

LCSQA

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Mesure des pesticides dans l'air ambiant

Décembre 2006

Version finale

Fabrice MARLIERE



Ministère de l'Ecologie
et du Développement Durable

PREAMBULE

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'Ecole des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, sous la coordination technique de l'ADEME et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique aux AASQA.

L'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées dans l'air ambiant, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre des réglementations nationales et européennes mais aussi dans un cadre plus prospectif destiné à fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper les évolutions futures.



Ministère de l'Ecologie
et du Développement Durable

Mesure des pesticides dans l'air ambiant

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Thème : Polluants non réglementés

Programme financé par
La Direction des Préventions des Pollutions et des Risques (DPPR)

décembre 2006

PERSONNES AYANT PARTICIPE A L'ETUDE :

F. MARLIERE – N. BOCQUET – M. DALLE – J. BEAUMONT – D. GRANIER

Ce document comporte 77 pages (hors couverture et annexes).

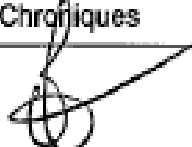

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	F. MARLIERE	J. POULLEAU	M. RAMEL
Qualité	Ingénieur Unité Qualité de l'Air Direction des Risques Chroniques	Responsable Qualité de l'Air Direction des Risques Chroniques	Responsable LCSQA/INERIS Direction des Risques Chroniques
Visa			

TABLE DES MATIERES

1. RESUME.....	2
2. BASE DE DONNÉES DES PESTICIDES DANS L’AIR AMBIANT	5
Procédure de consolidation des données de mesures pesticides	5
2.1.1 Retour des AASQA.....	8
2.1.2 Bancarisation	11
Bilan des informations de la base de données	13
3. ACTION SPH’AIR.....	14
4. VALIDATION METHODOLOGIQUE	17
Extension de la liste des substances testées	17
Description des essais.....	18
Résultats des essais.....	19
4.1.1 Haut débit	19
4.1.2 Bas débit.....	46
Bilan des dopages dynamiques.....	58
5. RECHERCHE MÉTHODOLOGIQUE ADAPTÉE AUX COMPOSÉS VOLATILS	60
Identification des supports solides	60
Tests préliminaires.....	61
Résultats des tests statiques	62
Résultats des tests dynamiques	67
5.1.1 Haut débit	67
5.1.2 Bas débit.....	72
5.1.3 Bilan.....	76
6. CONCLUSION.....	77

1. RESUME

Dans le cadre de l'activité du LCSQA, l'INERIS a mené des travaux présentés en deux parties distinctes :

- 1^{ère} partie

- ◆ À la demande du Ministère de l'écologie et du développement durable et en accord avec l'ADEME, le LCSQA a lancé une **opération de valorisation des données issues des campagnes de mesures des pesticides** qui ont été menées au sein des AASQA. Dans ce but, un formulaire de saisie des données pesticides développé sous Excel a été envoyé aux AASQA. Après vérification et compilation des réponses reçues, ces éléments validés ont été « mis en base » fin décembre et sont accessibles sur le site web du LCSQA (http://www.lcsqa.org/activites/outilnum/modelisation/prive/outils_travaux.htm). Ce travail sera poursuivi en 2007.
- ◆ A la demande d'Air Languedoc-Roussillon, **une action de soutien consistant à mettre en application l'outil Sph'Air** en vue de la préparation de campagnes de mesures a été effectuée. Cet outil informatique permet d'effectuer la hiérarchisation de substance actives en se basant sur leurs propriétés physico-chimiques, leurs cibles et modes de mise en œuvre, leur toxicité et les quantités utilisées dans la région considérée.

- 2^{ème} partie

- ◆ Des **essais de validation** ont été réalisés parmi **les nouvelles molécules** les plus recherchées des AASQA. Ils ont mis en évidence la nécessité de réaliser ce type d'essais avec un balayage d'air ambiant afin de se rapprocher au mieux des conditions réelles de prélèvement de terrain.

L'influence de la quantité de dopage sur la capacité de rétention des supports mis en œuvre a également été mise en évidence. L'efficacité de piégeage de la méthode n'en semble pas altérée.

Par ailleurs, la répétition des essais a permis de constater que la répétabilité des résultats et donc le comportement des substances dans le temps était très satisfaisant au regard des conditions expérimentales variables (température de l'air, pression atmosphérique, humidité).

Quelques composés (tébutame, vinchlozoline par exemple) présentent des comportements opposés suivant le type de préleveur mis en œuvre.

On notera enfin que la méthodologie de prélèvement s'avère adaptée à quelques composés présentant une volatilité élevée tels la pendiméthaline et le diclofop méthyl.

- ◆ Concernant le **développement d'une méthodologie adaptée aux composés volatils**, divers supports solides ont fait l'objet de tests sur les préleveurs classiques et ont conduit à des résultats encourageants mais encore incomplets.

Sur l'ensemble des essais, on notera que pour un même support solide, on observe des différences d'efficacité de piégeage selon le type de préleveur utilisé.

Les charbons actifs ne piègent ni le dichlorvos ni le chlorothalonil. Le charbon actif VWR (granules 0.9-1.7 mm) semble être plus efficace que les autres

Il conviendrait de tester des mélanges de résines XAD-2 et XAD-4 afin d'améliorer plus largement les taux de récupération des substances testées.

Enfin, le dichlorvos est la seule substance pour laquelle le taux de récupération a été amélioré sans toutefois atteindre les 60 % minimal requis par la norme X 43058.

Ces travaux nécessitent quelques compléments en terme d'optimisation des conditions d'extraction, d'essais à réaliser sous balayage d'air ambiant, de tests en dynamique des tamis moléculaires et l'extension de la durée des essais sur Partisol au delà de 24 h. Ils seront intégrés au programme 2007.

PARTIE 1

2. BASE DE DONNEES DES PESTICIDES DANS L'AIR AMBIANT

PROCEDURE DE CONSOLIDATION DES DONNEES DE MESURES PESTICIDES

À la demande du Ministère de l'écologie et du développement durable et en accord avec l'ADEME, le LCSQA a lancé une opération de valorisation des données issues des campagnes de mesures des pesticides qui ont été menées au sein des AASQA. De façon à rassembler toutes les données disponibles à travers le territoire français, un courrier rappelant cet objectif a été envoyé à l'ensemble des AASQA, tout en s'adressant particulièrement à celles qui ont conduit ou qui conduisent des campagnes de mesures de pesticides.

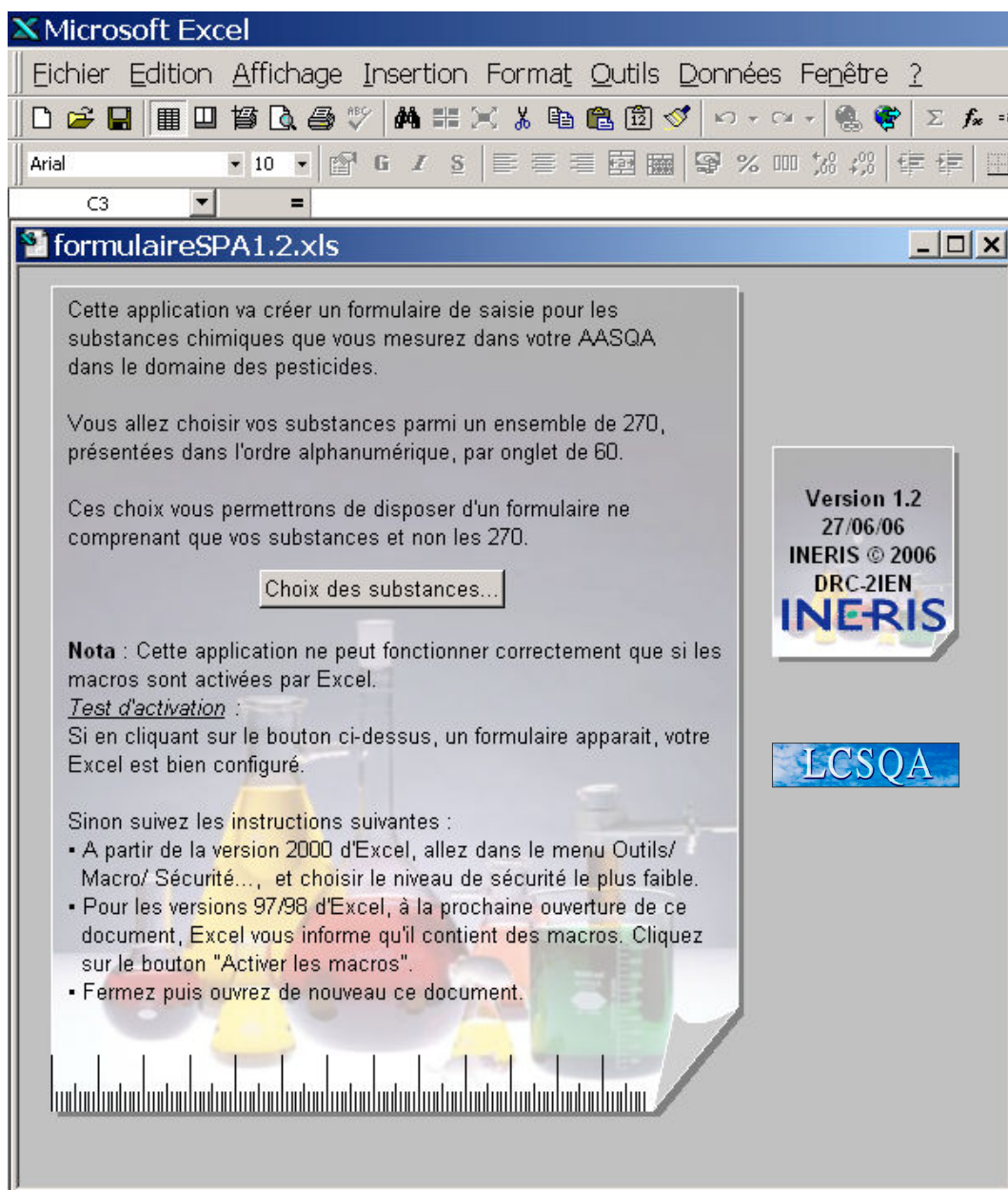
Pour nous permettre de réaliser efficacement cette valorisation, nous avons joint à cet envoi le formulaire de saisie des données pesticides développé sous Excel en 2005. L'utilisation de ce formulaire permet de garantir que les données fournies seront correctement consolidées au sein de la base de données.

Une fois cette base de données renseignée, un accès sera fourni au travers du site WEB du LCSQA. Cet accès permettra à chaque AASQA de retrouver ses propres données mais aussi des indicateurs offrant une vue au niveau national sur l'ensemble des données présentes en base.

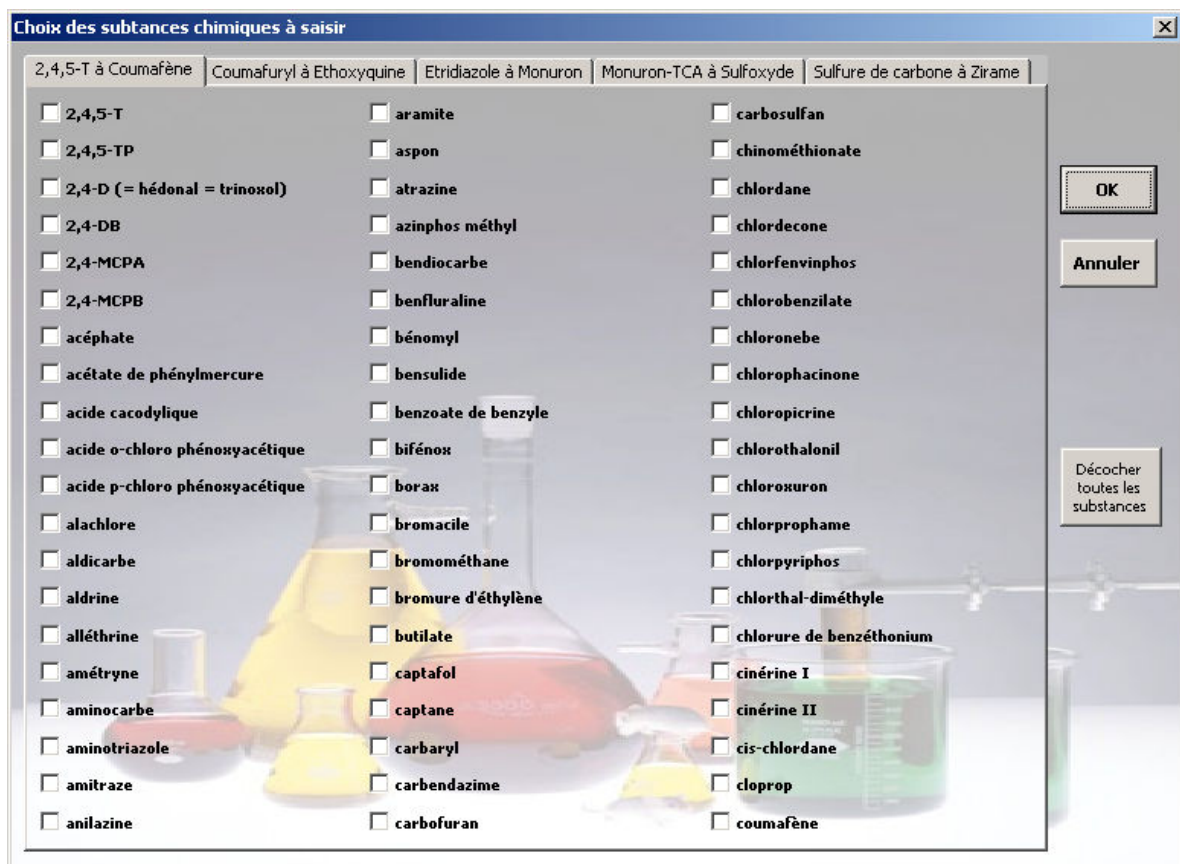
L'utilitaire Excel développé se veut simple et pratique : il permet dans un premier temps de sélectionner les substances pour lesquelles des données sont disponibles et dans un deuxième temps de compléter dans un tableau les données correspondant aux pesticides sélectionnés à l'étape précédente.

Les copies d'écrans suivantes présentent les actions à réaliser pour générer le formulaire de saisie des données pesticide :

1. L'utilisateur ouvre sous Excel l'utilitaire de création du formulaire de saisie :

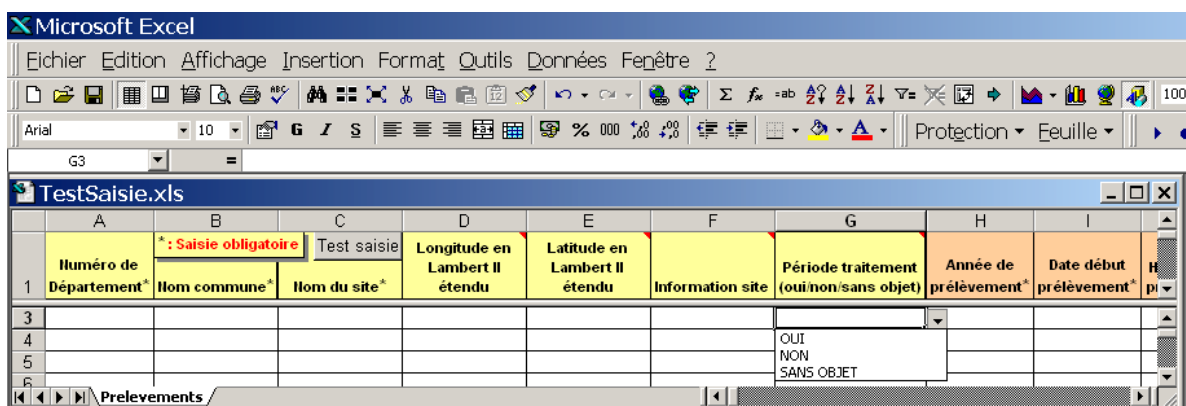


2. Après avoir appuyé sur le bouton **Choix des substances ...**, l'utilisateur accède à l'écran suivant :



Si certaines substances recherchées ou mesurées sont absentes de la liste proposée, il sera toujours possible de les rajouter à la suite du formulaire de saisie créé automatiquement.

3. Après avoir sélectionné chacune des substances analysées, l'utilisateur appuie sur le bouton OK, le formulaire de saisie est alors créé en fonction des substances sélectionnées.



Le formulaire est prêt à être renseigné.

Les concentrations indiquées doivent être exprimées en ng/m³.

Toutes les lignes de saisie doivent se suivre sans discontinuer (La 1ère ligne vide rencontrée en allant vers le bas sera considérée comme marquant la fin des données).

Tous les champs marqués par le symbole * sont obligatoires. Si de tels champs ne sont pas renseignés au cours de la saisie, les lignes correspondantes seront ignorées lors de la mise en base de la ligne de données.

Des commentaires ont été associés à chaque colonne afin de préciser au mieux le type de données attendues.

Quelques champs disposent d'aides à la saisie afin d'éviter tout risque d'erreur (listes de choix, contrôles de format). Néanmoins, certaines actions utilisateur peuvent contourner les contrôles mis en place : le copier/coller de cellules mal formatées (mauvais libellé, mauvais format de données, valeur en dehors des limites prévues ...) dans des cellules équipées de contrôles reste possible sans pouvoir être détecté lors de la saisie! Aussi, un bouton de validation de la feuille de saisie a été ajouté afin qu'une validation soit lancée avant envoi des données au LCSQA.

Compte tenu des limitations de l'outil Excel (nombre de colonnes limité à 255), le nombre de substances par feuille de saisie est limité à 60.

Afin de ne pas alourdir l'applicatif, la saisie des données est assistée (listes de choix, contrôles sur les formats de données saisies) sur les 1500 premières lignes; la saisie restant évidemment possible sur les lignes suivantes.

Afin de recueillir un maximum d'informations et d'exploiter au mieux ces informations, l'organisation mise en place a été la suivante :

La date de démarrage du projet a été fixée à T0 = 29/05/2006.

N°	Action	Responsable	Date
1.	Envoi des remarques sur déroulement du projet ainsi que sur le mode et le contenu des données à transmettre.	AASQA	T0+3 sem
2.	Prise en compte de vos remarques et nouvel envoi définitif	LCSQA	T0+4 sem
3.	Saisie et envoi des données	AASQA	T0+16 sem
4.	Consolidation des données en base	LCSQA	T0+20 sem
5.	Mise à disposition des données sur site WEB du LCSQA	LCSQA	T0+24 sem

2.1.1 RETOUR DES AASQA

Le tableau suivant regroupe les remarques reçues des AASQA sur le contenu des données à transmettre suite à l'envoi de la demande de renseignements.

