSICAL CHEMISTRY

Mol. wt. 303.5 **M.f.** C₂₀H₃₃NO **Form** Colourless, odourless oil (tech., yellowish oil, with an aromatic odour).

B.p. >300 °C (101.3 kPa) **V.p.** 3.5 mPa (20 °C) **K_{ow} logP** = 3.3 (pH 5), 4.2 (pH 7), 4.2 (pH 9) (all at 22 °C)

Henry 0.3 Pa m³ mol⁻¹ (calc.) **S.g./density** 0.933 (20 °C) **Solubility** In water 4.3 mg/l (pH 7, 20 °C). In acetone, chloroform, ethyl acetate, cyclohexane, toluene, diethyl ether, ethanol >1 kg/kg (20 °C). **Stability** Stable at room temperature in closed container for at least 3 years. Stable to light. Stable to hydrolysis at pH 3, 7 and 9 (50 °C). **pKa** 6.98 (20 °C), base **F.p.** c. 105 °C (Pensky-Martens); 157 °C (CIPAC MT12)

COMMERCIALISATION

History Fungicide reported by K. Bohnen & A. Pfiffner (*Meded. Fac. Landbouwwet. Rijksuniv. Gent*, 1979, 44, 487) and by E. H. Pommer & W. Himmele (*ibid.*, p. 499). Introduced in Germany (1983) by BASF AG, and by Dr R. Maag Ltd and Rhône-Poulenc Agriculture (now Aventis CropScience). **Patents** DE 2752135; DE 2656747; GB 1584290; US 4241058 **Manufacturers** BASF

APPLICATIONS

Biochemistry Ergosterol biosynthesis inhibitor, by inhibition of sterol reduction (sterol-Δ¹⁴-reductase) and isomerisation (Δ⁸ to Δ⁷-isomerase). **Mode of action** Systemic foliar fungicide with protective and curative action, with translocation acropetally in the xylem. **Uses** Control of *Erysiphe graminis*, *Rhynchosporium secalis*, and *Puccinia* spp. in cereals; *Cercospora beticola*, *Uromyces betae*, and *Erysiphe betae* in sugar beet; *Uromyces* and *Puccinia* spp. in beans and leeks; and *Phomopsis* in sunflowers. **Formulation types** EC; SC. **Selected tradenames:** 'Corbel' (BASF, Syngenta, Makhteshim-Agan); **mixtures:** 'Mentor' (+ kresoxim-methyl) (BASF); 'Opus Team' (+ epoxiconazole) (BASF)

MAMMALIAN TOXICOLOGY

Reviews FAO/WHO 71, 73 (see part 2 of the Bibliography). **Oral** Acute oral LD₅₀ for rats >3000 mg/kg.

Skin and eye Acute percutaneous LD₅₀ for rats >4000 mg/kg. Skin irritant; not an eye irritant (rabbits). No skin sensitisation (guinea pigs). **Inhalation** LC₅₀ (4 h) for rats >3580 mg/m³ air, with moderate irritation of the respiratory organs. **NOEL** for rats 0.3, mice 3.0, dogs 3.2 mg/kg b.w. daily. **ADI** (JMPR) 0.003 mg/kg b.w. [1994]. **Other** Not mutagenic, not carcinogenic, of no teratogenic relevance for humans. **Toxicity class** WHO (a.i.) III (Table 5) **EC hazard** Xn; R20| Xi; R38| N; R51, R53

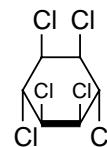
ECOTOXICOLOGY

Birds Acute oral LD₅₀ for mallard ducks >17 776, pheasants 3900 mg/kg. LC₅₀ (5 d) for mallard ducks 5000, bobwhite quail >5000 mg/kg. **Fish** LC₅₀ (96 h) for rainbow trout 9.5, bluegill sunfish 3.2-4.6, carp 3.2 mg/l.

Daphnia LC₅₀ (48 h) 2.4 mg/l. **Algae** EC₅₀ (96 h) for *Chlorella fusca* 2.21 mg/l. **Other aquatic spp.** EC₁₀ (17 h) for *Pseudomonas putida* >1874 mg/l. **Bees** Acute oral LD₅₀ >100 µg/bee. **Worms** LD₅₀ (14 d) for earthworms ≥562 mg/kg soil. **Other beneficial spp.** Not dangerous to various beneficial insect species.