AASQA contactées	Commentaires
AERFORM	
AIR COM	
AIR DE L'AIN ET DES PAYS DE SAVOIE	
AIR LANGUEDOC ROUSSILLON	
AIR NORMAND (ALPA et REMAPPA)	Envoi fichier des pesticides mesurés par Airnormand.
AIR PAYS DE LA LOIRE	<p>1) une description qualitative du site de mesure est à intégrer notamment sur la distance aux zones traitées (colonne description du site de mesure) pour mettre en perspective les différents résultats. Par exemple :</p> <ul style="list-style-type: none"> - site de proximité (directement au sein des cultures) - site urbain influencé : surveillance de l'exposition des populations (dans un bourg / une commune située au sein des cultures) - site non influencé : évaluation de la pollution de fond <p>2) une précision sur la période de mesure notamment si les mesures ont été réalisées en période de traitements de cultures serait très utile pour mettre également en perspective les différents résultats</p> <p>3) le nom de l'AASQA en charge de l'étude serait à intégrer</p>
AIRAQ (Atmo Aquitaine)	<p>Pas de commentaire pour AIRAQ.</p> <p>Nous validons cette démarche et nous engageons à faire le nécessaire en tps et en heure pour les saisies de données nous concernant.</p> <p>-----</p>
AIRBREIZH	<p>Nous n'avons aucune remarque particulière.</p> <p>Juste une question : Comment devons nous remplir le tableau pour les molécules présentes mais à des concentrations inférieures à la limite de quantification ? Le signe < ne posera pas de problème pour le traitement des données ?</p>
AIRFOBEP	
AIRLOR	
AIRMARAIX	
AIRPARIF	

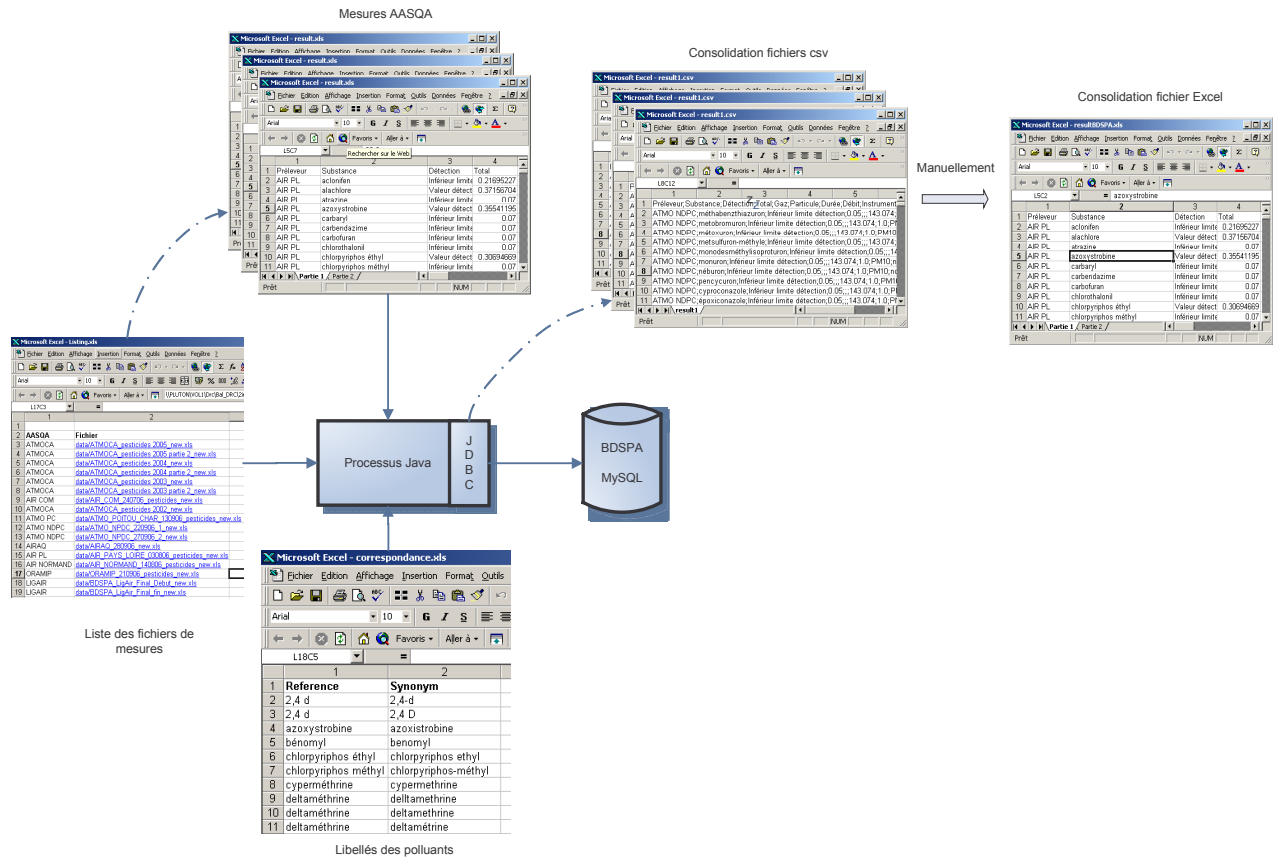
AMPASEL	Nous ne disposons pas encore de données de pesticides dans la Loire. Les premières campagnes devraient être engagées d'ici à la fin de l'année sur un site en parallèle avec le réseau ASQUADRA sur Drôme- Ardèche. Il m'est difficile à ce jour de vous faire des remarques car nous sommes seulement dans le choix des molécules.
ARPAM	
ASCOPARG et SUPAIRE	
ASPA	
ASQAB	Concernant l'ASQAB, nous avons des mesures que nous pourrions naturellement mettre à disposition et saisir via votre formulaire Excel. J'ai juste deux petites remarques par rapport à la saisie : Vous n'avez à priori pas prévu de distinguer les non détections et les détections sans quantification ? Dans les deux cas (non détection et non quantification), ne serait il pas également utile que les AASQAs renseignent les seuils de détection et de quantification des diverses matières actives qui sont recherchées ?
ASQUADRA	En réponse à votre mail, je vous informe qu'ASQUADRA ne dispose pas à ce jour de données issues de campagnes de mesure des pesticides. Nous avons cependant une étude en préparation, qui devrait commencer fin 2006, en zone arboricole et viticole de la Drôme. Serait-il possible de préciser dans quel cadre se met en place cette valorisation des données et notamment qui en sera destinataire ? Par ailleurs, serons-nous, malgré l'absence de données de notre part, autorisés à accéder à la base de données ?
ATMO AUVERGNE	pas de remarques particulières
ATMO CHAMPAGNE ARDENNES	
ATMO NPDC - Service Etude	Après un premier test rapide pour créer un formulaire de saisie, la méthode semble simple à mettre en œuvre. En revanche, dans les colonnes prévues, il ne nous sera pas possible de renseigner l'heure du début de prélèvement, cette information n'ayant pas été relevée. Pour les réseaux qui ont distingué les teneurs de la phase gazeuse et de la phase particulaire, est-il possible d'intégrer ces données ?
ATMO PICARDIE	
ATMO POITOU CHARENTES	
ATMOSF'AIR Bourgogne Nord	
ATMOSF'AIR Bourgogne Sud	
COPARLY	
ESPOL	pas de mesures disponibles

GWADAIR	Nous n'avons pour le moment pas effectué de mesures de pesticides en Guadeloupe. Mais ceci est prévu pour l'année 2007.
LIG'AIR	
LIMAIR	Pour LIMAIR et ses actions menées sur le Limousin nous n'avons pas à ce jour effectué de mesures de pesticides. Cela pourra être le cas dans les mois à venir ou début 2007.
MADININAIR	Concernant MADININAIR nous n'avons encore jamais entrepris de campagnes de mesure des pesticides et même si nous avons ca en projet pour des raisons d'intérêt local (bananeraies notamment...) nous sommes bien loin de commencer à travailler la dessus . Rien à dire donc...même si évidemment je resterai intéressé de voir ce que les autres ont fait
ORA de Guyane	
ORA de la Réunion	
ORAMIP	
QUALITAIR	
QUALITAIR CORSE	

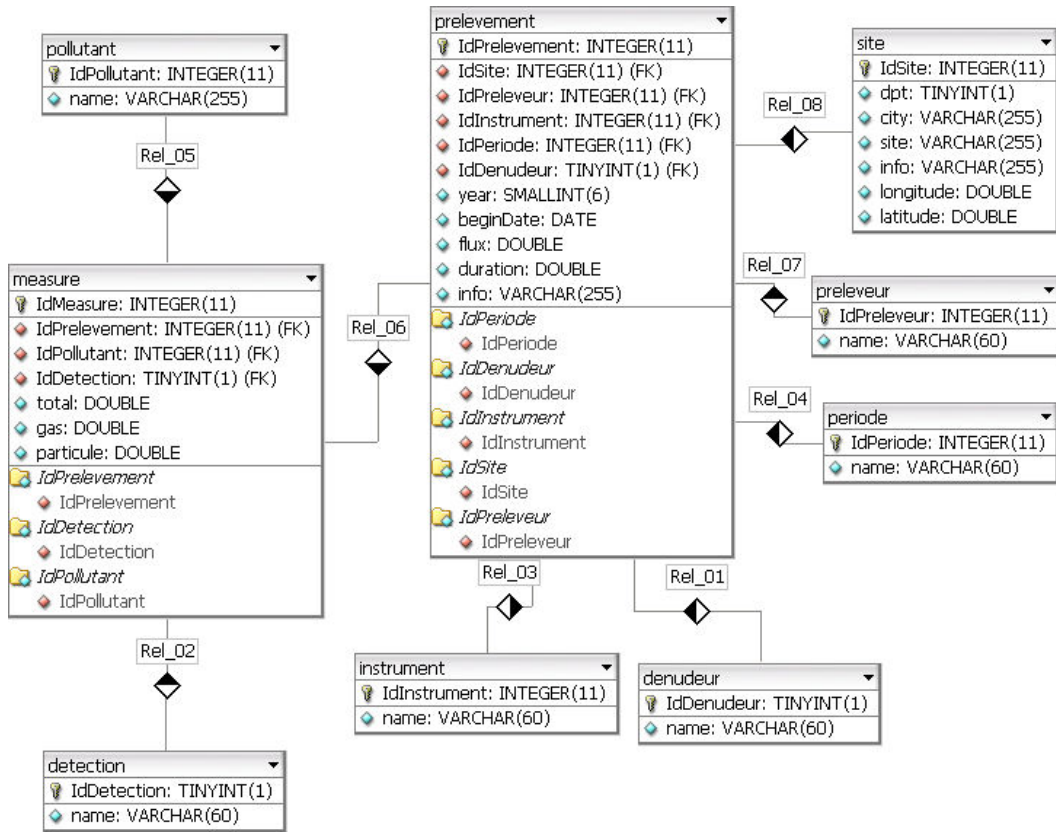
Ces remarques ont été intégrées et ont conduit à l'envoi d'une nouvelle version de l'utilitaire Excel aux AASQA.

2.1.2 BANCARISATION

Le développement de l'outil de bancarisation a été réalisé en Java. Le programme lit en séquence tous les fichiers de mesures au format Excel fournis au travers d'une liste donnant le nom du contributeur et du fichier Excel correspondant. Les données sont alors insérées dans une base au format MySQL directement depuis le programme Java. Parallèlement, des fichiers de sorties au format CSV sont générés en respectant la limitation de 65535 lignes afin de pouvoir être réintégrés dans un fichier Excel unique dont chaque feuille a été alimentée par un fichier CSV généré précédemment; cette dernière opération n'a pas été automatisée. Le fonctionnement de l'application est résumé dans le diagramme suivant:



Le schéma de la base est donné ci-dessous:



A noter parmi les difficultés rencontrées, que les formulaires de saisie sous Excel, étaient équipés d'un outil de validation qui ne fonctionnait pas lorsque le nombre de polluants saisis dépassait 28 (anomalie liée à Excel). Aussi, cet outil n'a pu être utilisé par les AASQA avant de renvoyer leurs données.

Cet outil aurait pu détecter les erreurs de saisies suivantes:

1. Insertion de signes "<" dans la colonne « total » pour indiquer une valeur représentant une limite de détection¹
2. Duplication de certains polluants sur une même ligne
3. Des noms de polluants ne respectant pas le format donné dans le formulaire de saisi. A cette occasion, une liste de noms de polluants de référence avec des synonymes possibles a été créée (54 noms ont été répertoriés).

Cette dernière étape de vérification a donc été effectuée a posteriori par examen minutieux des fichiers reçus. Ces éléments validés ont ensuite été mis en base fin décembre et sont accessibles sur le site web du LCSQA (http://www.lcsqa.org/activites/outilnum/modelisation/prive/outils_travaux.htm).

Suite à cette première étape de construction de la base de données, le renseignement des données de campagne effectuées en 2006 sera poursuivi en 2007.

BILAN DES INFORMATIONS DE LA BASE DE DONNEES

Le fichier Excel mis en ligne permet de rechercher des informations en utilisant les fonctions de filtrage et de triage. Il comporte les éléments d'informations suivant : AASQA en charge du prélèvement, le nom de la substance recherchée, le résultat de la recherche, la concentration totale puis sa répartition entre phase gazeuse et particulaire si disponibles, la durée et le débit du prélèvement, le type de tête de prélèvement, la période de l'année, l'année, la date de début de prélèvement, les informations précisant la localisation et le type de site.

Les AASQA identifiées dans la base sont au nombre de 9 (Air COM, Air Normand, Atmo Champagne - Ardennes, Atmo Poitou-Charentes, Air Pays de Loire, AIRAQ, Atmo Nord/Pas-de-Calais, ORAMIP, Lig'Air).

Les données enregistrées font ressortir l'évolution du nombre d'AASQA ayant effectué des campagnes de mesures depuis 2001.

Année	Lig'air	Oramip	Atmo CA	Air PL	Atmo PC	Atmo NPDC	AirAQ	Air COM	Air Normand
2001	X								
2002	X	X	X	X	X				
2003	X	X	X		X	X	X	X	
2004	X	X	X	X	X	X	X	X	X
2005	X	X	X		X				

¹ Dans ce cas, il était attendu la valeur "<LD" dans la colonne Détection et la valeur numérique de la Limite de Détection dans la colonne Total

Les désignations rencontrées concernant la typologie des campagnes sont : proximité vignes, proximité silos, proximité maraîchages, périurbain, urbain, rural, urbain peu influencé, zone viticole, zone agricole. Ces campagnes ont concerné 24 départements et ont été pour moitié effectuées en zone rurale. Les mesures en sites de proximité sont très peu nombreuses (moins de 1 % des données).

L'examen de la base permet de dénombrer près de 170 substances actives (métabolites inclus) qui ont été recherchées, constituant un total de près de 90000 données de mesures issues de prélèvements effectués à 33 % avec le Partisol et à 60 % avec des têtes TSP.

Un examen plus complet du contenu de la base sera effectué en 2007.

3. ACTION SPH'AIR

L'outil de hiérarchisation Sph'Air a été mis au point en 2005 à l'INERIS, en dehors du cadre du LCSQA*. Dédié au compartiment atmosphérique de l'environnement il permet de classer les substances actives des produits phytosanitaires utilisés pour une région donnée : ce classement ordonne les substances de celle dont la présence dans l'air est la plus préoccupante à celle dont la présence est moins problématique. Pour ce faire, l'outil Sph'Air se base sur les propriétés physico-chimiques des substances actives, leurs cibles et modes de mise en œuvre, leur toxicité et les quantités utilisées dans la région considérée. Cet outil est donc particulièrement utile lors de l'organisation de campagnes de mesures dans l'air.

L'AASQA Air Languedoc Roussillon et des services déconcentrés des ministères en charge de l'agriculture et de la santé (DRAF-SRPV et DRASS) ont souhaité que l'outil Sph'air soit appliqué à la région Languedoc – Roussillon. Il s'agissait alors de choisir les substances à suivre pour une campagne expérimentale qui devait débuter au premier trimestre 2006. Préalablement à cette demande, l'AASQA et les services de la DRASS et de la DRAF avaient établi une liste préliminaire de substances sélectionnées parmi les 78 molécules pour lesquelles le laboratoire d'analyse sous-traitant choisi était métrologiquement compétent .

Une liste « Sph'Air » a donc été préparée pour la région Languedoc - Roussillon (les données d'usage ayant été fournies par la DRAF-SRPV). Les résultats de cette hiérarchisation ont été discutés par le comité de pilotage de l'étude Sph'Air au cours d'une réunion tenue le 13 janvier 2006. Par la suite, la liste issue de l'étude a été transmise à Air Languedoc Roussillon (le 16 janvier 2006) accompagnée d'une note expliquant les informations contenues et les limites de la méthode. Certaines idées fortes étaient particulièrement mises en relief :

- Deux parties de l'arbre de hiérarchisation sont pertinentes : la tête et la queue. La tête contient les substances à suivre en priorité, la queue celles qui sont les moins problématiques pour le compartiment aérien.

* Rapport INERIS n° DRC - 05 - 45936 - 95 - AGo. « Détermination des pesticides à surveiller dans le compartiment aérien : approche par hiérarchisation », disponible sur ineris.fr

- Les données d'usage utilisées fournies dataient de plusieurs années (1998). Une analyse de sensibilité a donc été réalisée pour 3 substances dont les quantités étaient susceptibles d'avoir augmenté. Néanmoins, cette approche n'a pas suggéré de changement de classement significatif pour les trois substances testées.
- La méthode Sph'Air est mal adaptée aux substances actives se présentant sous la forme chimique de sels et/ou d'acides.

Ayant pris connaissance de cette liste, les personnes en charge de la campagne de mesure ont décidé de mesurer 3 substances supplémentaires. L'outil Sph'Air suggérait de suivre 16 autres substances, en plus de celles initialement proposées par le laboratoire de mesures, mais elles n'ont pas été retenues car elles nécessitaient de mettre en œuvre des systèmes de prélèvements différents de ceux qui étaient prévus.

Le LCSQA/INERIS n'a pas pris part à la réalisation de cette campagne dont la responsabilité relève d'Air Languedoc-Roussillon.

PARTIE 2

4. VALIDATION METHODOLOGIQUE

EXTENSION DE LA LISTE DES SUBSTANCES TESTEES

Les précédents travaux méthodologiques de validation avaient été effectués sur la base d'une liste d'une trentaine de molécules établies en 2001 parmi les 200 produits les plus utilisés et les plus toxiques en France sur avis d'experts au regard de divers critères tels que le type de pesticide, la volatilité, le tonnage utilisé, la toxicité,... Celle-ci constituait une première réflexion sur les données nationales. A cette époque les AASQA actives dans le domaine de la mesure des pesticides dans l'air ambiant étaient peu nombreuses. Depuis la situation a fortement évolué, la liste des AASQA rejoignant le cercle des métrologues des substances phytosanitaires a augmenté d'année en année, et avec elle le nombre de molécules recherchées.

Il était donc nécessaire de faire évoluer la liste de molécules qui est reprise dans l'annexe du projet de norme X PX 43058 en la complétant des molécules les plus fréquemment recherchées par les AASQA. Pour ce faire les listes des molécules des AASQA ORAMIP, Atmo Champagne - Ardennes, Atmo Poitou-Charentes, Lig'air, Atmo Nord/Pas-de-Calais, Air Breizh, AIRAQ, AIR'COM et Air Pays de Loire ont été compilées afin de faire ressortir une liste de substances classées par fréquence de recherche décroissante. Les substances faisant partie de la liste précédente ont été écartées. A l'issue de cette compilation, une vingtaine de substances semi-volatiles a été retenue. Ces dernières sont présentées dans le tableau ci-dessous avec leur constante de Henry et leur rendement d'extraction moyen. On rappellera que la constante de Henry permet de caractériser la volatilité d'une substance, le seuil de 10^{-5} étant considéré comme la frontière entre les composés volatils ($C_{ste} > 10^{-5}$) ou non.

MOLECULES	Cste de Henry	Taux de récupération moyen
ACETOCHLORE **	$4.2 \cdot 10^{-3}$	88
ACLONIFEN	$3.0 \cdot 10^{-3}$	124
AZOXYSTROBINE	$7.3 \cdot 10^{-9}$	83
BROMOXYNIL OCTANOATE	NR	76
CARBOFURAN	$2.5 \cdot 10^{-5}$	84
CHLORPYRIPHOS METHYL	0.235	82
CYPROCONAZOLE	$7.3 \cdot 10^{-5}$	77
CYPRODINIL	$7.0 \cdot 10^{-3}$	87
DICLOFOP METHYL	0.15	99
DIMETHENAMIDE	$8.6 \cdot 10^{-3}$	78
FENPROPIDINE	$8.2 \cdot 10^{-2}$	61
FLUZILAZOLE	$2.7 \cdot 10^{-9}$	79

HEXACONAZOLE	3.2 10 ⁻⁴	97
LAMBDA CYHALOTHRINE	2 10 ⁻²	93
METAZACLORE	5.7 10 ⁻⁵	86
PARATHION ETHYL	NR	90
PENDIMETHALINE	2.72	97
PHOSALONE	8 10 ⁻⁴	101
PHOSMET **	1 10 ⁻³	89
SIMAZINE	NR	79
TEBUTAME	NR	76
TOLYLFLUANIDE **	7.7 10 ⁻²	100
VINCHLOZOLINE	NR	76

DESCRIPTION DES ESSAIS

Les essais de migration et perçage de support de piégeage ont été réalisés sur les préleveurs Digitel (haut débit) et Partisol (bas débits) préconisés dans la norme X PX 43058. Les préleveurs ont été positionnés en sortie d'un générateur d'air de zéro comportant une pompe à haut débit d'air (environ 100 m³/h), aspirant l'air extérieur, reliée à un « épurateur » de grande capacité constitué d'une couronne circulaire de charbon actif et d'une série de filtres en son centre. Le flux d'air est contraint de traverser la couronne de charbon dans un mouvement circulaire ascendant puis est filtré de ses particules de carbone avant de rejoindre la zone d'aspiration des préleveurs. L'appareillage fonctionne en continu. La température de l'air purifié qui alimente les préleveurs a été enregistrée afin de déterminer la température moyenne pendant la durée de l'essai.

Les filtres ont été dopés à l'aide de seringues micrométriques et de solutions concentrées de pesticides afin d'obtenir des concentrations ambiantes équivalentes à 1 ng/m³ et 10 ng/m³. Les solutions ont été déposées sur les filtres en plusieurs points répartis sur l'ensemble de la surface. Les filtres dopés ont été ensuite immédiatement placés dans les préleveurs ainsi que les mousses appropriées. Le prélèvement a ensuite été réalisé sous air purifié aux débit et temps de prélèvement définis.

Chaque essai a été triplé afin de bénéficier d'un aperçu de la répétabilité globale (dopage + migration/perçage + extraction/analyse) et du comportement moyen des substances considérées.

Ces essais ont été également effectués sous air ambiant afin d'identifier d'éventuelles modifications de comportement des substances liées notamment à la présence des interférents atmosphériques.

Les échantillons (filtre + mousse) ont ensuite été emballés séparément sous film aluminium calciné et sachet plastique puis stockés à température $< -18\text{ °C}$ en attendant leur expédition groupée au laboratoire IANESCO-Chimie sous emballage réfrigéré (température inférieure à 4 °C). Ce sous-traitant des analyses a également maintenu ces échantillons à température inférieure à -18 °C dans l'attente de la mise en œuvre du traitement extraction/concentration/analyse. L'extraction a été réalisé pendant 8 heures au soxhlet à l'aide d'un mélange hexane / éther diéthylique (95/5).

Les extraits ont été ensuite analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (technologie « ion trap ») afin de déterminer la quantité résiduelle présente pour chaque substance. Le rapport entre la quantité résiduelle et la quantité initiale détermine le rendement de piégeage. La méthode de prélèvement est considérée validée pour une substance donnée lorsque son rendement de piégeage est compris entre 60 et 120 %.

RESULTATS DES ESSAIS

Les résultats des essais sont présentés sur les graphiques ci-dessous substance par substance pour les 2 niveaux de concentration retenus (1 et 10 ng/m^3).

Les essais sur Digital ont été effectués aux débits de 30 et $15\text{ m}^3/\text{h}$ pour des durées respectives de 24 et 48 heures, ce qui correspond à un volume d'air équivalent mais une vitesse d'air variant d'un facteur 2.

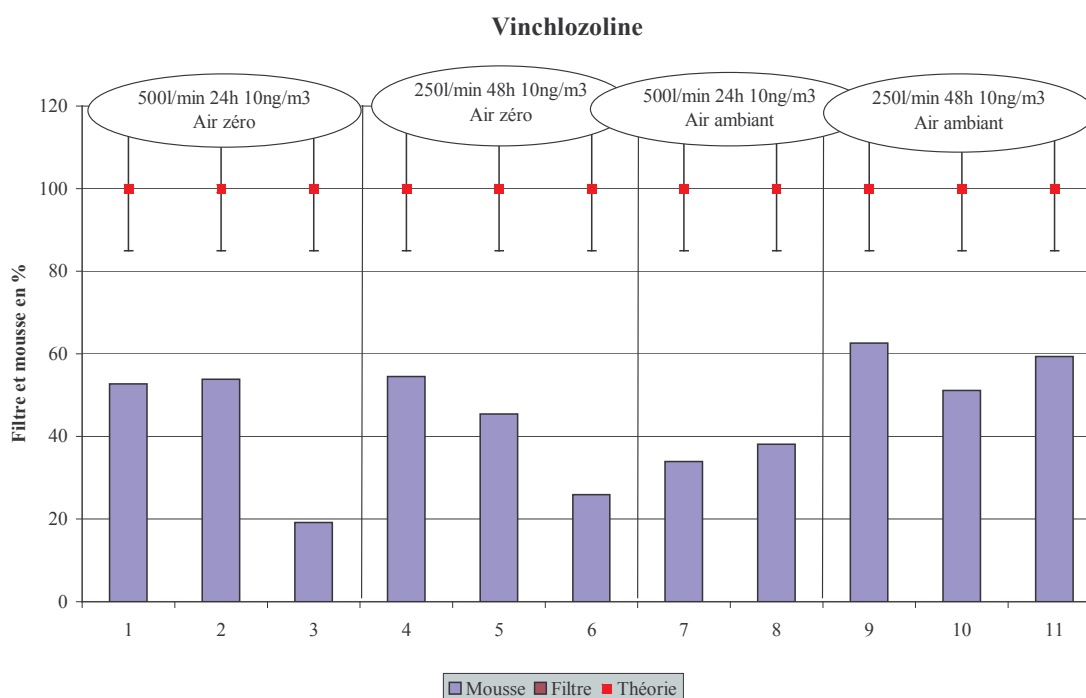
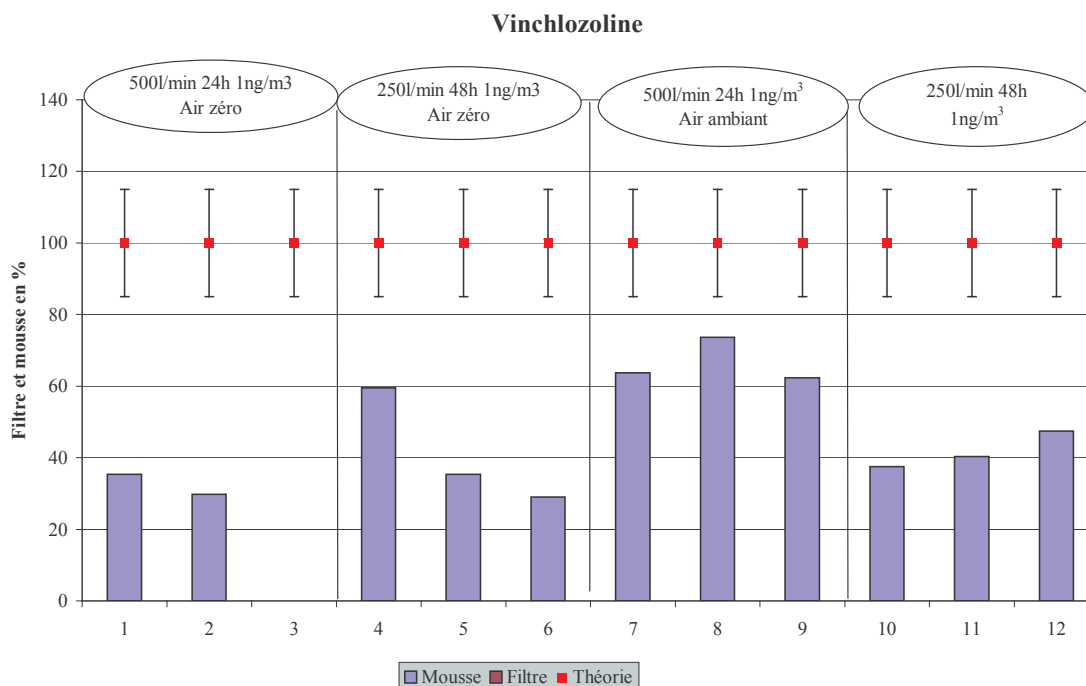
Les essais sur Partisol ont été menés pour une durée de 7 jours à $1\text{ m}^3/\text{h}$.

4.1.1 HAUT DEBIT

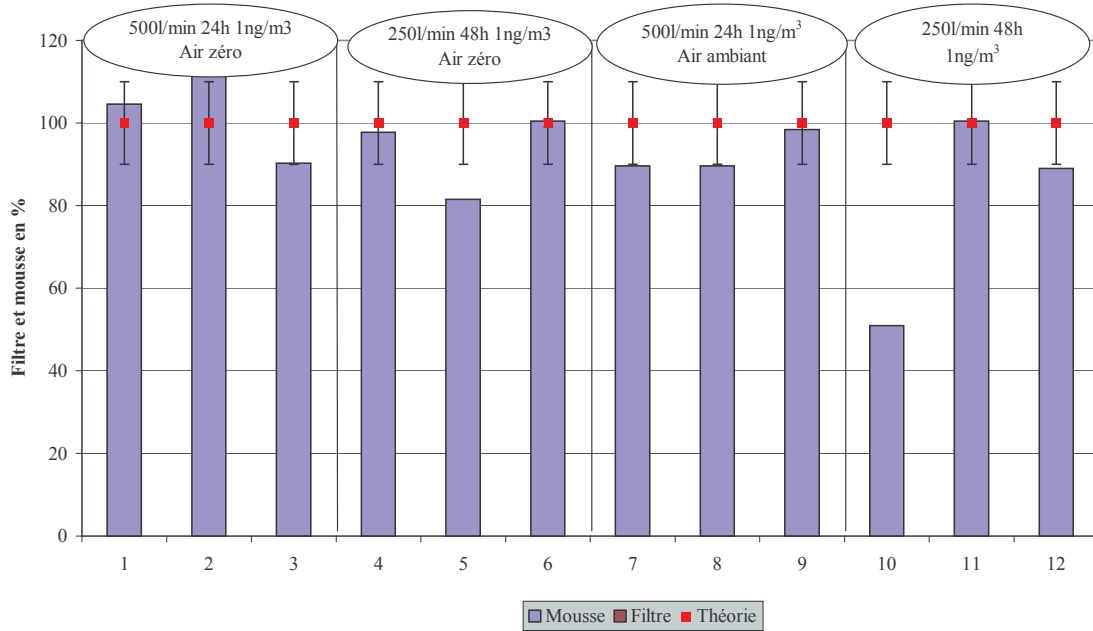
- **Vinchlozoline** : on note que la substance migre totalement du filtre vers la mousse quelles que soient les conditions d'essais. La constante de Henry n'étant pas renseignée, on peut considérer au regard de ce résultat que la substance est assez volatile. **Les résultats obtenus pour chaque essai en terme de taux de récupération sont assez répétables et majoritairement inférieurs aux 60 % requis par la norme AFNOR 43058.** Le passage de 1 ng/m^3 à 10 ng/m^3 ne conduit pas à l'amélioration du taux de récupération. On note une légère tendance à l'amélioration du rendement pour les essais sous air ambiant.
- **Tolyfluanide** : on note que la substance migre totalement du filtre vers la mousse quelles que soient les conditions d'essais, ce qui confirme la valeur de la constante de Henry qui traduit que la substance présente un comportement assez volatil. **Les résultats obtenus pour chaque essai en terme de taux de récupération sont très répétables et majoritairement supérieurs aux 60 % requis par la norme AFNOR 43058.** Les taux de récupération sont proches des 100% à faible concentration alors qu'ils sont de l'ordre de 70% à plus forte concentration, ce qui conduit à supposer le perçage du support de piégeage.
- **Tébutame** : on note que la substance migre en quasi-totalité du filtre et de la mousse quelles que soient les conditions d'essais. La constante de Henry n'étant pas renseignée, on peut considérer au regard de ce résultat que la substance est très volatile. **Les résultats obtenus pour l'ensemble des essais conduisent à des taux de récupération très faibles.** On note l'amélioration du taux de

récupération à faible concentration sans pour autant atteindre le niveau requis par la norme AFNOR 43058.

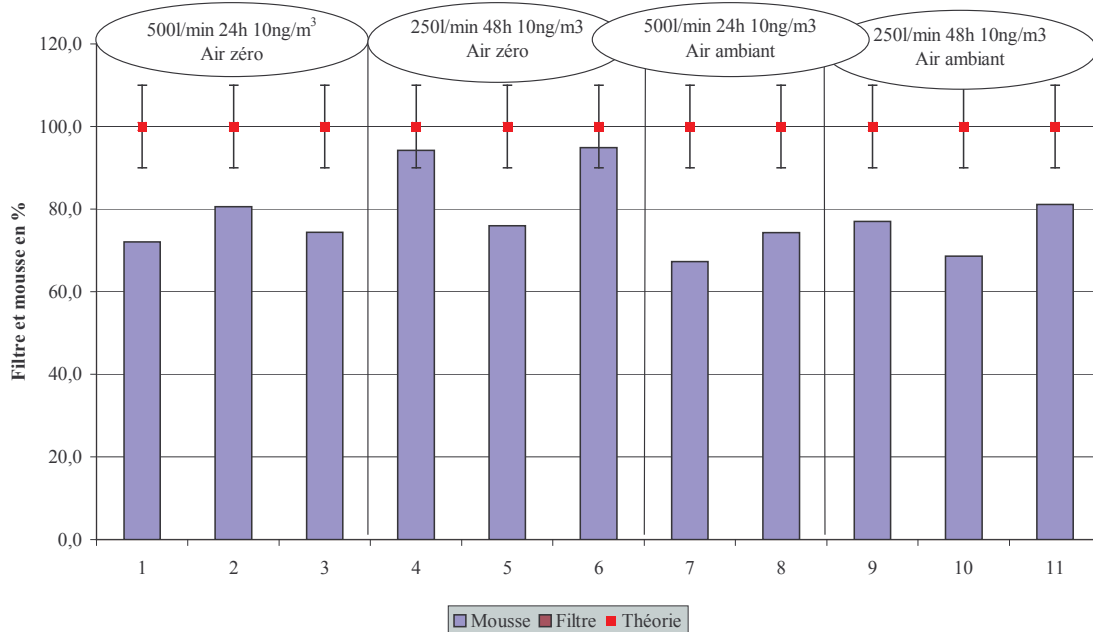
- **Simazine** : on note un comportement différent suivant la concentration de dopage. A faible concentration, la substance est majoritairement récupérée sur le filtre, alors qu'à concentration plus élevée elle l'est plutôt sur la mousse, ce qui semble indiquer la capacité du filtre à capter une quantité limitée de cette substance. La constante de Henry n'étant pas renseignée, on peut considérer au regard de ce résultat que la substance est plutôt volatile. **Les taux de récupération sont de l'ordre de 80% en moyenne sur l'ensemble des essais.**