ENVIRONMENTAL FATE

Animals After oral administration to rats, fenpropimorph is rapidly absorbed and almost completely eliminated with urine and faeces. Residues in tissues were generally low. **Plants** Formation of polar metabolites due to cleavage of the morpholine ring and oxidation. **Soil/Environment** Degraded in soil by oxidation of the tertiary butyl group, in addition to oxidation and opening of the dimethylmorpholine ring. Half-life in soil ranges from 15 days in moderately humus loamy sand to 93 days in very humus loamy sand. K_{oc} 2772-5943. Strongly adsorbed to soil (low potential to leach), K_d 22.6 (sand) - 73.7 (loamy sand).



gamma-HCH *Insecticide organochlorine*

NOMENCLATURE **Common name** For mixed isomers: BHC (E-ISO, (*m*) F-ISO, JMAF); HCH (BSI, also alternative E-ISO and F-ISO names); benzene hexachloride (BAN, ESA, EPA, USA); HKhTsH (USSR); hexachloran* (USSR); hexaklor (Sweden); For the gamma isomer: gamma-HCH (BSI); gamma-BHC or gamma-HCH (E-ISO, (*m*) F-ISO); gamma benzene hexachloride (ESA, EPA, BAN, USA); gamma-HKhTsH (USSR); For material containing $\geq 99\%$ gamma isomer: lindane (BSI, E-ISO, (*m*) F-ISO, ESA)

IUPAC name 1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane (mixed isomers)

Chemical Abstracts name 1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane (mixed isomers); stereoisomers: (1 α ,2 α ,3 β ,4 α ,5 β ,6 β)- alpha; (1 α ,2 β ,3 α ,4 β ,5 α ,6 β)- beta; (1 α ,2 α ,3 β ,4 α ,5 α ,6 β)- gamma; (1 α ,2 α ,3 α ,4 β ,5 α ,6 β)- delta; (1 α ,2 α ,3 α ,4 β ,5 β ,6 β)- epsilon; (1 α ,2 α ,3 α ,4 α ,5 β ,6 β)- eta; (1 α ,2 α ,3 α ,4 α ,5 α ,6 β)- theta; (1 α ,2 α ,3 α ,4 α ,5 α ,6 α)- zeta

CAS RN [608-73-1] (formerly [39284-22-5]) mixed isomers; [319-84-6] alpha-HCH; [319-85-7] beta-HCH; [58-89-9] gamma-HCH; [319-86-8] delta-HCH; [6108-10-7] epsilon-HCH **EEC no.** 210-168-9 (for HCH); 200-401-2 (for lindane) **Official codes** OMS 17 (lindane); ENT 8601 (HCH); ENT 9232 (alpha-HCH); ENT 7796 (gamma-HCH); ENT 9234 (delta-HCH)

PHYSICAL CHEMISTRY **Composition** HCH, mixed isomers produced by the chlorination of benzene under u.v. light, has no precise physical properties. Gamma-HCH is isolated by selective crystallisation of HCH.

Mol. wt. 290.8 **M.f.** C₆H₆Cl₆ **Form** Colourless crystals. **M.p.** 112.86 °C **V.p.** 4.4 mPa (24 °C) (vapour saturation method) **K_{ow}** logP = 3.5 **Henry** 0.15 Pa m³ mol⁻¹ (calc.) **S.g./density** 1.88 (20 °C) **Solubility** In water 8.52 (25 °C), 8.35 (pH 5, 25 °C) (both in mg/l). In acetone >200, methanol 29-40, xylene >250, ethyl acetate <200, *n*-heptane 10-14 (all in g/l, 20 °C). **Stability** Extremely stable to light, air, temperatures up to 180 °C, and to acids. In alkalis, undergoes dehydrochlorination.

COMMERCIALISATION **History** Insecticidal properties reported by A. Dupire & M. Racourt (*C. R. Hebd. Seances Acad. Agric. Fr.*, 1942, **20**, 470) and by R. E. Slade (*Chem. Ind. (London)*, 1945, p. 134). Its insecticidal activity is mainly due to gamma-HCH, which was introduced by ICI Plant Protection Ltd (now Syngenta AG). **Patents** US 2502258 **Manufacturers** Hindustan; India Pesticides; Inquinosa

APPLICATIONS **Biochemistry** Antagonist of the GABA receptor-chloride channel complex. **Mode of action** Insecticide with contact, stomach, and respiratory action. **Uses** Mainly for soil and seed treatment. Control of a broad spectrum of phytophagous and soil-inhabiting insects, public-health pests, and animal ectoparasites. Used on a wide range of crops (pests controlled include: Aphididae, larvae of Coleoptera, Curculionidae, Diplopoda, Diptera, Lepidoptera, Symphyla and Thysanoptera), in stored product warehouses and storerooms and in public health applications (for control of Blattodea, Culicidae, Muscidae, Siphonaptera), and in seed treatments (often in combination with fungicides). **Phytotoxicity** Non-phytotoxic when used as recommended, but phytotoxic to cucurbits and hydrangeas when applied to the foliage. **Formulation types** EC; DP; FU; GR; LS; SC; UL; WP. **Compatibility** Incompatible with alkaline materials. **Selected tradenames:** 'Gamma-Col' (Syngenta); 'Lindamul' (Aventis); 'Lintox' (Aimco, Caffaro); 'Steward' (Atlas Crop Protection)