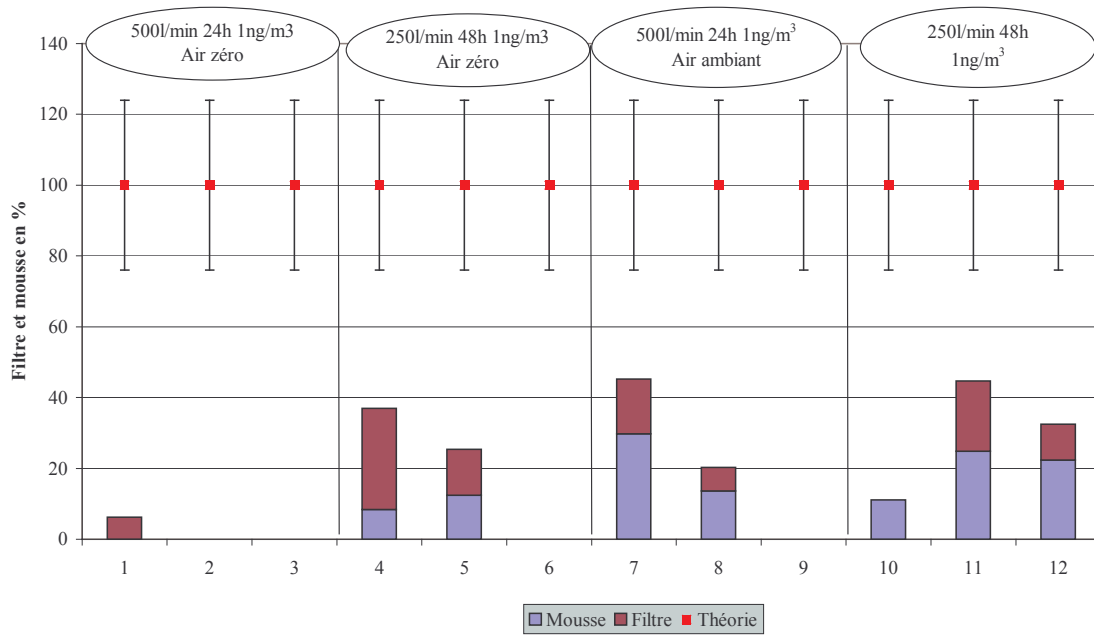
Tolyfluamide



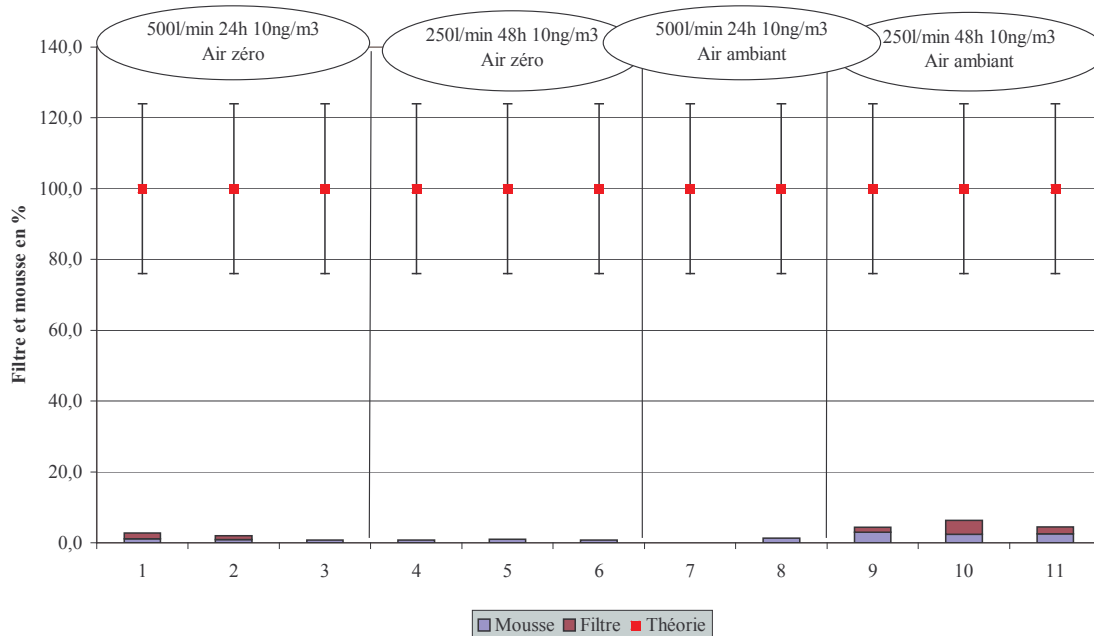
Tolyfluamide



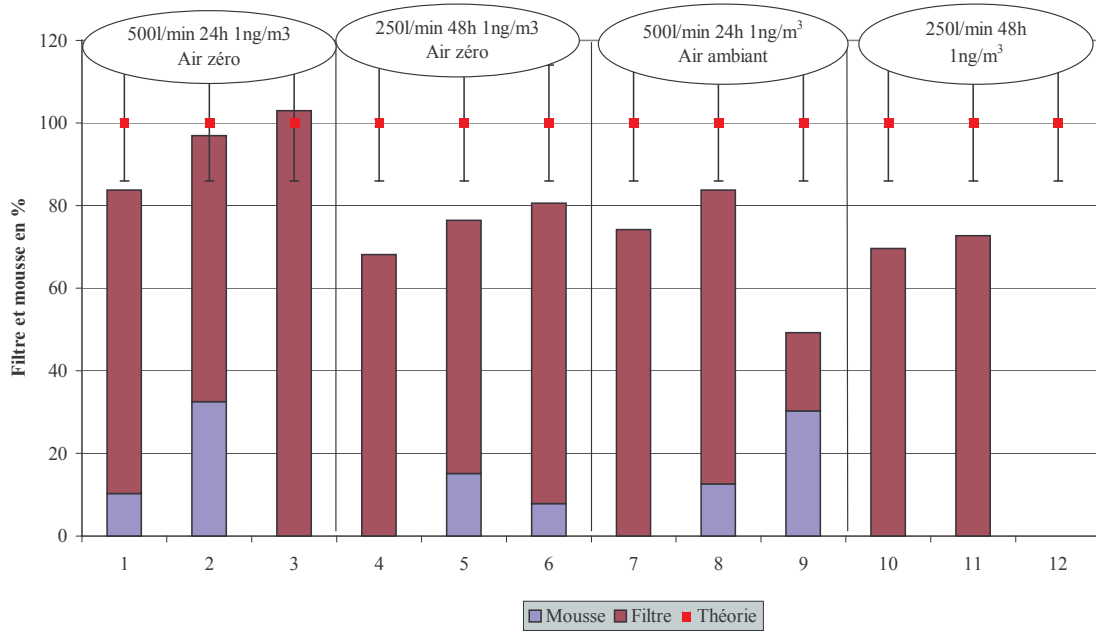
Tébutame



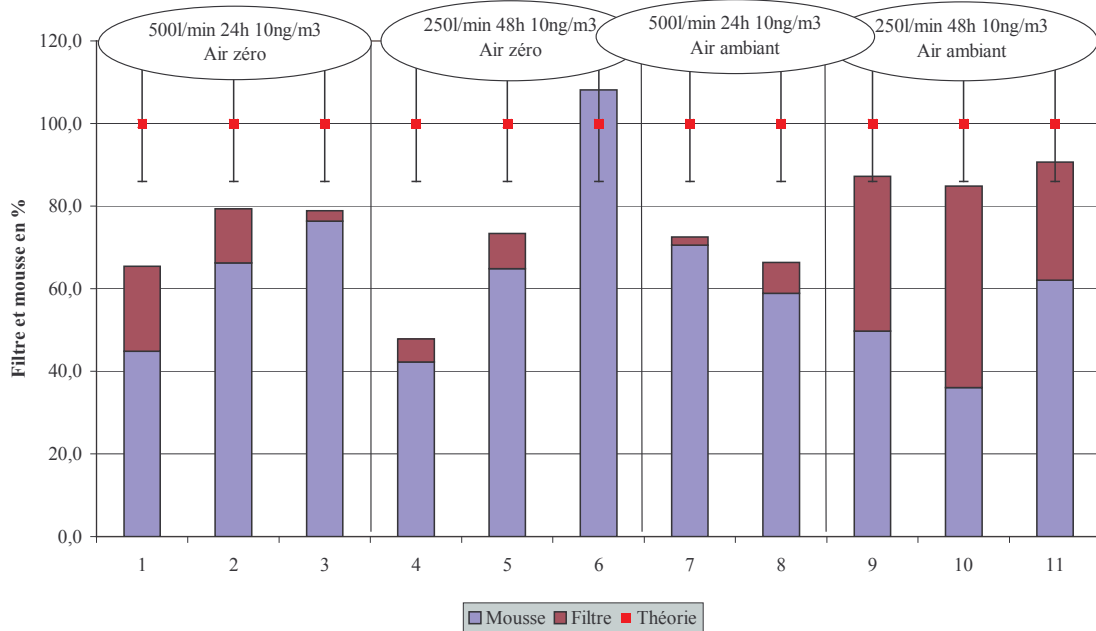
Tebutame



Simazine

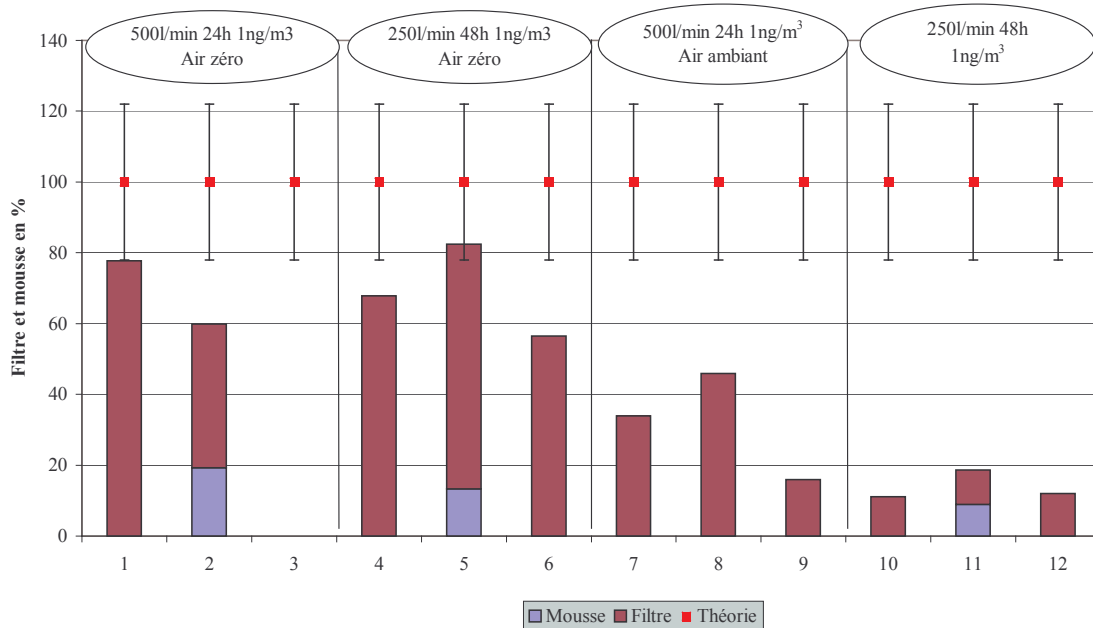


Simazine

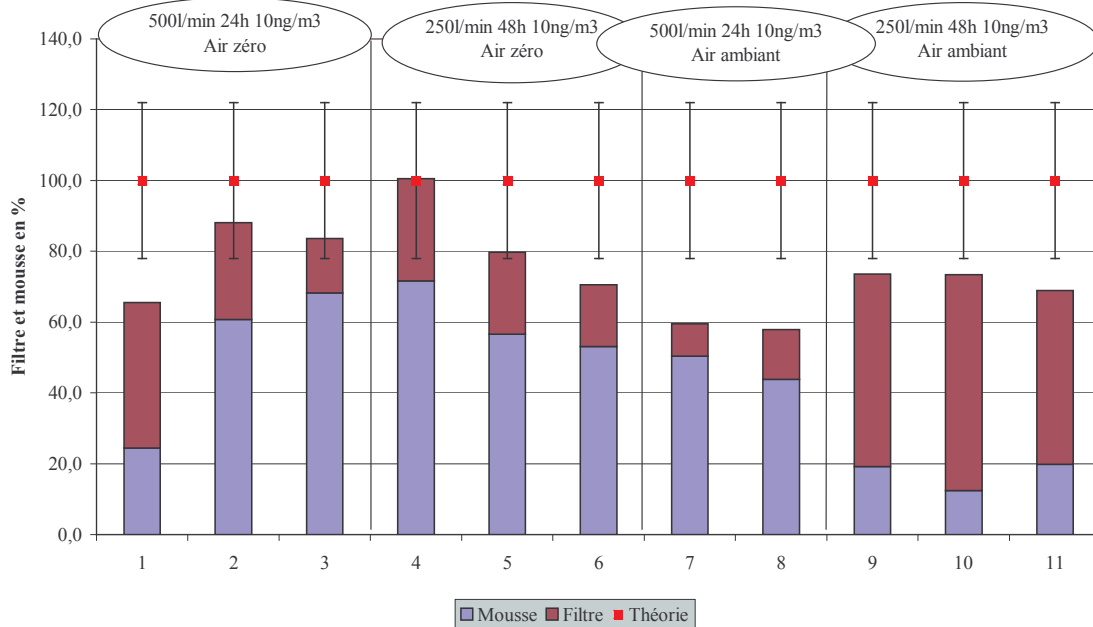


- **Phosmet** : La substance est plutôt volatile selon sa constante de Henry. On note un comportement différent suivant la concentration de dopage. A faible concentration, la substance est majoritairement présente sur le filtre, alors qu'à concentration plus élevée elle l'est plutôt sur la mousse. Ceci semble indiquer la capacité du filtre à capter une quantité limitée de cette substance. Cette quantité est, en présence d'air ambiant, plus ou moins éluee ou remplacée par une autre molécule en fonction de la durée du prélèvement. Les taux de récupération sont nettement moins satisfaisants à faible concentration sous air ambiant. A plus forte concentration, on constate la migration de la substance du filtre vers la mousse et une influence de l'air ambiant moins sensible. On note cependant une inversion de ces résultats lors d'un prélèvement de 48h sans modification du taux de récupération global. **Les taux de récupération sont de l'ordre de 70% en moyenne pour une quantité de dopage de 10 ng/m³.**
- **Phosalone** : La constante de Henry de la substance est du même ordre de grandeur que celle du phosmet. Le comportement de cette substance se rapproche fortement de celui du phosmet avec en particulier une accentuation de certaines observations dont notamment la forte diminution de la quantité récupérée à faible niveau de dopage sous air ambiant. **Les taux de récupération sont de l'ordre de 60% en moyenne pour une quantité de dopage équivalente à 10 ng/m³.**
- **Pendiméthaline** : cette substance est uniquement présente sur la mousse. On note que son coefficient de Henry est parmi ceux des composés les plus volatils. **Les résultats sont assez dispersés dans l'ensemble et atteignent en moyenne le critère minimal des 60% de taux de récupération dans le cas des essais effectués sous air ambiant.**
- **Parathion ethyl** : on note que la substance est uniquement présente sur la mousse. Sa constante de Henry n'est pas renseignée mais son comportement est similaire à un composé volatil. Il semble que la substance soit déplacée de la mousse lorsqu'elle est balayée par de l'air ambiant ce qui conduit à des résultats légèrement inférieurs dans ce cas. En effet, **les taux de récupération n'atteignent pas les 60 % requis dans la norme 43058.**
- **Métazachlore** : cette substance présente un comportement différent suivant la concentration de dopage quelles que soient les conditions du balayage d'air. A faible concentration, la substance est majoritairement récupérée sur le filtre, alors qu'à concentration plus élevée elle l'est plutôt sur la mousse, ce qui semble indiquer la capacité du filtre à capter une quantité limitée de cette substance. Au-delà, la mousse joue pleinement son rôle de piège. **Au global les taux de récupération sont homogènes et se rapprochent des 80% en moyenne sur l'ensemble des essais.** La constante de Henry annoncée permet de classer cette substance parmi les semi-volatiles.
- **Lambda cyhalothrine** : on note que la substance est quasi uniquement présente sur le filtre. La valeur de sa constante de Henry la classe parmi les substances volatiles pourtant les résultats observés traduisent un comportement plus proche des non-volatiles. **Les résultats sont légèrement supérieurs dans le cas d'une quantité dopée plus important, mais dépassent dans la plupart des cas les 60 % requis dans la norme 43058.**

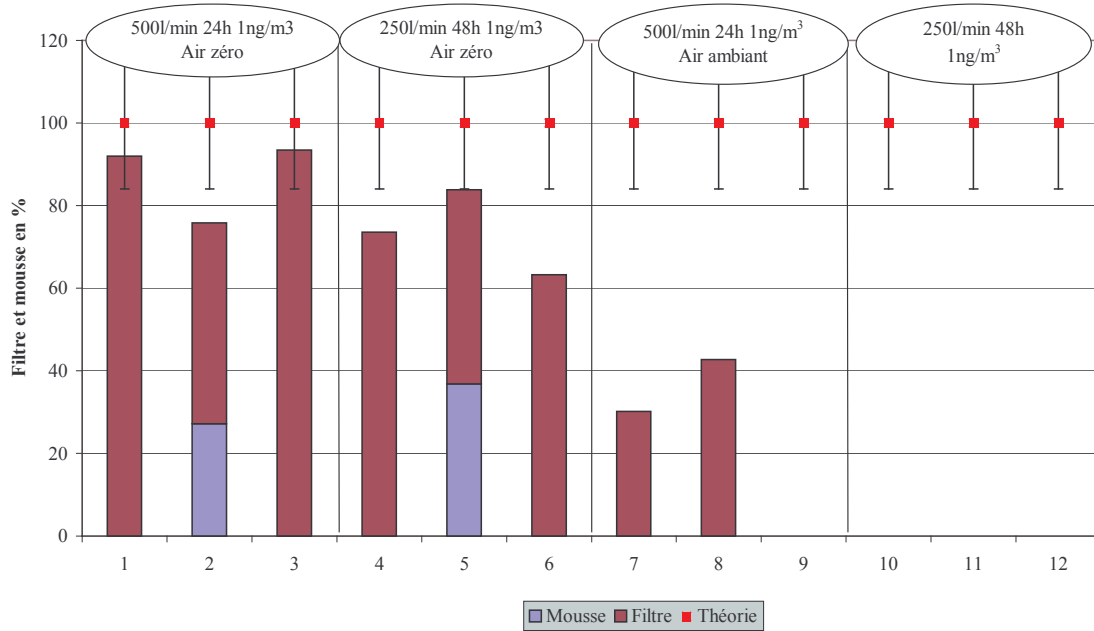
Phosmet



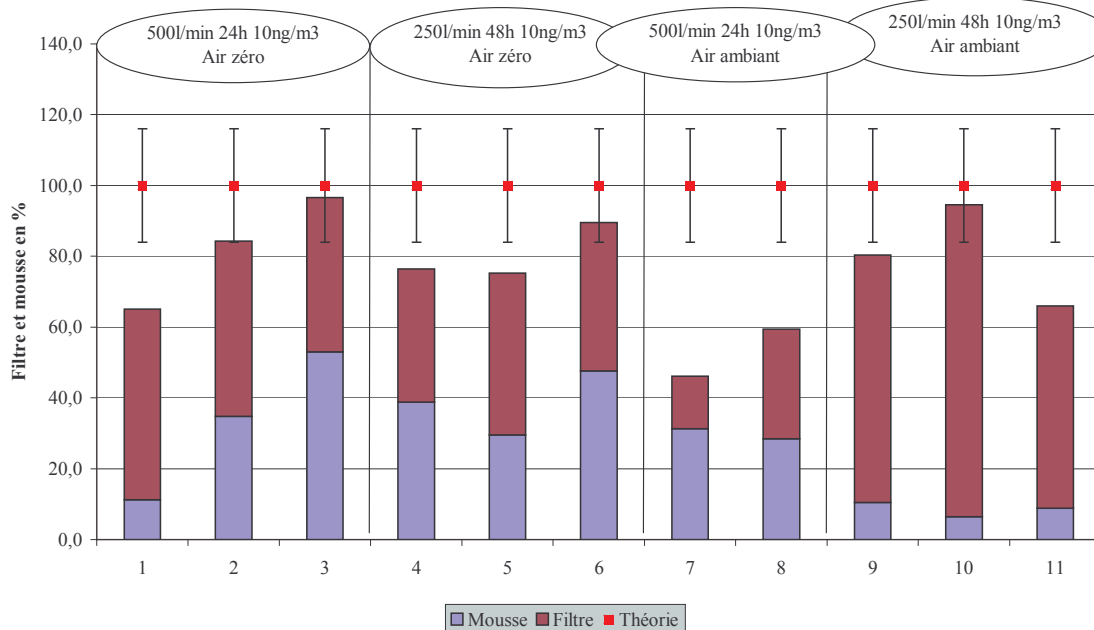
Phosmet



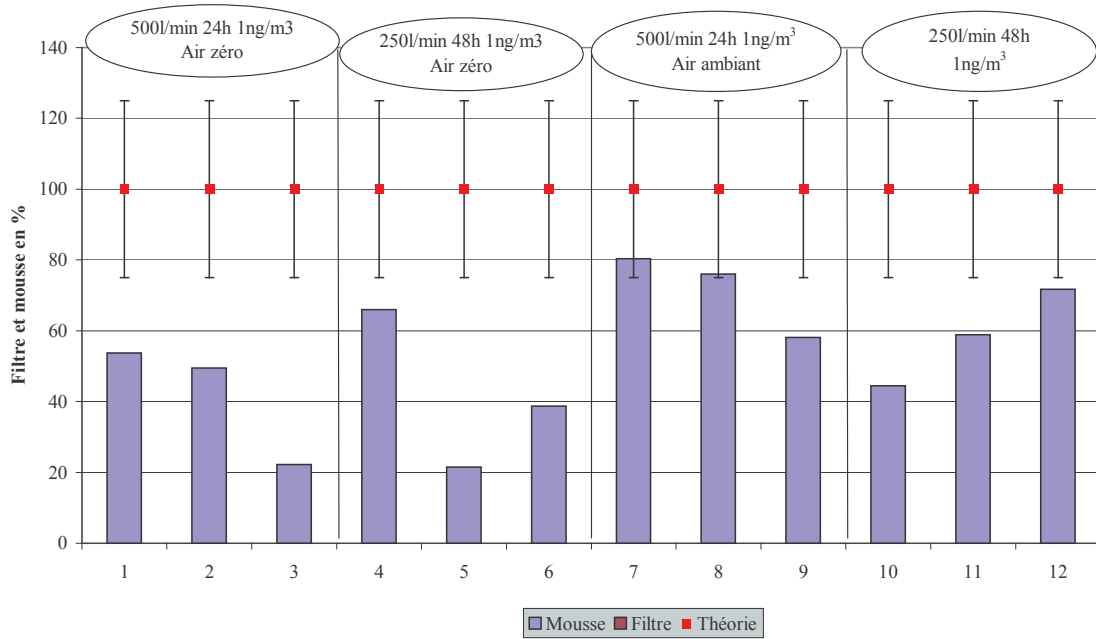
Phosalone



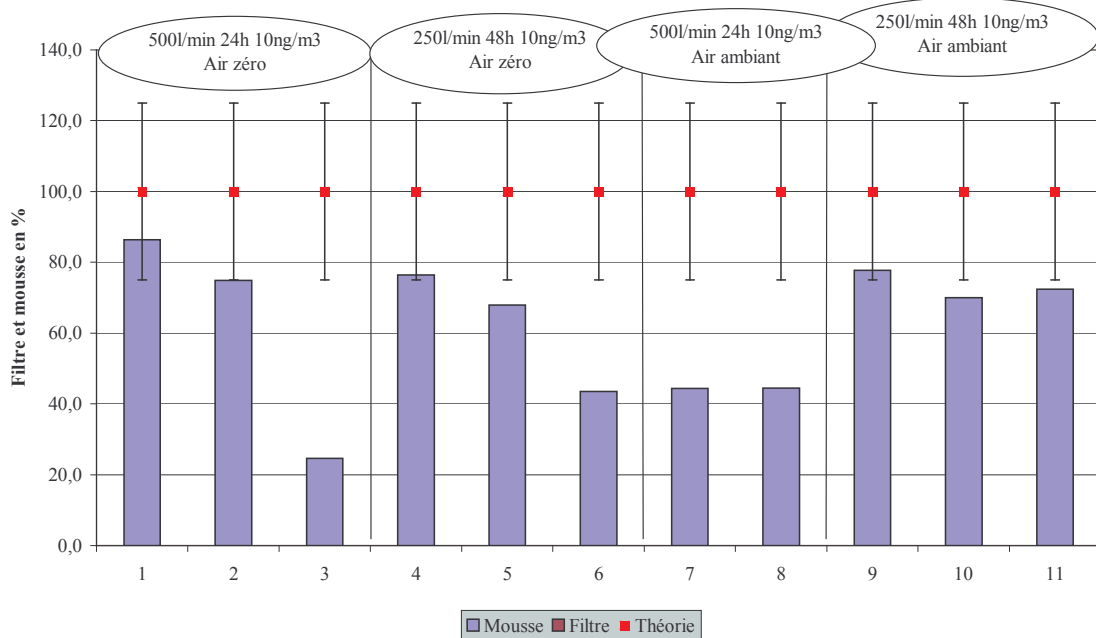
Phosalone

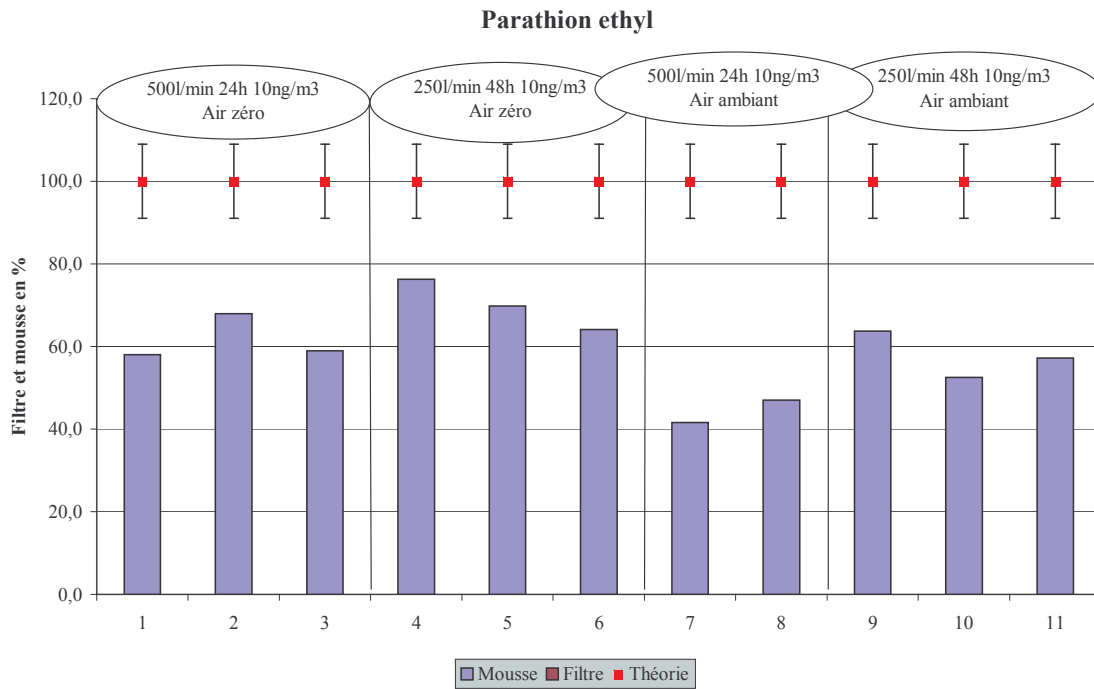
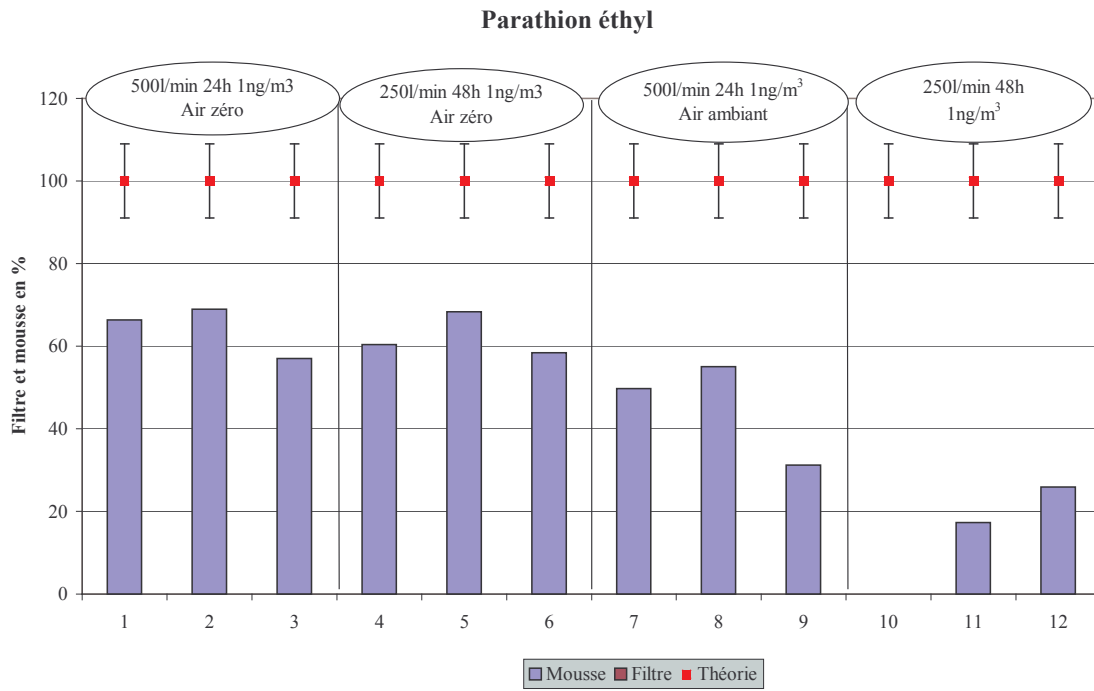