MAMMALIAN TOXICOLOGY **Reviews** FAO/WHO 80, 82, 20, 21 (see part 2 of the Bibliography). See also E. Ullmann (ed.), *Lindane, Monograph of an Insecticide*, 1972, Supplements 1974, 1976, 1983; *Pesticide Outlook*, 1990, **1**(4), 10-15. **IARC ref.** 5, 20, 42 **class** 2B **Oral** Acute oral LD₅₀ values vary with test conditions, especially the carrier: for rats 88-270, mice 59-246 mg/kg. Young animals are especially sensitive. **Skin and eye** Acute percutaneous LD₅₀ for rats 900-1000 mg/kg. Skin and eye irritant. **Inhalation** LC₅₀ (4 h) for rats 1.56 mg/l (aerosol). **NOEL** (2 y) for rats 25, dogs 50 mg/kg diet. **ADI** (JMPR) 0.001 mg/kg b.w. (temporary ADI, for lindane) [1997]; no ADI (for tech., mixtures of isomers) [1973]. **Water GV** 2 µg/l (TDI 5 µg/kg b.w.). **Toxicity class** WHO (a.i.) II (classification due to cumulative properties of the β - isomer); EPA (formulation) II **EC hazard** T; R25| Xn; R21| R40| (for HCH): T; R23/24/25| Xi; R36/38| N; R50, R53 (for lindane) **PIC** Yes (lindane and gamma-HCH)

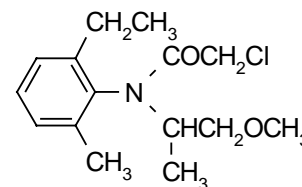
ECOTOXICOLOGY **Birds** Acute oral LD₅₀ for bobwhite quail 120-130 mg/kg. Dietary LC₅₀ for bobwhite quail 919, mallard ducks 695 mg/kg feed. **Fish** LC₅₀ (96 h) for rainbow trout 0.022-0.028, bluegill sunfish 0.05-0.063 mg/l. **Daphnia** LC₅₀ (48 h) 1.6-2.6 mg/l (static). **Algae** EC₅₀ (120 h) 0.78 mg/l. **Bees** LD₅₀ (oral) 0.011 µg/bee; (contact) 0.23 µg/bee. **Worms** LC₅₀ for *Eisenea foetida* 68 mg/kg soil.

ENVIRONMENTAL FATE **EHC** 124 (for lindane; WHO, 1991), 123 (for α - and β - isomers; WHO, 1992). **Animals** In rats, following oral administration, lindane is rapidly distributed to different organs and tissues, with predominant disposition into fatty tissue, but rapid elimination occurs after metabolism to polar metabolites and to highly water-soluble conjugates. Lindane is transformed first to less-chlorinated, unsaturated metabolites, such as pentachlorocyclohexene (PCCH) and then to chlorinated phenols as final polar metabolites; these are excreted as the glucuronic, glutathione and sulfuric acid derivatives. Half-life in organs and tissues 2-4 d. In insects, PCCH is also formed. **Plants** After uptake by the roots, chlorinated phenols were found. **Soil/Environment** For reviews on the degradation and persistence of lindane in soils, see E. Ullmann (ed.), *Lindane, Monograph of an Insecticide*, 1972, 79-107; R. Engst *et al.*, *Residue Rev.*, 1977, **68**, 59.

metolachlor

Herbicide

HRAC K₃ WSSA 15; chloroacetamide



NOMENCLATURE

Common name metolachlor (BSI, E-ISO, ANSI, WSSA); métolachlore ((*m*) F-ISO)

IUPAC name 2-chloro-6'-ethyl-*N*-(2-methoxy-1-methylethyl)aceto-*o*-toluidide

Chemical Abstracts name 2-chloro-*N*-(2-ethyl-6-methylphenyl)-*N*-(2-methoxy-1-methylethyl)acetamide

CAS RN [51218-45-2] **EEC no.** 257-060-8 **Development codes** CGA 24 705 (Ciba-Geigy)

PHYSICAL CHEMISTRY

Composition Racemic mixture of (1*S*)- and (1*R*)- isomers. **Mol. wt.** 283.8 **M.f.** C₁₅H₂₂ClNO₂ **Form** Colourless to light tan liquid. **M.p.** -62.1 °C **B.p.** 100 °C/0.001 mmHg **V.p.** 4.2 mPa (25 °C) (OECD 104) **K_{ow}** logP = 2.9 (25 °C) **Henry** 2.4 × 10⁻³ Pa m³ mol⁻¹ (calc.) **S.g./density** 1.12 (20 °C) **Solubility** In water 488 mg/l (25 °C) (OECD 105). Miscible with benzene, toluene, ethanol, acetone, xylene, hexane, dimethylformamide, ethylene dichloride, cyclohexanone, methanol, octanol, and dichloromethane. Insoluble in ethylene glycol, propylene glycol, and petroleum ether. **Stability** Stable up to c. 275 °C. Hydrolysed by strong alkalis and strong mineral acids. On hydrolysis in buffer (20 °C), DT₅₀ (calc.) >200 d (2 ≤ pH ≤ 10). **F.p.** 190 °C (1013 mbar)

COMMERCIALISATION

History Herbicide reported by H. R. Gerber *et al.* (*Proc. Br. Weed Control Conf.*, 12th, 1974, 2, 787). Introduced by Ciba-Geigy AG (now Syngenta AG) and first marketed in 1976. **Patents** BE 800471; GB 1438311; GB 1438312 **Manufacturers** Syngenta