Pendiméthaline

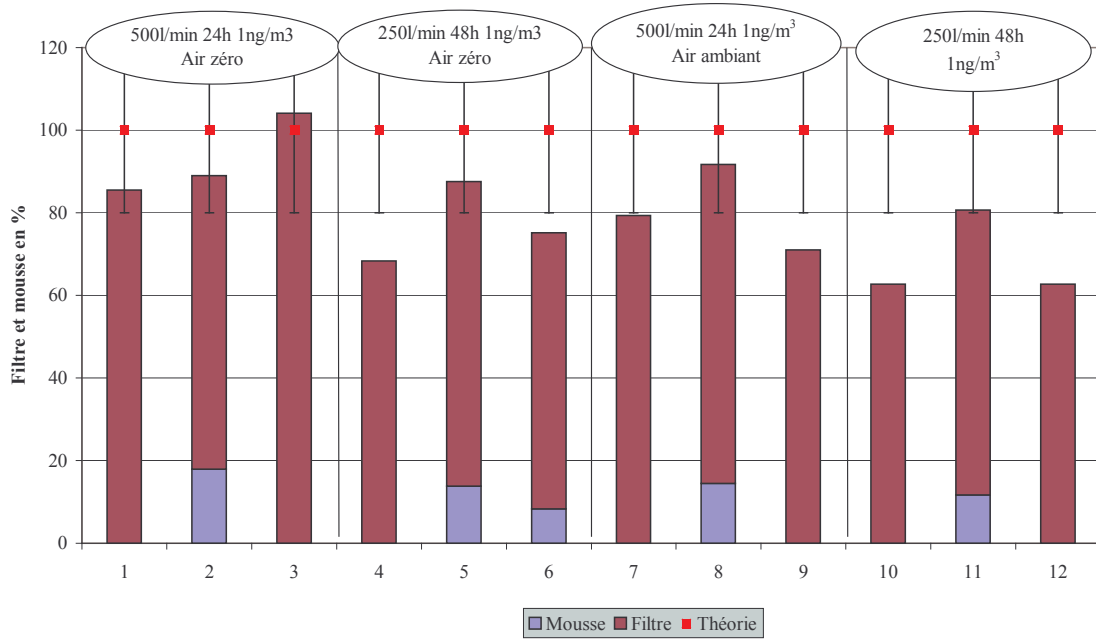


Pendiméthaline

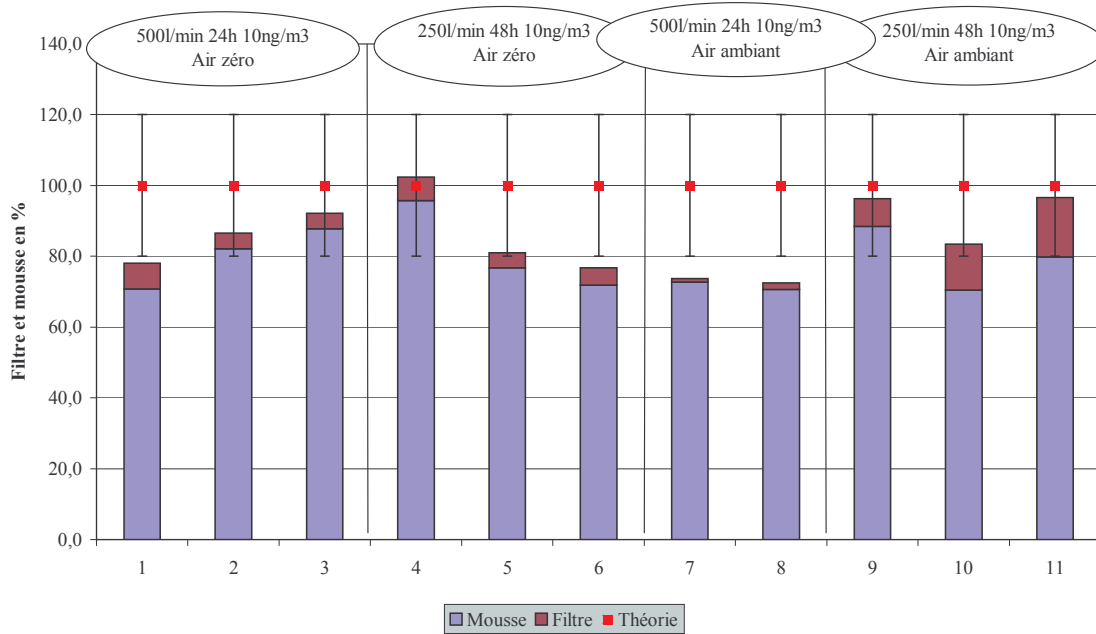


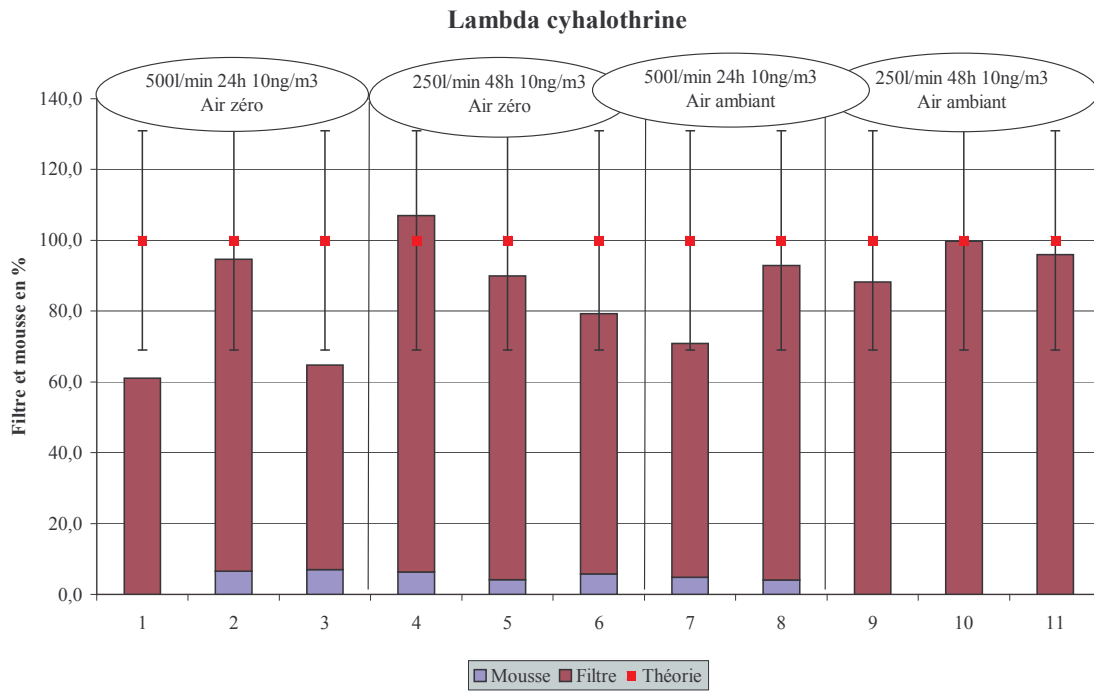
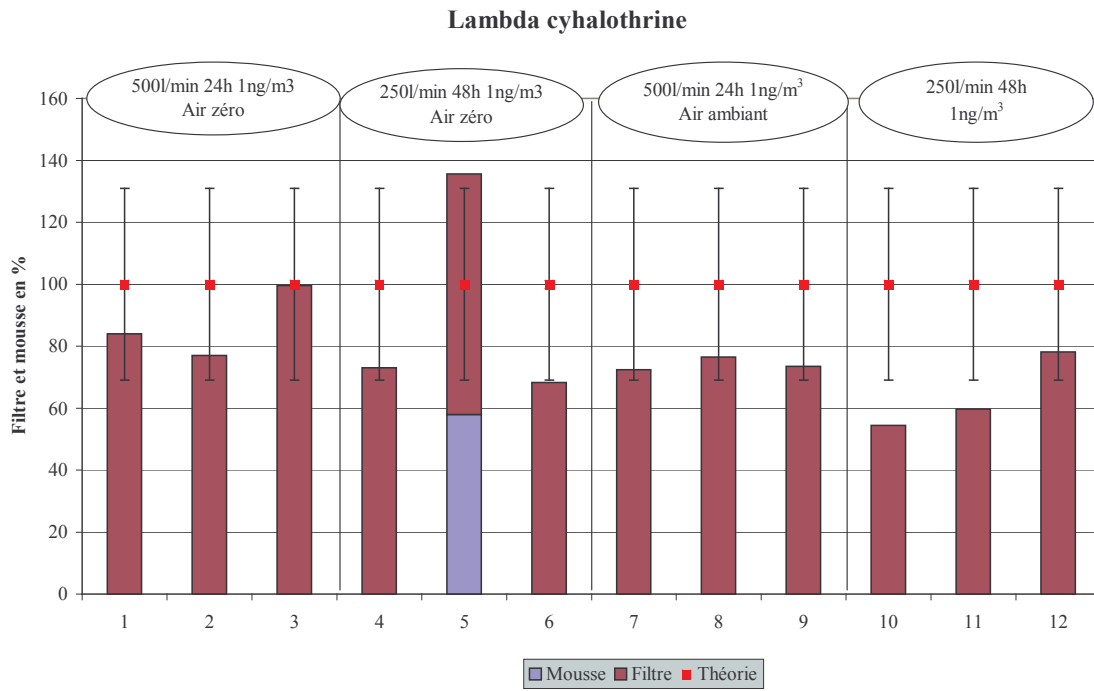


Métazaclore



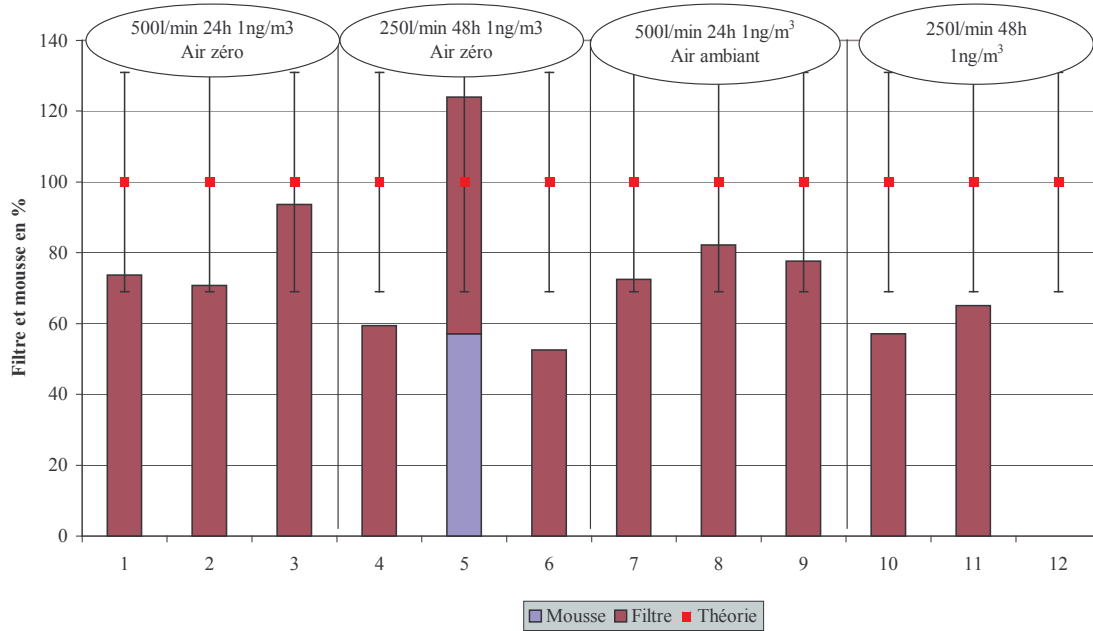
Metazaclore



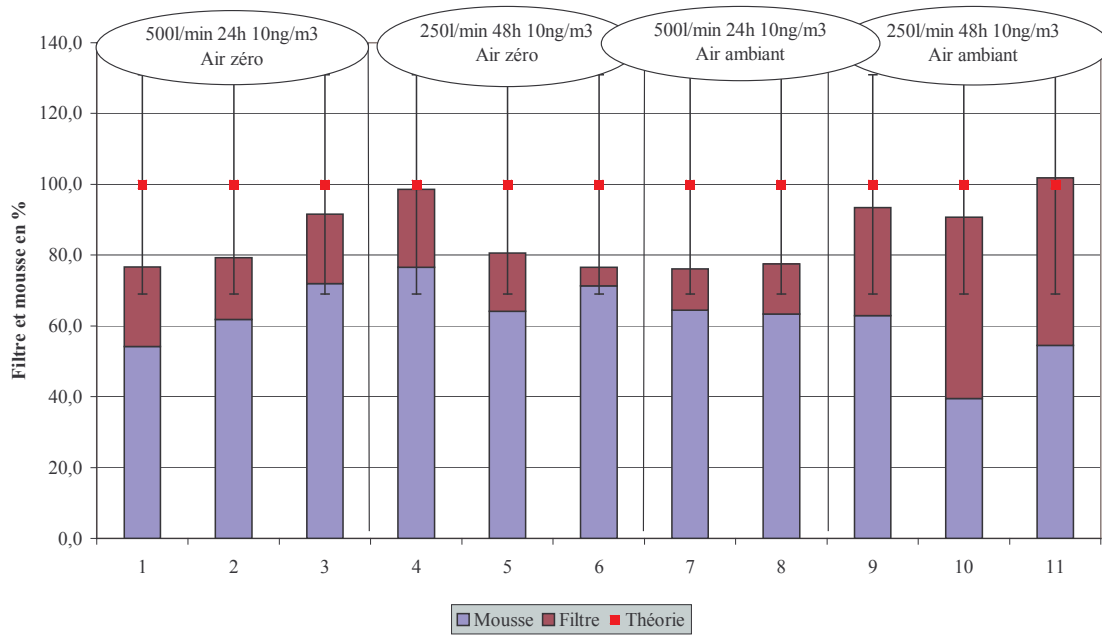


- **Hexaconazole** : cette substance présente un comportement différent suivant la concentration de dopage, quelles que soient les conditions du balayage d'air. A faible concentration, la substance est majoritairement récupérée sur le filtre, alors qu'à concentration plus élevée elle l'est plutôt sur la mousse, ce qui semble indiquer la capacité du filtre à en capter une quantité limitée. Au-delà, la mousse joue pleinement son rôle de piège. **Au global les taux de récupération sont homogènes et de l'ordre des 80% en moyenne sur l'ensemble des essais.** La constante de Henry annoncée permet de classer cette substance parmi les semi-volatiles.
- **Flusilazole** : comme d'autres substances, le flusilazole présente parfois quelques disparités dans les résultats de certains essais. Ce composé est majoritairement présent sur le filtre à faible concentration. A quantité de dopage plus élevée, la substance migre en faible proportion vers la mousse qui contribue ainsi à son piégeage, ce qui conduit à des taux de récupération légèrement supérieurs. **Globalement, les taux de récupération sont de 70-80%.**
- **Fenpropidine** : les taux de récupération sont particulièrement faibles à faible niveau de dopage. La substance est totalement éluee par le balayage d'air. A niveau plus élevé, on constate une nette augmentation du taux de récupération grâce à la quantité retenue par la mousse **sans toutefois atteindre les 60%** demandés par la norme 43058, et ce tout particulièrement en présence d'air ambiant.
- **Diméthénamide** : La constante de Henry annoncée permet de classer cette substance parmi les « plutôt volatiles ». A faible niveau de dopage, le piégeage de la substance s'effectue majoritairement sur le filtre. A niveau supérieur, seule la mousse semble efficace avec toutefois pour conséquence la diminution des taux de récupération correspondants, à l'exception du cas où la durée du balayage varie de 24 à 48 heures. **Les résultats obtenus sous balayage d'air ambiant conduisent à des taux de récupération légèrement inférieurs en moyenne aux 60% requis par la norme 43058.**
- **Diclofop méthyl** : A faible niveau de dopage, le piégeage de la substance s'effectue sur le filtre. A niveau plus élevé, la substance se répartit ensuite au sein de la mousse sur l'influence du balayage d'air. **Les taux de récupération sont globalement homogènes et se situent entre 80 et 100%.** On notera que la constante de Henry annoncée permet de classer cette substance parmi les volatiles.
- **Cyprodinil** : cette substance présente un comportement différent suivant la concentration de dopage quelles que soient les conditions du balayage d'air. A faible concentration, la substance est majoritairement récupérée sur le filtre, alors qu'à concentration plus élevée elle l'est plutôt sur la mousse, ce qui semble indiquer la capacité du filtre à en capter une quantité limitée. Au-delà, la mousse joue pleinement son rôle de piège. **Au global les taux de récupération sont homogènes et de l'ordre des 80% en moyenne sur l'ensemble des essais.** La constante de Henry annoncée permet de classer cette substance parmi les « plutôt volatiles ».