APPLICATIONS

Biochemistry Cell division inhibitor. Maize tolerance of chloroacetamides is attributed to rapid detoxification by glutathione transferases. **Mode of action** Selective herbicide, absorbed predominantly by the hypocotyls and shoots. Inhibits germination. **Uses** Control of annual grasses and some broad-leaved weeds in maize, sorghum, cotton, sugar beet, fodder beet, sugar cane, potatoes, peanuts, soya beans, safflowers, sunflowers, various vegetables, fruit and nut trees, and woody ornamentals. Applied pre-emergence, pre-plant incorporated or early post-emergence at, 1.0-2.5 kg a.i./ha. Often used in combination with broad-leaved herbicides, to extend the spectrum of activity. **Phytotoxicity** Well tolerated by most broad-leaved crops, maize, sorghum (safened with fluxofenim or oxabetrinil). **Formulation types** EC; FW; GR; SC. **Selected tradenames: mixtures:** 'Bicep II' (+ atrazine+ benoxacor) (Syngenta); 'Dual II' (+ benoxacor) (USA) (Syngenta); 'Dual S' (+ benoxacor) (Syngenta)

MAMMALIAN TOXICOLOGY

Oral Acute oral LD₅₀ for rats 2780 mg/kg. **Skin and eye** Acute percutaneous LD₅₀ for rats >3170 mg/kg. Mild skin and eye irritant (rabbits). May cause skin sensitisation (guinea pigs). **Inhalation** LC₅₀ (4 h) for rats >1.75 mg/l air. **NOEL** (90 d) for rats 300 mg/kg diet (c. 15 mg/kg daily), for mice 100 mg/kg diet (c. 100 mg/kg daily), for dogs 300 mg/kg diet (c. 9.7 mg/kg daily). **ADI** 0.1 mg/kg b.w. **Water GV** 10 µg/l (TDI 3.5 µg/kg b.w.). **Toxicity class** WHO (a.i.) III; EPA (formulation) III **EC hazard** (R43)

ECOTOXICOLOGY

Birds Acute oral LD₅₀ for mallard ducks and bobwhite quail >2150 mg/kg. Dietary LC₅₀ (8 d) for bobwhite quail and mallard ducks >10 000 mg/kg. **Fish** LC₅₀ (96 h) for rainbow trout 3.9, carp 4.9, bluegill sunfish 10 mg/l. **Daphnia** LC₅₀ (48 h) 25 mg/l. **Algae** EC₅₀ for *Scenedesmus subspicatus* 0.1 mg/l. **Bees** LD₅₀ (oral and contact) >110 µg/bee. **Worms** LC₅₀ (14 d) for earthworms 140 mg/kg soil.

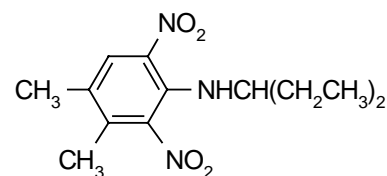
ENVIRONMENTAL FATE

Animals Rapidly oxidised by rat liver microsomal oxygenases via dechlorination, O-demethylation and side-chain oxidation (*J. Agric. Food Chem.*, 1989, 37, 1088). **Plants** In plants, metabolism involves natural product conjugation of the chloroacetyl group, and hydrolysis and sugar conjugation at the ether group. Final metabolites are polar, water-soluble, and non-volatile. **Soil/Environment** Major aerobic metabolites are derivatives of oxanilic and sulfonic acids. DT₅₀ in soil c. 20 d (field). K_{oc} 121-309.

pendimethalin

Herbicide

HRAC K₁ WSSA 3; dinitroaniline



NOMENCLATURE

Common name pendimethalin (BSI, E-ISO, ANSI, WSSA); pendiméthaline ((f) F-ISO); penoxalin* (former WSSA name)

IUPAC name *N*-(1-ethylpropyl)-2,6-dinitro-3,4-xylidine

Chemical Abstracts name *N*-(1-ethylpropyl)-3,4-dimethyl-2,6-dinitrobenzenamine

CAS RN [40487-42-1] **EEC no.** 254-938-2 **Development codes** AC 92 553 (Cyanamid)

PHYSICAL CHEMISTRY

Composition Tech. grade is 90% pure. **Mol. wt.** 281.3 **M.f.** C₁₃H₁₉N₃O₄ **Form** Orange-yellow crystals. **M.p.** 54-58 °C **B.p.** Decomposes on distillation. **V.p.** 4.0 mPa (25 °C) **K_{ow}** logP = 5.18 **S.g./density** 1.19 at 25 °C **Solubility** In water 0.3 mg/l (20 °C). In acetone 700, xylene 628, corn oil 148, heptane 138, isopropanol 77 (all in g/l, 26 °C). Readily soluble in benzene, toluene, chloroform and dichloromethane. Slightly soluble in petroleum ether and petrol. **Stability** Very stable in storage; store above 5 °C and below 130 °C. Stable to acids and alkalis. Slowly decomposed by light. DT₅₀ in water <21 d.

COMMERCIALISATION

History Herbicide reported by P. L. Sprankle (*Proc. Br. Weed Control Conf.*, 12th, 1974, 2, 825). Introduced by American Cyanamid Co. (now BASF AG). **Patents** BE 816837; US 4199669 **Manufacturers** BASF; Feinchemie Schwebda; Rallis

APPLICATIONS

Biochemistry Microtubule assembly inhibition. **Mode of action** Selective herbicide, absorbed by the roots and leaves. Affected plants die shortly after germination or following emergence from the soil. **Uses** Control of most annual grasses and many annual broad-leaved weeds, at 0.6-2.4 kg a.i./ha, in cereals, onions, leeks, garlic, fennel, maize, sorghum, rice, soya beans, peanuts, brassicas, carrots, celery, black salsify, peas, field beans, lupins, evening primrose, tulips, potatoes, cotton, hops, pome fruit, stone fruit, berry fruit (including strawberries), citrus fruit, lettuce, aubergines, capsicums, established turf, and in transplanted tomatoes, sunflowers, and tobacco. Applied pre-plant incorporated, pre-emergence, pre-transplanting, or early post-emergence. Also used for control of suckers in tobacco. **Phytotoxicity** Injury to maize may occur if used as a pre-plant, soil-incorporated treatment. **Formulation types** EC; GR; WG. **Selected tradenames:** 'Herbadox' (BASF); 'Prowl' (BASF); 'Stomp' (BASF)

MAMMALIAN TOXICOLOGY

Oral Acute oral LD₅₀ for male rats 1250, female rats 1050, male mice 1620, female mice 1340, rabbits >5000, beagle dogs >5000 mg/kg. **Skin and eye** Acute percutaneous LD₅₀ for rabbits >5000 mg/kg. Non-irritating to skin and eyes (rabbits). **NOEL** In 2 y feeding trials, rats receiving 100 mg/kg diet showed no ill-effects. **Water GV** 20 µg/l (TDI 5 µg/kg b.w.). **Toxicity class** WHO (a.i.) III; EPA (formulation) III **EC hazard** Xn; R22

ECOTOXICOLOGY

Birds Dietary LC₅₀ (8 d) for bobwhite quail 4187, mallard ducks 10 388 mg/kg diet. **Fish** LC₅₀ (96 h) for rainbow trout 0.14, bluegill sunfish 0.2, channel catfish 0.42 mg/l. **Bees** LD₅₀ (topical) >50 µg/bee.

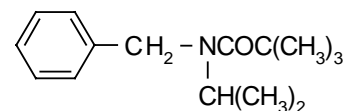
ENVIRONMENTAL FATE

Animals In rats, the major metabolic routes for pendimethalin involve hydroxylation of the 4-methyl and *N*-1-ethyl groups, oxidation of these alkyl groups to carboxylic acids, nitro-reduction, cyclisation and conjugation (J. Zulian, *J. Agric. Food Chem.*, 1990, 38, 1743). **Plants** In plants, the 4-methyl group on the benzene ring is oxidised to the carboxylic acid via the alcohol. The amino nitrogen is also oxidised. At harvest time, residues in crops are below the validated sensitivity of the analytical method (0.05 ppm). **Soil/Environment** In soil, the 4-methyl group on the benzene ring is oxidised to the carboxylic acid via the alcohol; the amino nitrogen is also oxidised. DT₅₀ in soil is 3-4 mo (A. Walker & W. Bond, *Pestic. Sci.*, 1977, 8, 359). K_d ranges from 2.23 (0.01% o.m., pH 6.6) to 1638 (16.9% o.m., pH 6.8) (H. J. Pedersen *et al.*, *Pestic. Sci.*, 1995, 44, 131).

tebutam

Herbicide

HRAC K₁ WSSA 3; benzamide (mi)



NOMENCLATURE

Common name tebutam (BSI, draft E-ISO); tébutame ((*m*) draft F-ISO); butam (ANSI, WSSA); no name (Japan)

IUPAC name *N*-benzyl-*N*-isopropylpivalamide

Chemical Abstracts name 2,2-dimethyl-*N*-(1-methylethyl)-*N*-(phenylmethyl)propanamide

CAS RN [35256-85-0] **EEC no.** 252-470-3 **Development codes** GPC-5544 (Gulf); Ro 14-9480/000 (Roche); CGA 39625 (Ciba-Geigy)

PHYSICAL CHEMISTRY

Mol. wt. 233.4 **M.f.** C₁₅H₂₃NO **Form** Light brown liquid. **B.p.** 95-97 °C/0.1 mmHg **V.p.** c. 89 mPa (25 °C) **K_{ow}** logP = 3 **Henry** 1.5 × 10⁻² Pa m³ mol⁻¹ (calc.) **S.g./density** 0.975 (20 °C) **Solubility** In water 0.79 g/l (pH 7, 20 °C). Readily soluble in organic solvents, e.g. acetone, hexane, methanol, toluene, chloroform >500 g/l (25 °C). **Stability** Chemically stable under normal storage conditions. Thermally stable at temperatures below the boiling point. Stable to light. Stable to hydrolysis at pH 5, 7 and 9 (all at 25 °C). **F.p.** >80 °C (with 2% toluene)