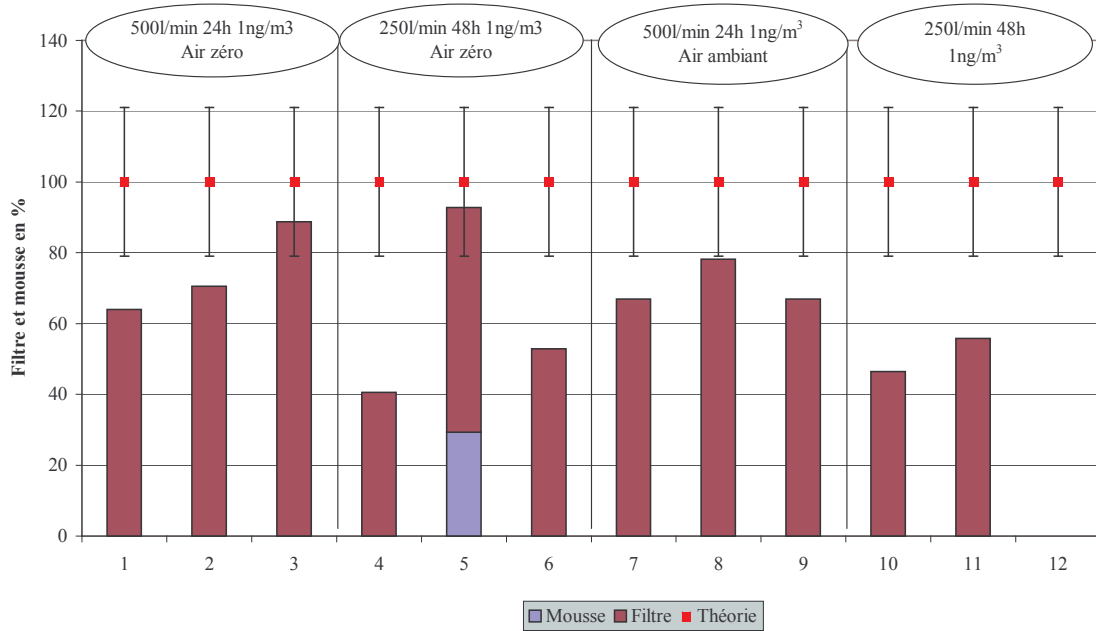
Hexaconazole



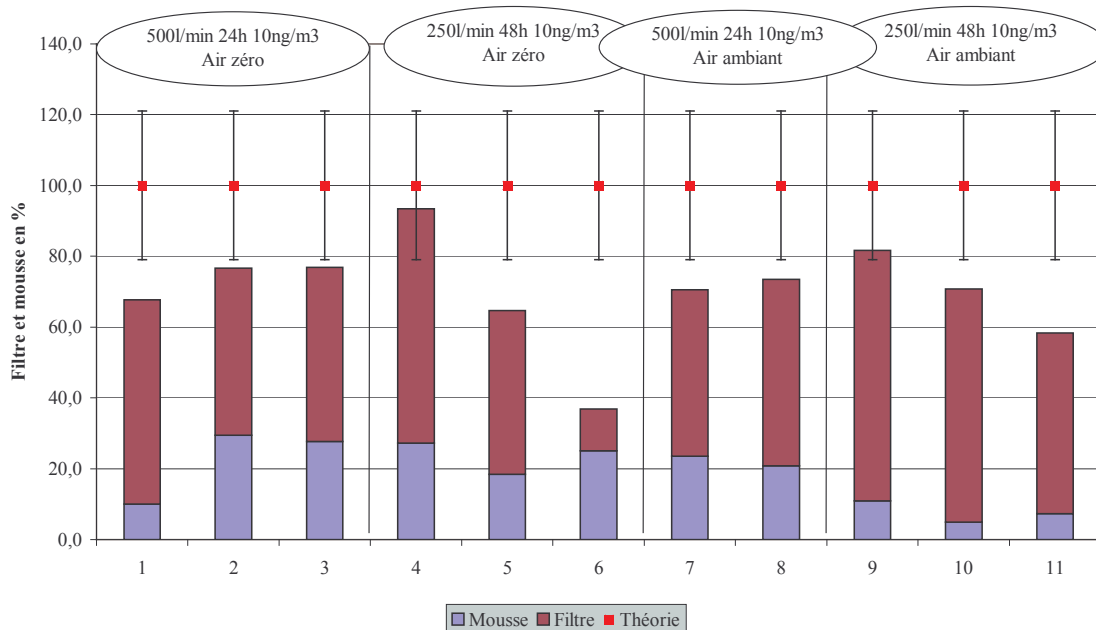
Hexaconazole



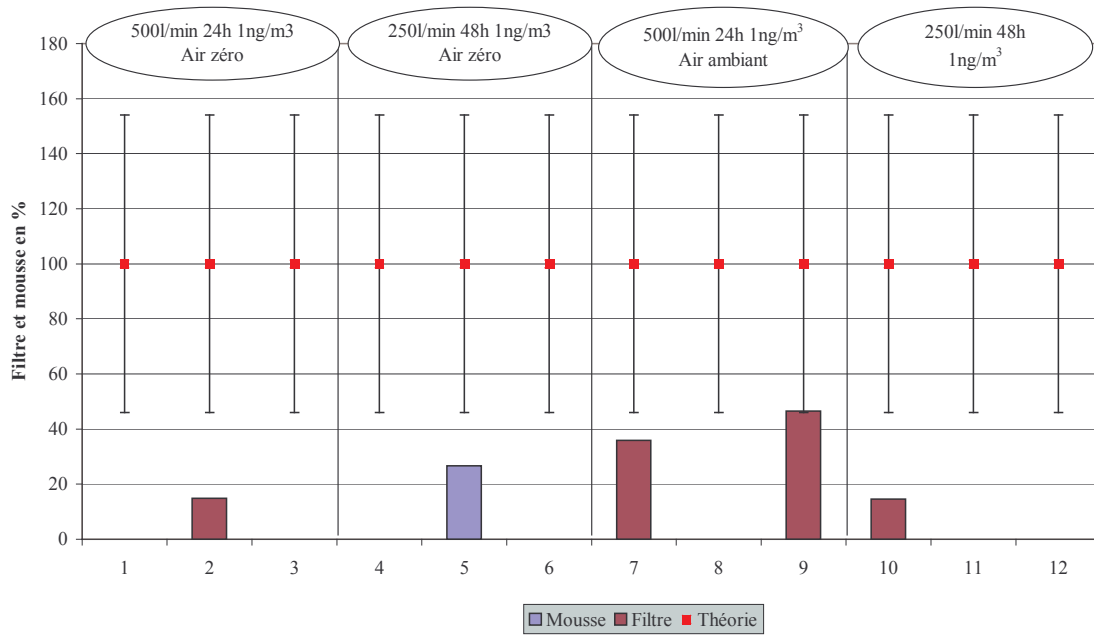
Fluzilazole



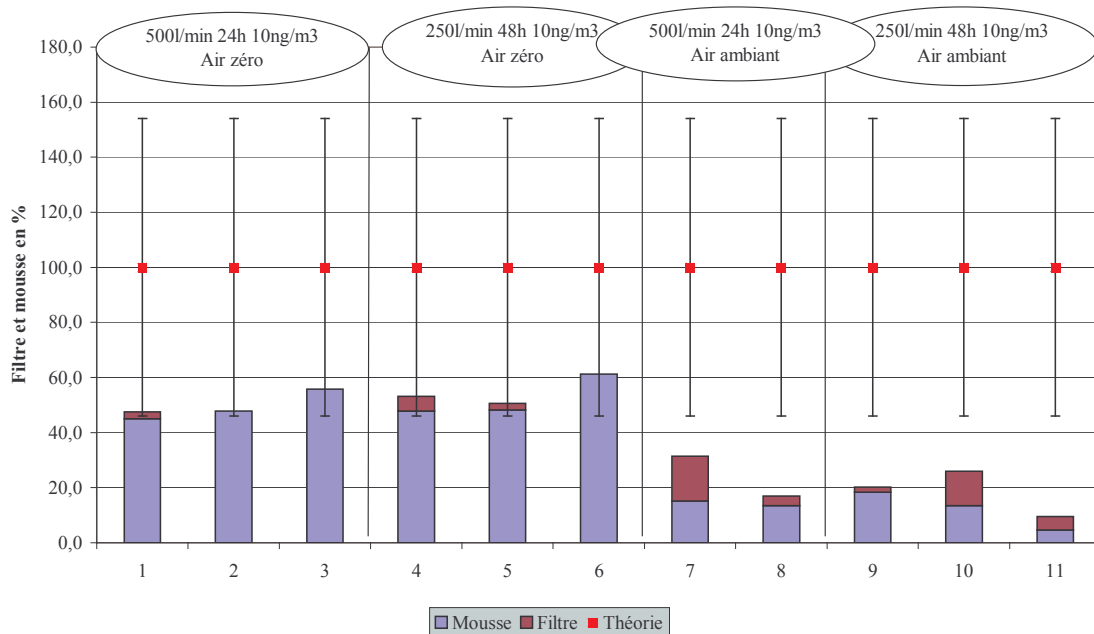
Fluzilazole



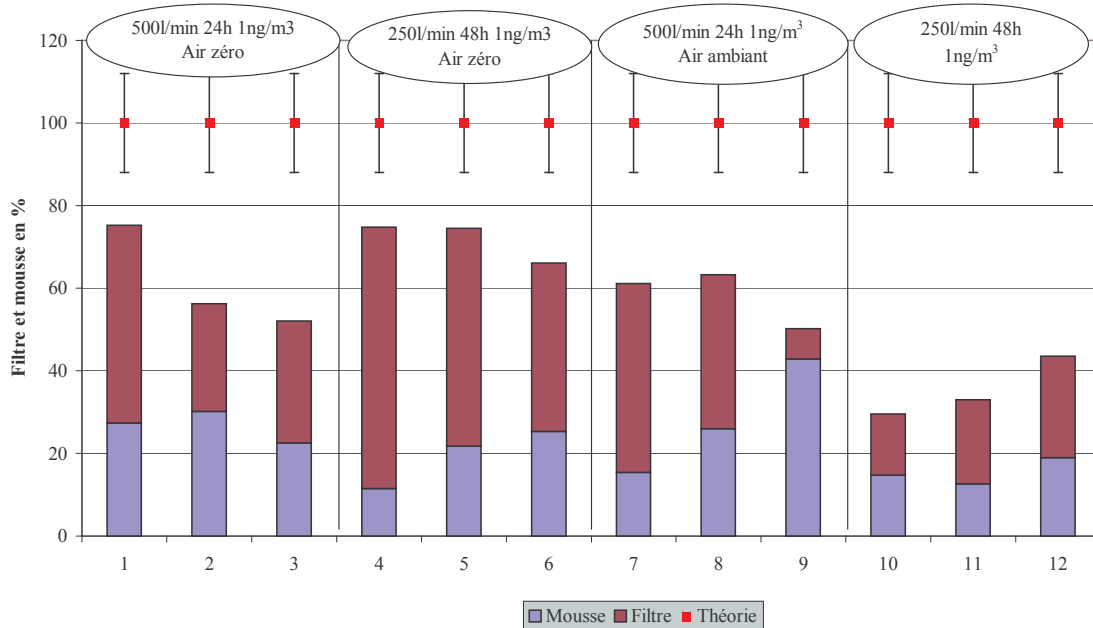
Fenpropidine



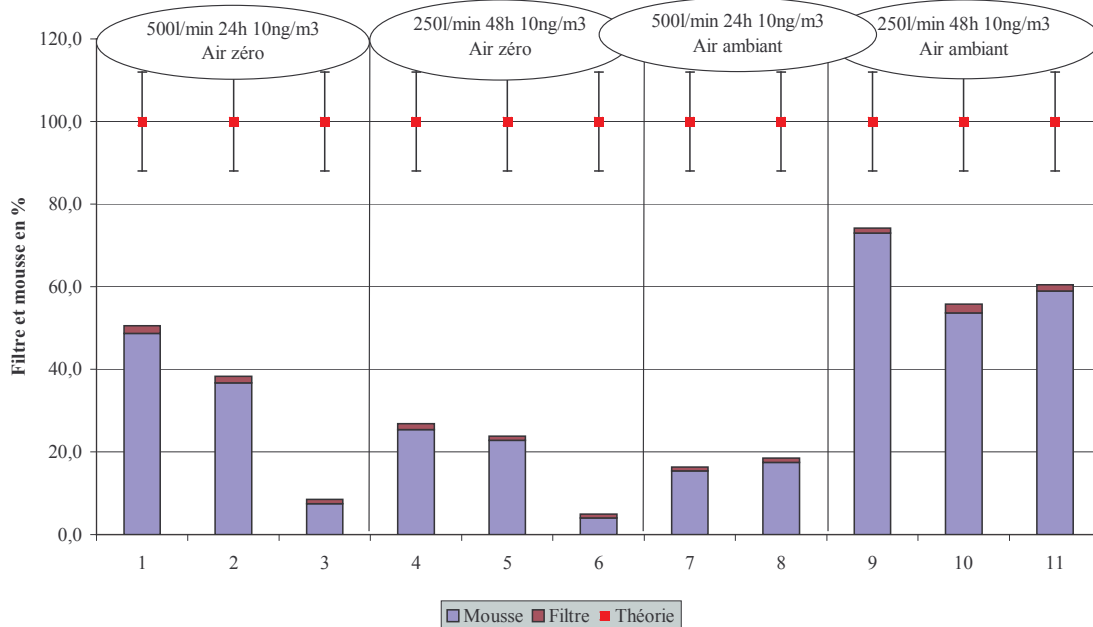
Fenpropidine



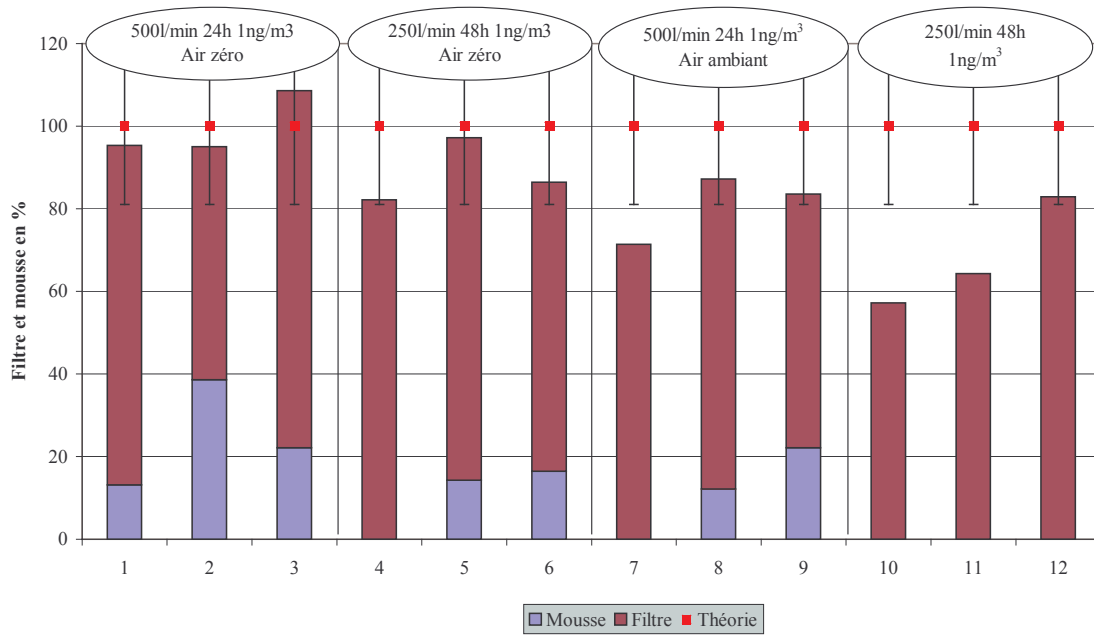
Diméthénamide



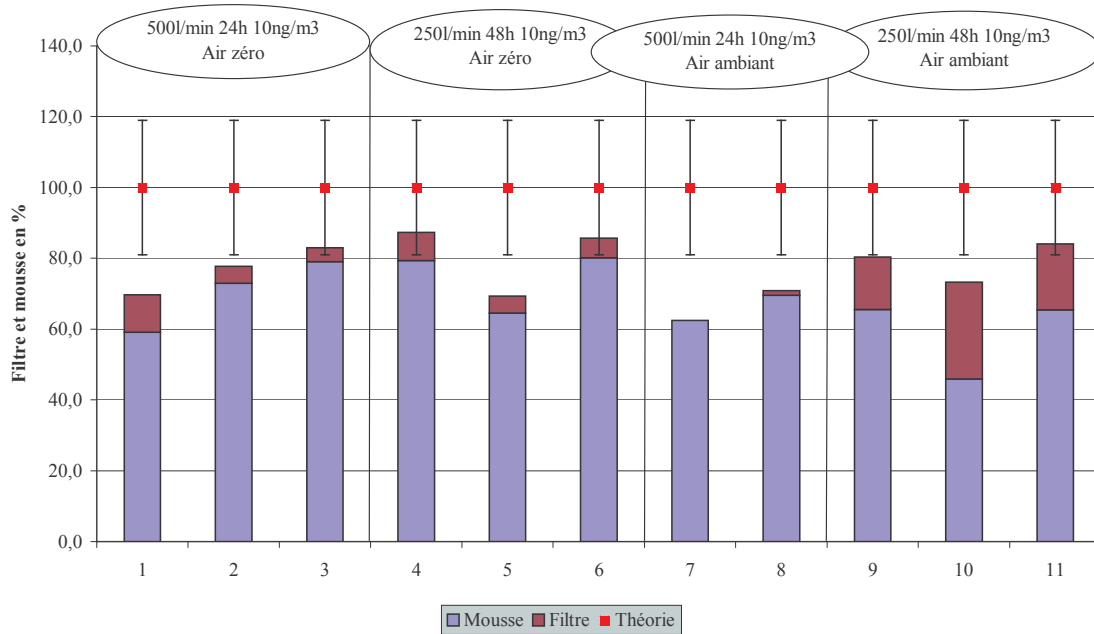
Diméthénamide



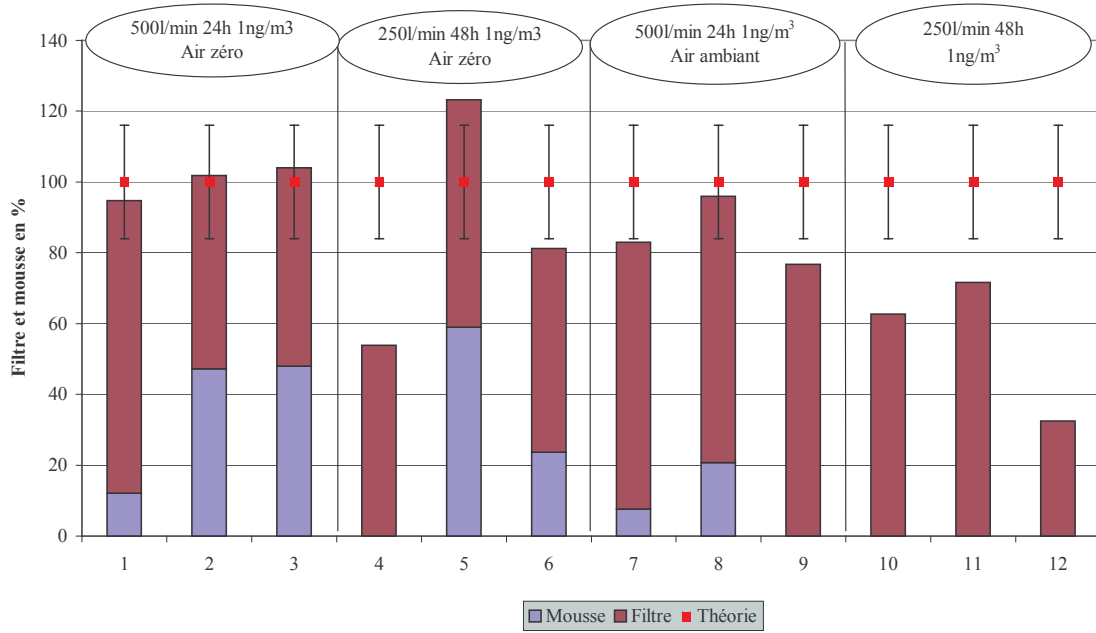
Diclofop méthyl



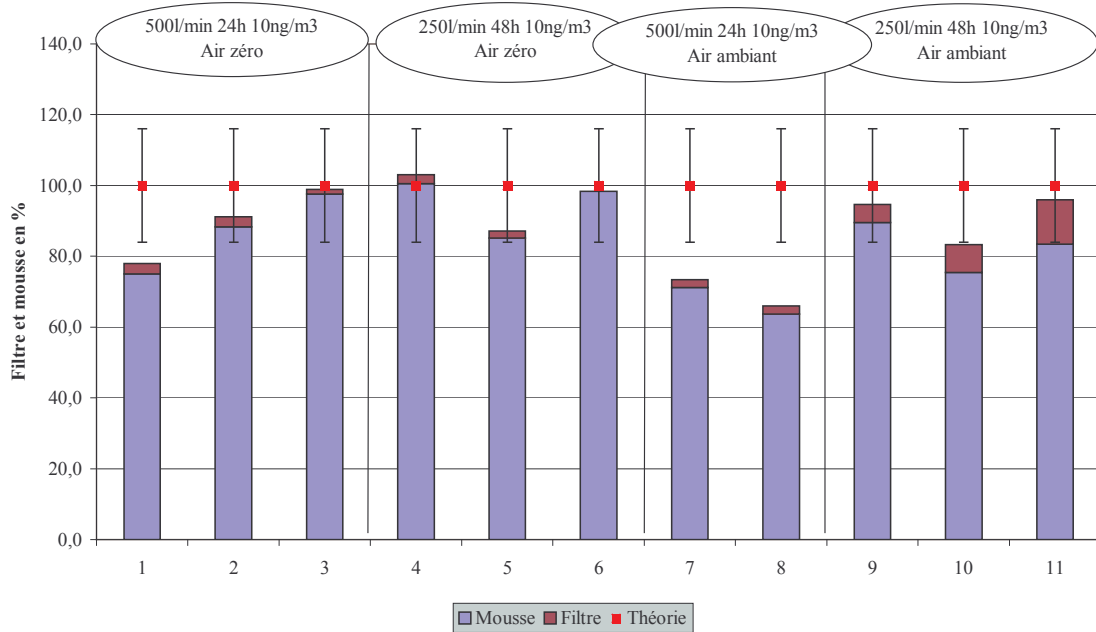
Diclofop methyl



Cyprodinil

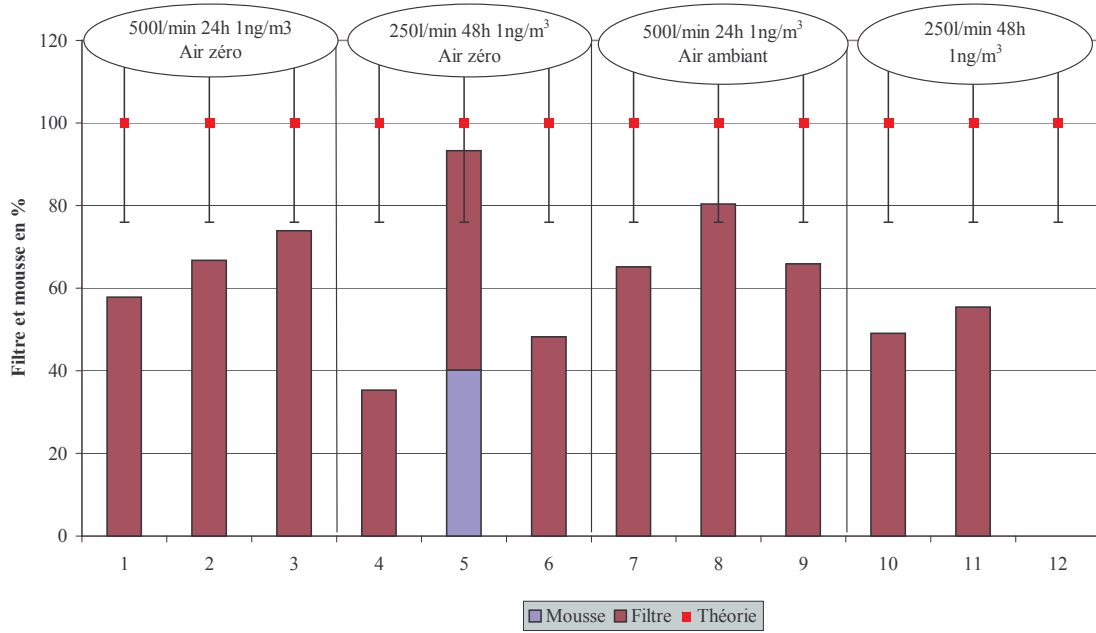


Cyprodinil

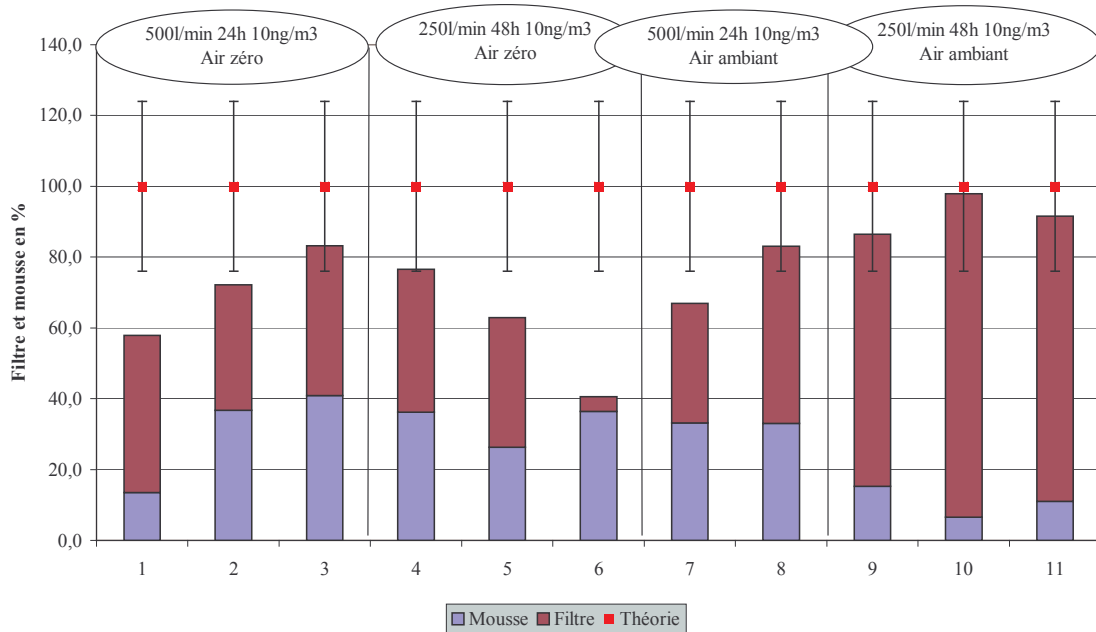


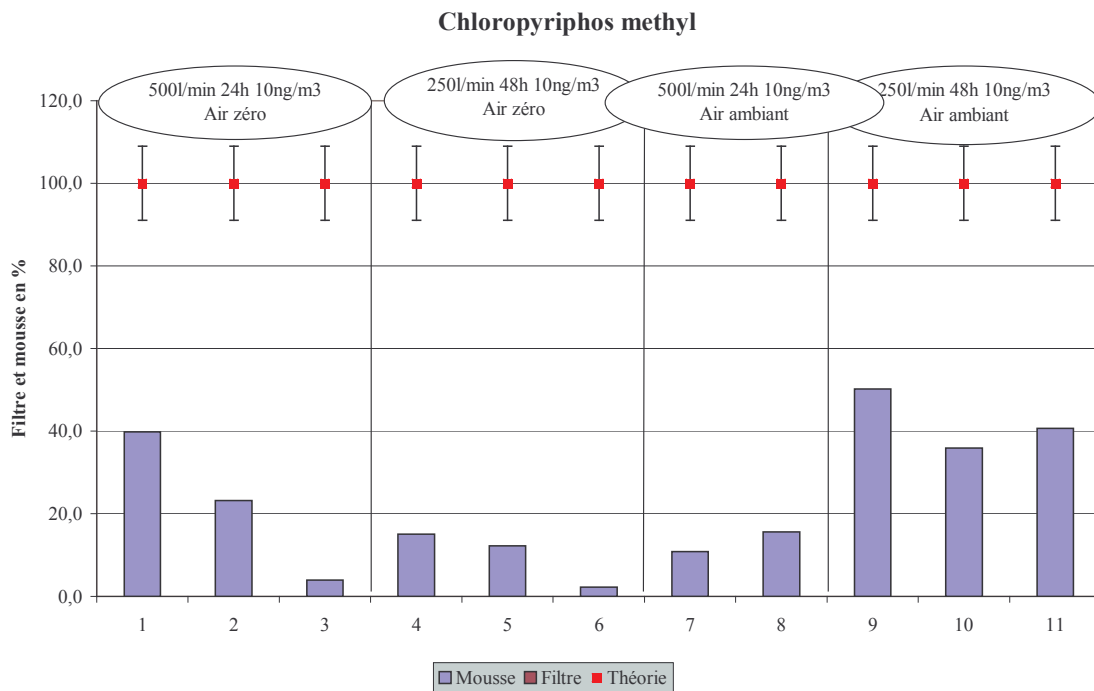
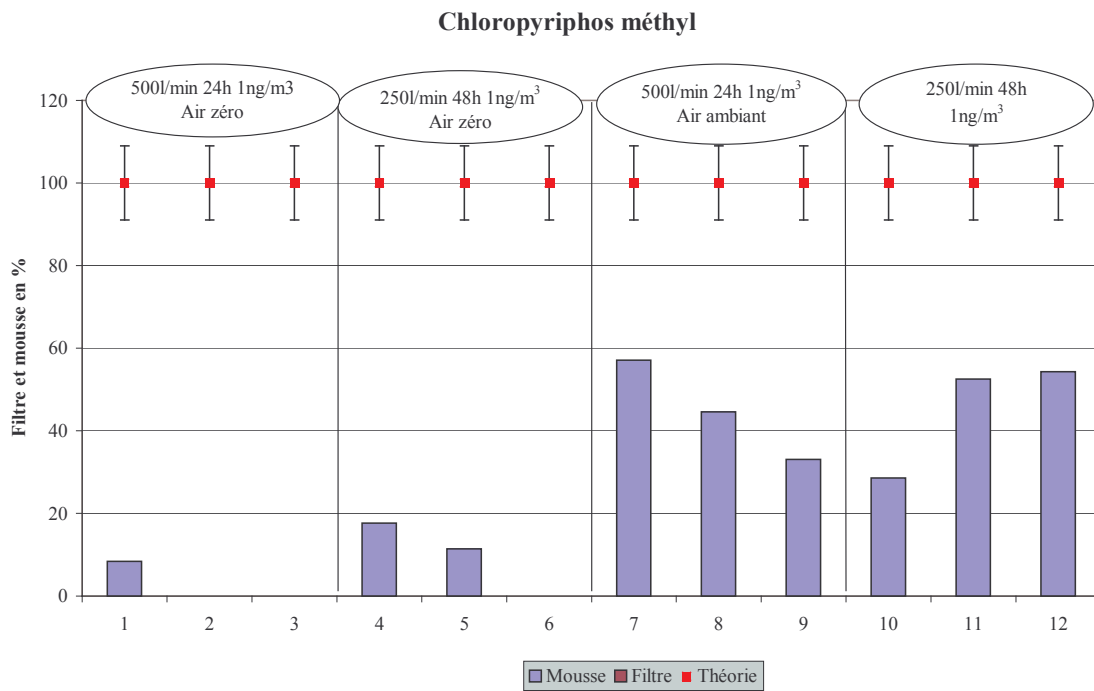
- **Cyproconazole** : La constante de Henry permet de classer cette substance parmi les « peu volatiles ». Son comportement est différent suivant la concentration de dopage quelles que soient les conditions du balayage d'air. A faible concentration, la substance est majoritairement récupérée sur le filtre, alors qu'à concentration plus élevée elle l'est plutôt sur la mousse, ce qui semble indiquer la capacité du filtre à en piéger une quantité limitée. Au-delà, la mousse joue pleinement son rôle de piège. On notera encore la migration moins importante de cette substance vers la mousse en présence d'air ambiant. **Au global les taux de récupération observés pour les essais sous air ambiant sont homogènes et de l'ordre de 60 à 80% en moyenne.**
- **Chlorpyrifos méthyl** : cette substance est uniquement présente sur la mousse. On note que son coefficient de Henry est parmi ceux des composés les plus volatils. Seule la mousse permet de piéger une faible proportion de la quantité dopée. **Le balayage sous air ambiant semble améliorer les résultats du taux de récupération sans pourtant parvenir à atteindre le critère minimal des 60% de taux de récupération.**