COMMERCIALISATION

History Herbicide reported by R. A. Schwartzbeck (*Proc. Br. Crop Prot. Conf. - Weeds*, 1976, **2**, 739). Introduced by Gulf Oil Chemicals Co. and later acquired by Dr R. Maag, Ltd (now Syngenta AG). **Patents** US 3974218; US 3707366 to Gulf **Manufacturers** Syngenta

APPLICATIONS

Biochemistry Microtubule assembly inhibition. **Mode of action** Selective herbicide, acting by inhibition of weed germination and also through root uptake. **Uses** Pre-emergence control of annual grasses, volunteer cereals and broad-leaved weeds in oilseed rape and brassicas, at 2.8-3.6 kg/ha. **Phytotoxicity** A large number of crops are susceptible, including cereals, maize, carrots, flax, onions, garlic, lettuce, melons, sorghum, spinach, and sugar beet. **Formulation types** EC. **Selected tradenames:** 'Colzor' (Syngenta); 'Comodor' (Syngenta)

MAMMALIAN TOXICOLOGY

Oral Acute oral LD₅₀ for albino rats 6210, guinea pigs 2025 mg/kg. **Skin and eye** Acute percutaneous LD₅₀ for rats and albino rabbits >2000 mg/kg; a slight irritant to the eyes and skin of rabbits. **Inhalation** LC₅₀ for rats >2.18 mg/l air. There was no adverse effect when albino rats were exposed to an aerosol (66% vol. mixture of tech. product and acetone). **NOEL** (2 y) for rats 600, mice 3000 ppm. **ADI** 0.15 mg/kg b.w. **Toxicity class** WHO (a.i.) III (Table 5)

ECOTOXICOLOGY

Birds Dietary LC₅₀ (8 d) for mallard ducks and bobwhite quail >5000 mg/kg. **Fish** LC₅₀ (96 h) for rainbow trout 23, bluegill sunfish 19, moonfish 18.7 mg/l. **Algae** LC₅₀ (96 h) for *Scenedesmus* 82 mg/l. **Bees** Acute oral LD₅₀ 100 µg/bee.

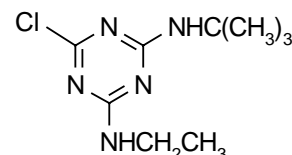
ENVIRONMENTAL FATE

Animals In rats, following oral administration, rapidly excreted in the urine and faeces. **Plants** In plants, tebutam is rapidly metabolised. **Soil/Environment** Bound by the organic matter of soil; DT₅₀ c. 2 mo.

terbuthylazine

Herbicide

HRAC C₁ WSSA 5; 1,3,5-triazine



NOMENCLATURE

Common name terbuthylazine (BSI, E-ISO, (f) F-ISO, ANSI, WSSA)

IUPAC name *N*²-*tert*-butyl-6-chloro-*N*⁴-ethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine

Chemical Abstracts name 6-chloro-*N*-(1,1-dimethylethyl)-*N*-ethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine

CAS RN [5915-41-3] **EEC no.** 227-637-9 **Development codes** GS 13 529 (Geigy)

PHYSICAL CHEMISTRY

Composition Tech. is ≥96 % pure. **Mol. wt.** 229.7 **M.f.** C₉H₁₆ClN₅ **Form** Colourless powder. **M.p.** 177-179 °C **V.p.** 0.15 mPa (25 °C) **K_{ow}** logP = 3.21 (unionised) **Henry** 4.05 × 10⁻³ Pa m³ mol⁻¹ (calc.) **S.g./density** 1.188 (20 °C) **Solubility** In water 8.5 mg/l (pH 7, 20 °C). In acetone 41, ethanol 14, *n*-octanol 12, *n*-hexane 0.36 (all in g/l, 25 °C). **Stability** Stable in neutral, weakly acidic and weakly alkaline media; hydrolysed in acidic or alkaline media; DT₅₀ (20 °C) (calc.) 8 d (pH 1), 12 d (pH 13). In natural sunlight, DT₅₀ >40 d. **pKa** 2.0, v. weak base **F.p.** >150 °C

COMMERCIALISATION

History Herbicide reported by A. Gast & E. Fankhauser (*Proc. Br. Weed Control Conf.*, 8th, 1966, 2, 485). Introduced by J. R. Geigy S.A. (now Syngenta AG). **Patents** BE 540590; GB 814947 **Manufacturers** Makhteshim-Agan; Sanachem; Syngenta

APPLICATIONS

Biochemistry Photosynthetic electron transport inhibitor at the photosystem II receptor site. Maize tolerance of triazines is attributed to conjugation with glutathione. **Mode of action** Herbicide, absorbed mainly by the roots. **Uses** Broad-spectrum pre- or post-emergence weed control in maize, sorghum, vines, fruit trees, citrus, coffee, oil palm, cocoa, olives, potatoes, peas, beans, sugar cane, rubber, and in forestry in tree nurseries and new plantings. It remains largely in the topsoil, controlling a wide range of weeds, at rates of 0.6-3 kg a.i./ha; high rates are only recommended as band applications. **Phytotoxicity** Phytotoxic to many annual plants and to aquatic plants. **Formulation types** SC; WG. **Selected tradenames:** 'Folar' (Syngenta); 'Gardoprim' (Syngenta); 'Click' (Sipcam); 'Tyllanex' (Makhteshim-Agan); **mixtures:** 'Topogard' (+ terbutryn) (Syngenta)