- **Carbofuran** : cette substance présente un comportement apparemment différent suivant la concentration de dopage quelles que soient les conditions du balayage d'air. A faible concentration, la substance est majoritairement récupérée sur le filtre, alors qu'à concentration plus élevée la proportion s'inverse en faveur de la mousse, ce qui semble indiquer la capacité du filtre à capter une quantité de matière limitée. Au-delà, la mousse joue pleinement son rôle de piège. **Au global les taux de récupération sont homogènes et dépassent les 80% en moyenne sur l'ensemble des essais.** La constante de Henry annoncée permet de classer cette substance parmi les semi- volatiles.
- **Bromoxynil octanoate** : cette substance présente un comportement apparemment différent suivant la concentration de dopage quelles que soient les conditions du balayage d'air. A faible concentration, la substance est majoritairement récupérée sur le filtre, alors qu'à concentration plus élevée la proportion s'inverse en faveur de la mousse, ce qui semble indiquer la capacité du filtre à capter une quantité de matière limitée. Au-delà, la substance migre vers la mousse qui remplit pleinement son rôle de piège. On note également sur le graphe du dopage à 1 ng/m^3 , que la migration de la substance du filtre vers la mousse est influencée par la vitesse de balayage de l'air. **Au global les taux de récupération sont homogènes et dépassent les 80% en moyenne sur l'ensemble des essais.** La constante de Henry de cette substance n'est pas renseignée.
- **Azoxystrobine** : La constante de Henry permet de classer cette substance parmi les moins volatiles. On note une différence de comportement importante de cette substance selon que le balayage d'air était effectué sous air purifié ou air ambiant. En effet, **les taux de récupération** obtenus sous air purifié sont proches des 60 % alors qu'ils **sont voisins de zéro avec l'air ambiant.** Il est à remarquer que seul le filtre intervient dans le piégeage de cette substance. Ces éléments conduisent à penser que cette substance a été éluée du filtre et non retenue sur la mousse (ce qui n'est pas cohérent avec la constante de Henry), ou qu'elle a été dégradée par les interférents de l'air ambiant (O_3 ?).

Cyproconazole

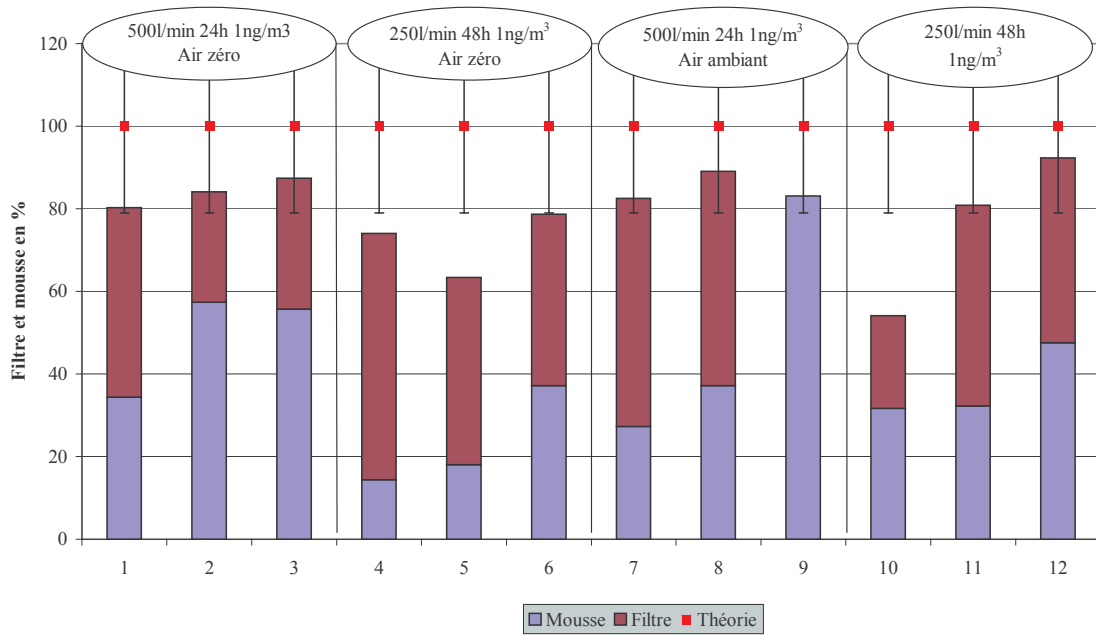


Cyproconazole

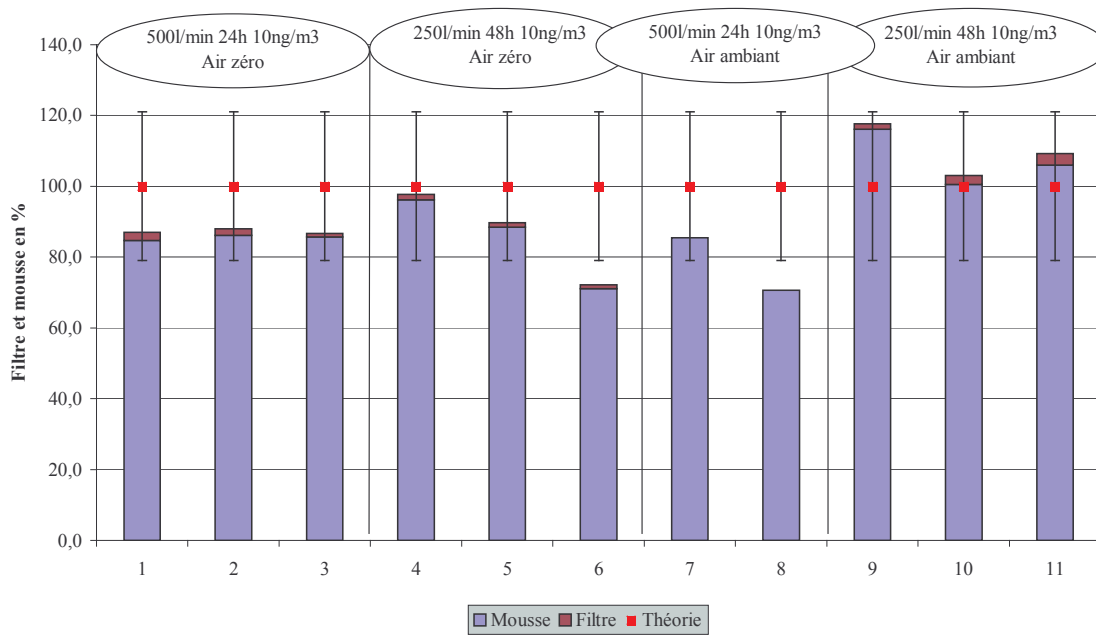


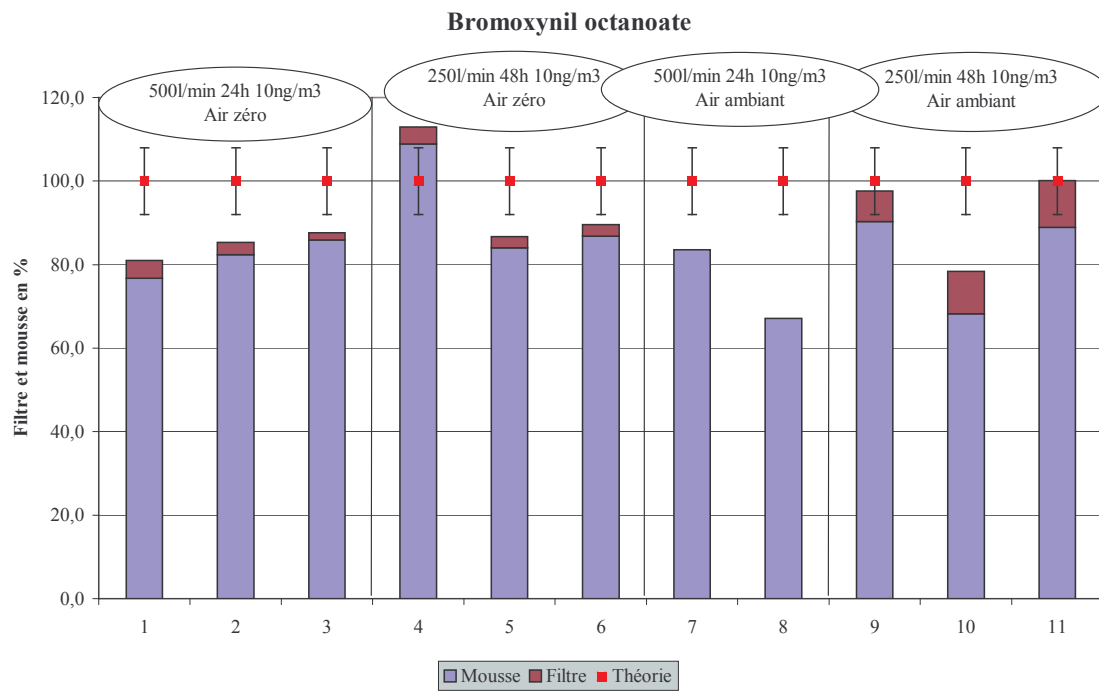
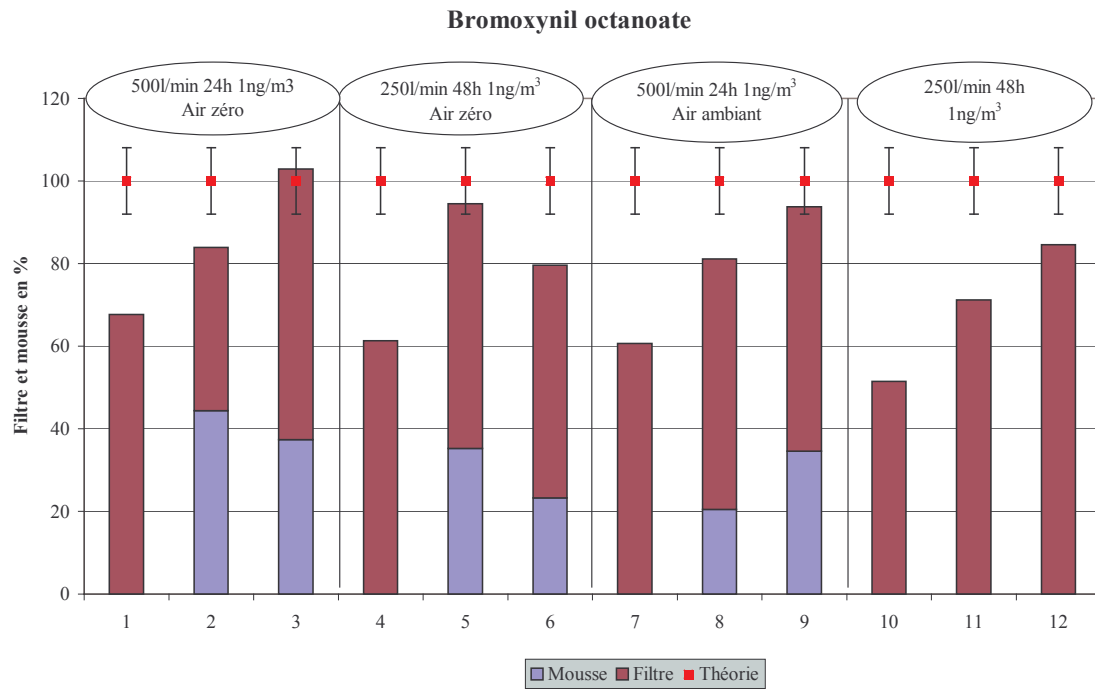


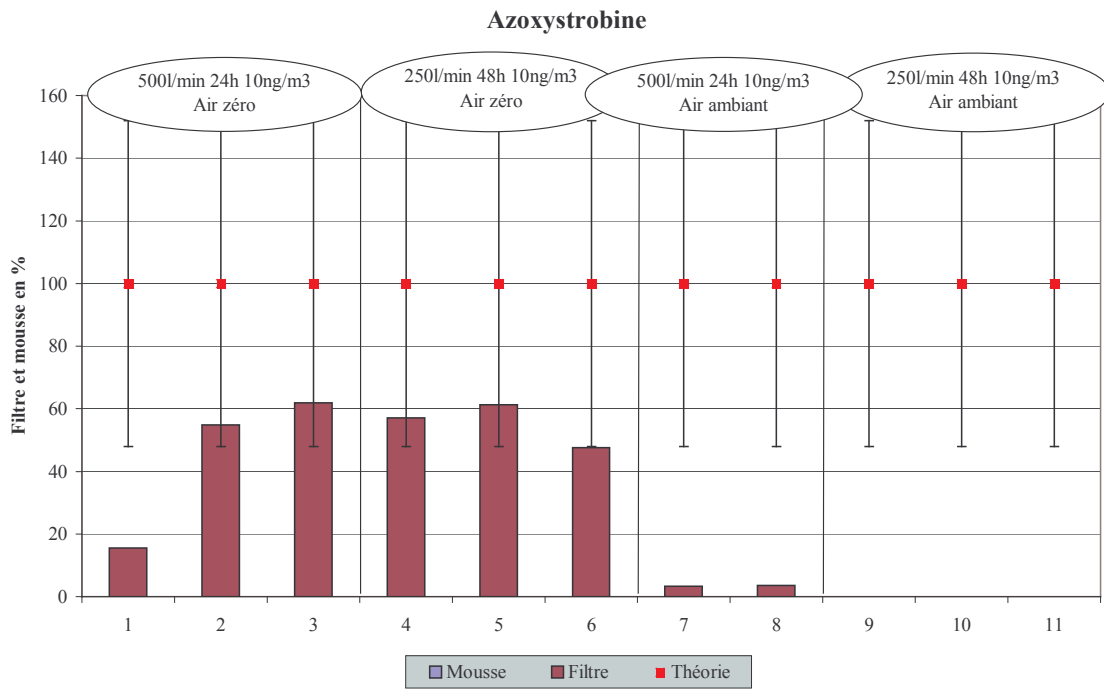
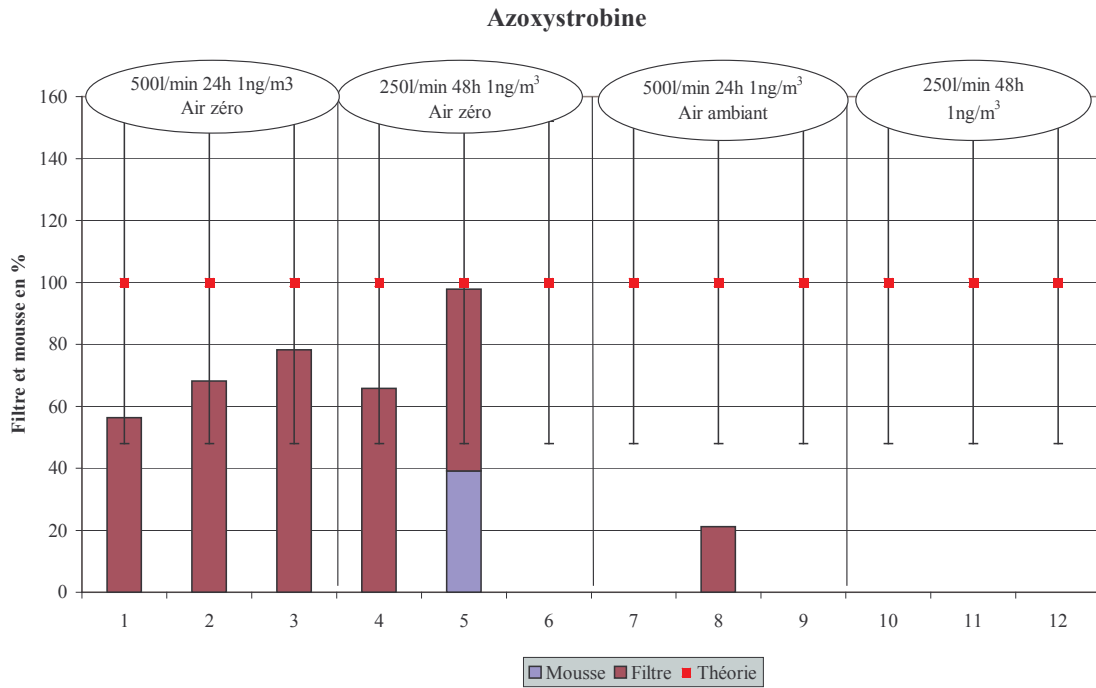
Carbofuran