MAMMALIAN TOXICOLOGY

Oral Acute oral LD₅₀ for rats 1590->2000 mg/kg. **Skin and eye** Acute percutaneous LD₅₀ for rats >2000 mg/kg. No skin or eye irritation. Not a skin sensitiser. **Inhalation** LC₅₀ (4 h) for rats >5.3 mg/l air. **NOEL** (1 y) for dogs 0.4 mg/kg b.w. daily; (lifetime) for rats 0.22 mg/kg b.w. daily; (2 y) for mice 15.4 mg/kg b.w. daily. **ADI** 0.0022 mg/kg. **Water GV** 7 µg/l (TDI 2.2 µg/kg b.w.). **Toxicity class** WHO (a.i.) III (Table 5); EPA (formulation) III **EC hazard** (R22)

ECOTOXICOLOGY

Birds Acute oral LD₅₀ for ducks and quail >1000 mg/kg. Dietary LC₅₀ (8 d) for ducks and quail >5620 ppm. **Fish** LC₅₀ (96 h) for rainbow trout 3.8-4.6, bluegill sunfish 7.5, carp and catfish 7.0 mg/l. **Daphnia** LC₅₀ (48 h) 21-50.9 mg/l. **Algae** EC₅₀ (72 h) for *Scenedesmus subspicatus* 0.016-0.024 mg/l. **Bees** LD₅₀ (oral and contact) >100 µg/bee. **Worms** LC₅₀ (7 d) for earthworms >200 mg/kg soil. **Other beneficial spp.** No effects on bacterial respiration and nitrification in range 10.9-109 mg/kg soil.

ENVIRONMENTAL FATE

Animals In mammals, following oral administration, 72-84% is eliminated in the urine and faeces within 24 h, and almost all within 48 h. A de-ethyl metabolite forms rapidly, followed by conjugates of products formed by oxidation of one methyl group of the *tert*-butyl moiety. All are rapidly excreted. **Plants** Triazine-tolerant plants (e.g. maize) rapidly de-chlorinate terbuthylazine to hydroxy-terbuthylazine. Various amounts of de-ethylated and hydroxy de-ethylated metabolites are produced, depending on the plant species. **Soil/Environment** Adsorption on soils is strong: K_{oc} 162-278, K_d 2.2-25 are typical values for light agricultural soils. Terbuthylazine is only slightly mobile. Microbial degradation proceeds mainly by de-ethylation and hydroxylation, with eventual ring cleavage. DT₅₀ 30-60 d in biologically active soil.

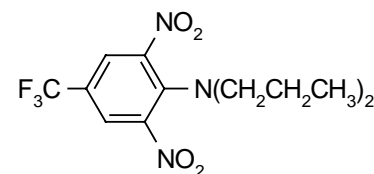
trifluralin

Herbicide

HRAC K₁ WSSA 3; dinitroaniline

NOMENCLATURE Common name trifluralin (BSI, E-ISO, ANSI, WSSA,

JMAF); trifluraline ((f) F-ISO) IUPAC name α,α,α -trifluoro-2,6-dinitro-*N,N*-dipropyl-*p*-toluidine Chemical Abstracts name 2,6-dinitro-*N,N*-dipropyl-4-(trifluoromethyl)benzenamine CAS RN [1582-09-8] EEC no. 216-428-8 Development codes L-36 352 (DowElanco); EL-152 (Lilly)



PHYSICAL CHEMISTRY Mol. wt. 335.3 M.f. C₁₃H₁₆F₃N₃O₄ Form Yellow-orange crystals. M.p. 48.5-49 °C; (tech., 43-47.5 °C) B.p. 96-97 °C/24 Pa V.p. 6.1 mPa (25 °C) (EEC A4) K_{ow} logP = 4.83 (20 °C) (EEC A8) Henry 15 Pa m³ mol⁻¹ (calc.) S.g./density 1.36 (22 °C) (EEC A3) Solubility In water 0.184 (pH 5), 0.221 (pH 7), 0.189 (pH 9) (all in mg/l) (EEC A6); tech. 0.343 (pH 5), 0.395 (pH 7), 0.383 (pH 9) (all in mg/l) (EEC A6). In acetone, chloroform, acetonitrile, toluene, ethyl acetate >1000, methanol 33-40, hexane 50-67 (all in g/l, 25 °C). Stability Stable at 52 °C (highest storage temperature tested). Stable to hydrolysis at pH values of 3, 6 and 9 (52 °C). Decomposed by u.v. irradiation (E. Leitis & D. G. Crosby, *J. Agric. Food Chem.*, 1974, **22**, 842). F.p. 151 °C (closed cup); tech. 153 °C (open cup) (both Pensky-Martens)

COMMERCIALISATION History Herbicide reported by E. F. Alder *et al.* (*Proc. North Cent. Weed Control Conf.*, 1960, p. 23). Introduced in USA (1961) by Eli Lilly & Co. (agrochemical interests now Dow AgroSciences). Patents US 3257190 Manufacturers Budapest Chemical; Defensa; Dintec; Makhteshim-Agan; Nortox; Nufarm Ltd; Oxon; Q.E.A.C.A.; Westrade

APPLICATIONS Biochemistry Microtubule assembly inhibition. Mode of action Selective soil-herbicide, which acts by entering the seedling in the hypocotyl region. Also inhibits root development. Uses Pre-emergence control of many annual grasses and broad-leaved weeds in brassicas, beans, peas, carrots, parsnips, lettuce, capsicums, tomatoes, artichokes, onions, garlic, vines, strawberries, raspberries, citrus fruit, oilseed rape, peanuts, soya beans, sunflowers, safflowers, ornamentals, cotton, sugar beet, sugar cane, and in forestry. Used with linuron or isoproturon for control of annual grasses and broad-leaved weeds in winter cereals. Normally applied pre-planting with soil incorporation, at 0.5-1.0 kg a.i./ha, but post-planting application is also possible for some crops. Formulation types EC; GR. Selected tradenames: 'Treflan' (Dow AgroSciences); 'Eflurin' (Efthymiadis); 'Ipersan' (Q.E.A.C.A.); 'Olitref' (Budapest Chemical); 'Premerlin' (Defensa); 'Sinfluran' (Westrade); 'Tri-4' (BASF); 'Trifluran' (Cequisa); 'Triflurex' (Sanachem, Makhteshim-Agan); 'Trifsan' (Sanachem); 'Trigard' (FCC); 'Trilin' (Griffin); 'Triplen' (Sipcam); 'Tristar' (PBI); 'Zeltoxone' (Syngenta); mixtures: 'Team' (+ benfluralin) (Dow AgroSciences); 'Commence' (+ clomazone) (FMC)

MAMMALIAN TOXICOLOGY IARC ref. 53 class 3 Oral Acute oral LD₅₀ for rats >5000 mg/kg. Skin and eye Acute percutaneous LD₅₀ >5000 mg/kg (rabbits). Non-irritating to skin; slightly irritating to eyes (rabbits). Inhalation LC₅₀ (4 h) for rats >4.8 mg/l. NOEL In 2 y feeding trials in rats, the only effect at the low dose of 813 mg/kg in diet was the formation of renal calculi. This has been shown to be reversible in a 90 d study in dogs, and a NOEL established at 2.4 mg/kg daily. NOEL in mice was 73 mg/kg daily. ADI 0.024 mg/kg. Water GV 20 µg/l (TDI 7.5 µg/kg b.w.). Toxicity class WHO (a.i.) III (Table 5); EPA (formulation) III, IV EC hazard Material containing <0.5 ppm NPDA is Xi; R36| R43

ECOTOXICOLOGY Birds Acute oral LD₅₀ for bobwhite quail >2000 mg/kg. Dietary LC₅₀ (5 d) for bobwhite quail and mallard ducks >5000 mg/kg. Fish LC₅₀ (96 h) for young rainbow trout 0.088, young bluegill sunfish 0.089 mg/l. Daphnia LC₅₀ (48 h) 0.245 mg/l; NOEC (21 d) 0.051 mg/l. Algae EC₅₀ (7 d) for *Selenastrum capricornutum* 12.2 mg/l; NOEC 5.37 mg/l. Other aquatic spp. LD₅₀ (96 h) for grass shrimp (*Palaemonetes* sp.) 0.64 mg/l. Bees LD₅₀ (oral and contact) >100 µg/bee. Worms LC₅₀ (14 d) >1000 mg/kg dry soil; NOEC (reduced bodyweight) <171 mg/kg.

ENVIRONMENTAL FATE Animals Degradation in animals is as for soil (J. L. Emmerson & R. C. Anderson, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 1966, **9**, 84-97). Following oral administration, c. 70% is eliminated in the urine and 15% in the faeces within 72 h. Plants Degradation in plants is as for soil. Soil/Environment Adsorbed by the soil, and is extremely resistant to leaching. Little lateral movement in the soil. Metabolism involves dealkylation of the amino group, reduction of the nitro group to an amino group, partial oxidation of the trifluoromethyl group to a carboxy group, and subsequent degradation to smaller fragments (T. Golab *et al.*, *J. Agric. Food Chem.*, 1979, **27**, 163); DT₅₀ 57-126 d. Duration of residual activity in soil is 6-8 mo. In laboratory studies, degradation was more rapid under anaerobic conditions, e.g. for loam soil, DT₅₀ (anaerobic) 25-59 d, DT₅₀ (aerobic) 116-201 d. Soil photolysis DT₅₀ 41 d; aqueous photolysis DT₅₀ 0.8 h. K_{oc} 4400-40 000; K_d ranges from 3.75 (0.01% o.m., pH 6.6) to 639 (16.9% o.m., pH 6.8) (H. J. Pedersen *et al.*, *Pestic. Sci.*, **44**, 131 (1995)).