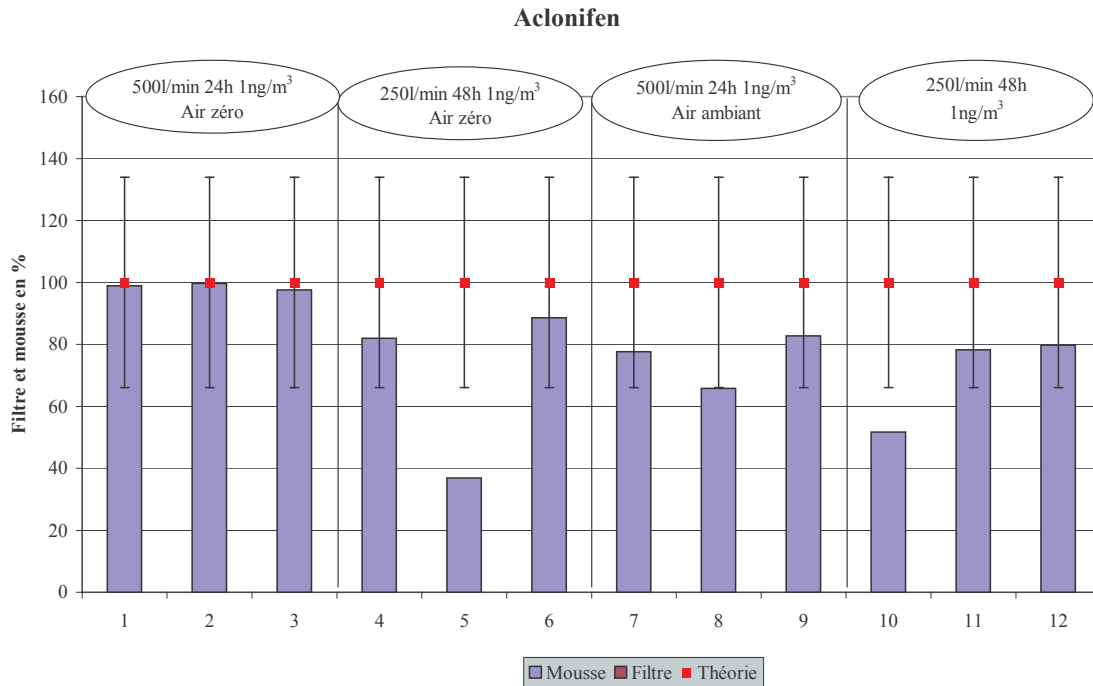


Carbofuran

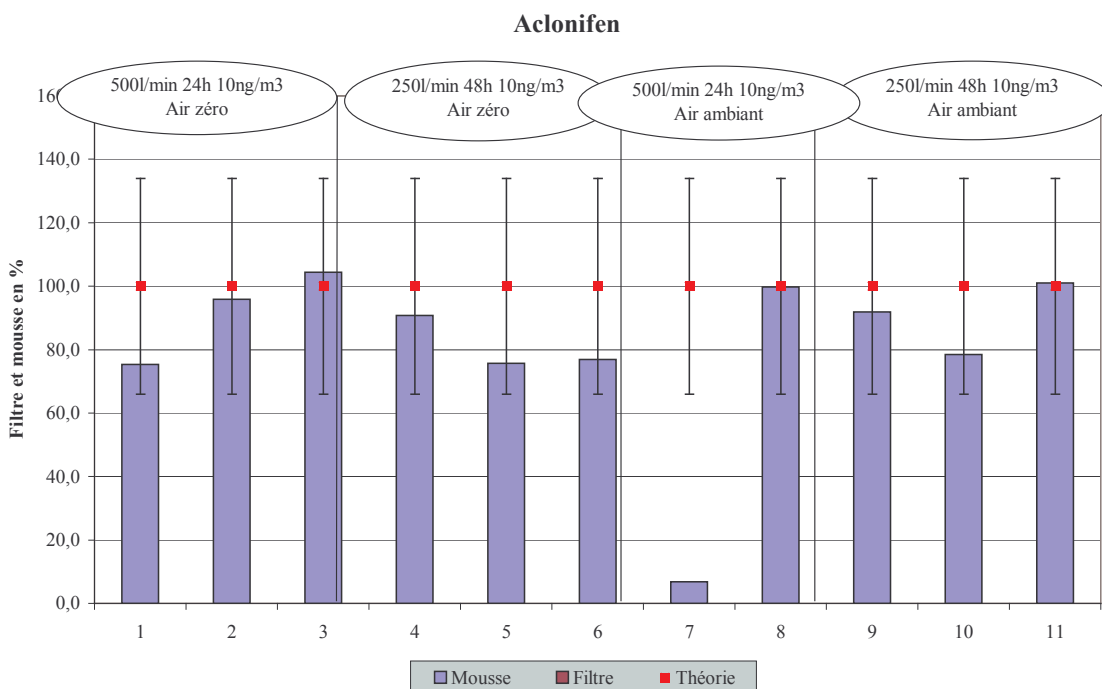


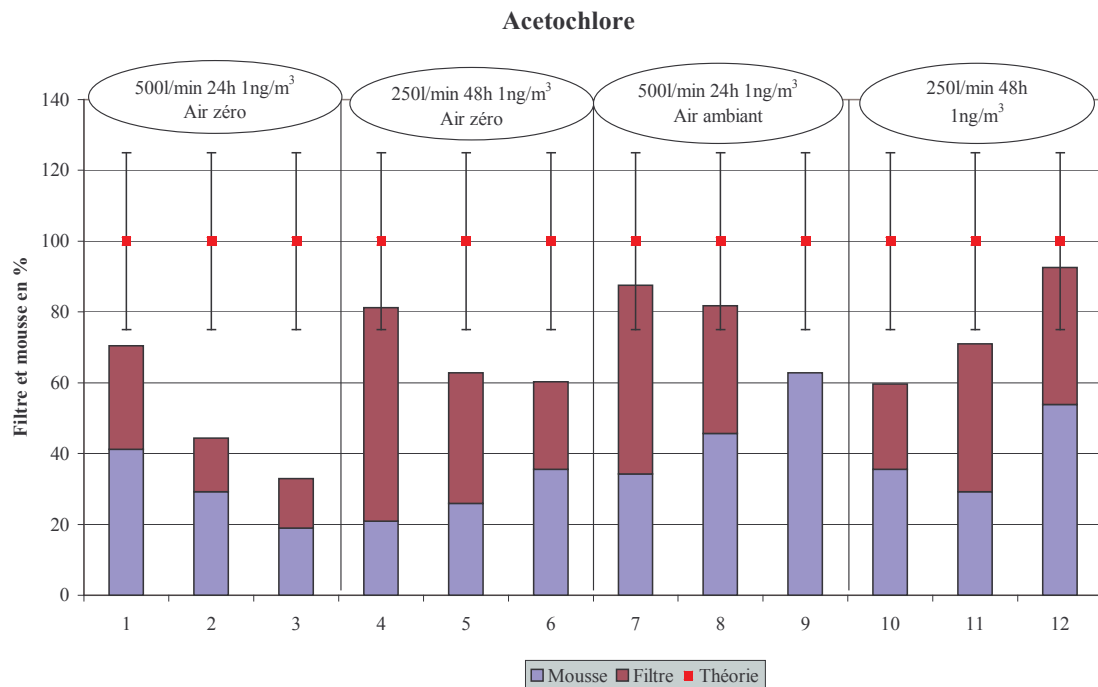




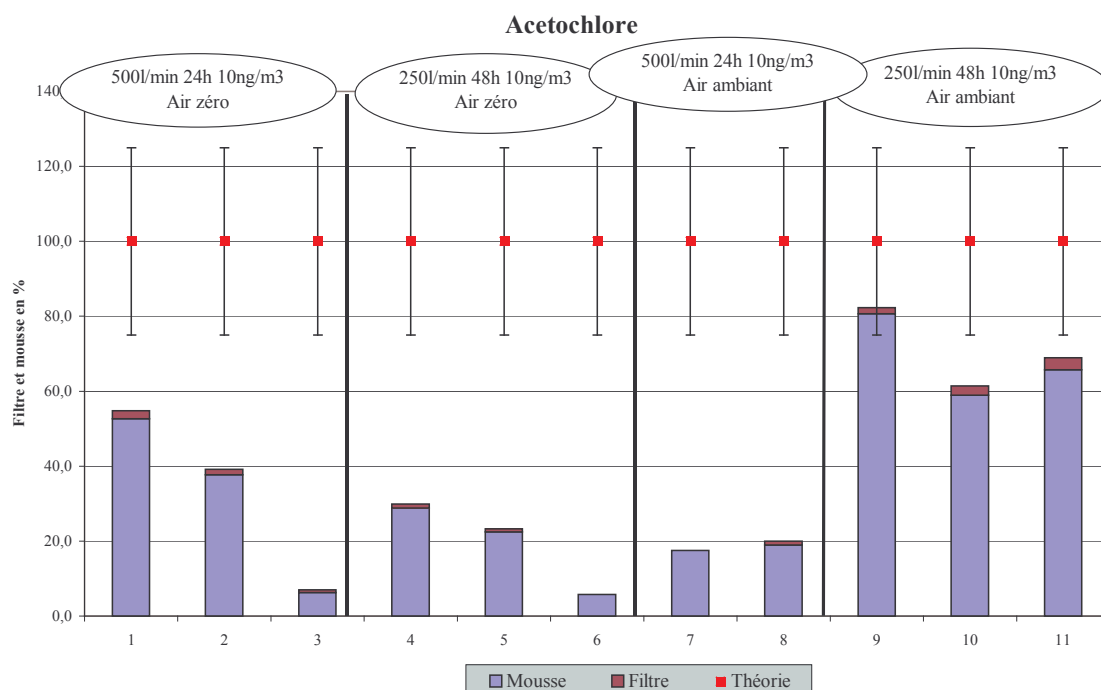


- **Aclonifen** : cette substance présente un comportement apparenté aux composés plutôt volatils. Les résultats sont homogènes selon les conditions de balayage et la quantité dopée. On note la migration de la totalité de la substance du filtre vers la mousse qui montre là toute son efficacité, et **des taux de récupération variant de 80 à 100%**.

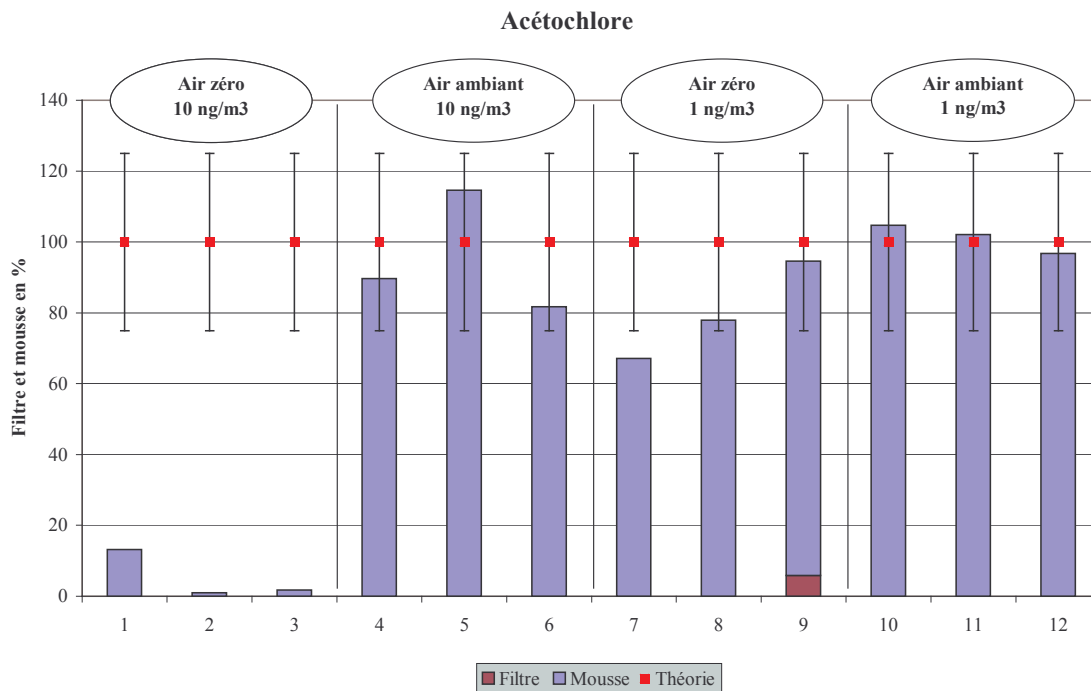




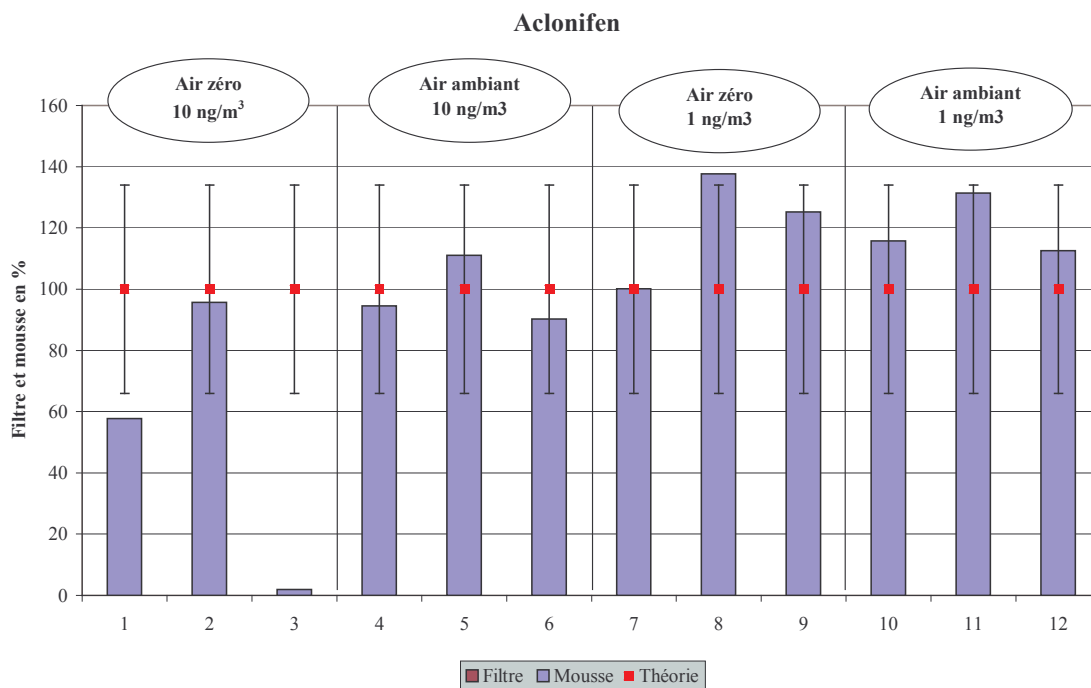
- Acétochlore** : La constante de Henry permet de classer cette substance parmi les composés plutôt volatils. On note une différence de comportement importante selon le niveau du dopage. En effet, les taux de récupération obtenus à 1 ng/m³ dépassent parfois les 60 % alors qu'ils sont beaucoup plus faibles à 10 ng/m³. Ces éléments conduisent à penser que les supports de piégeage ont une efficacité qui varie avec la vitesse du balayage. **Les seules conditions conduisant à un taux de récupération satisfaisant sont celles du balayage d'air ambiant à faible vitesse.**



4.1.2 BAS DEBIT

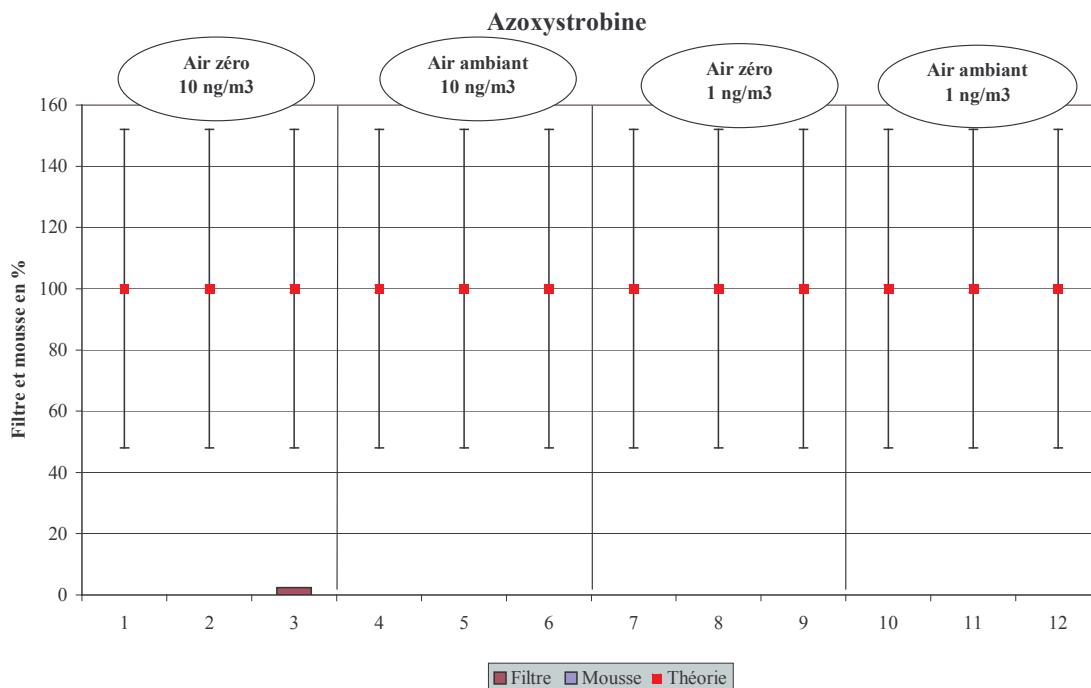


- **Acétochlore** : cette substance migre totalement du filtre et est uniquement retenue sur la mousse. On note le perçage de la mousse à niveau élevé de dopage sous air purifié. **Les taux de récupération observés dans les essais menés sous air ambiant sont satisfaisants au regard de la norme 43058.**

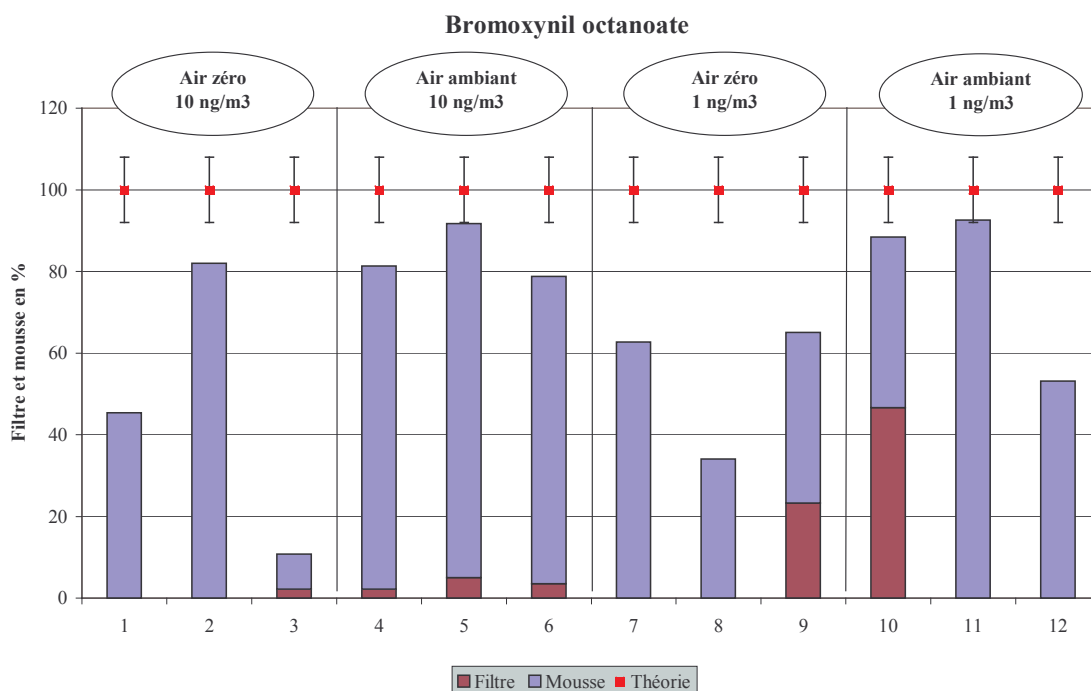


- **Aclonifen** : cette substance migre totalement du filtre et est uniquement retenue sur la mousse. **On note des taux de récupération cohérents sur**

l'ensemble des essais avec des valeurs comprises entre 100 et 140 % pour ceux menés sous air ambiant.

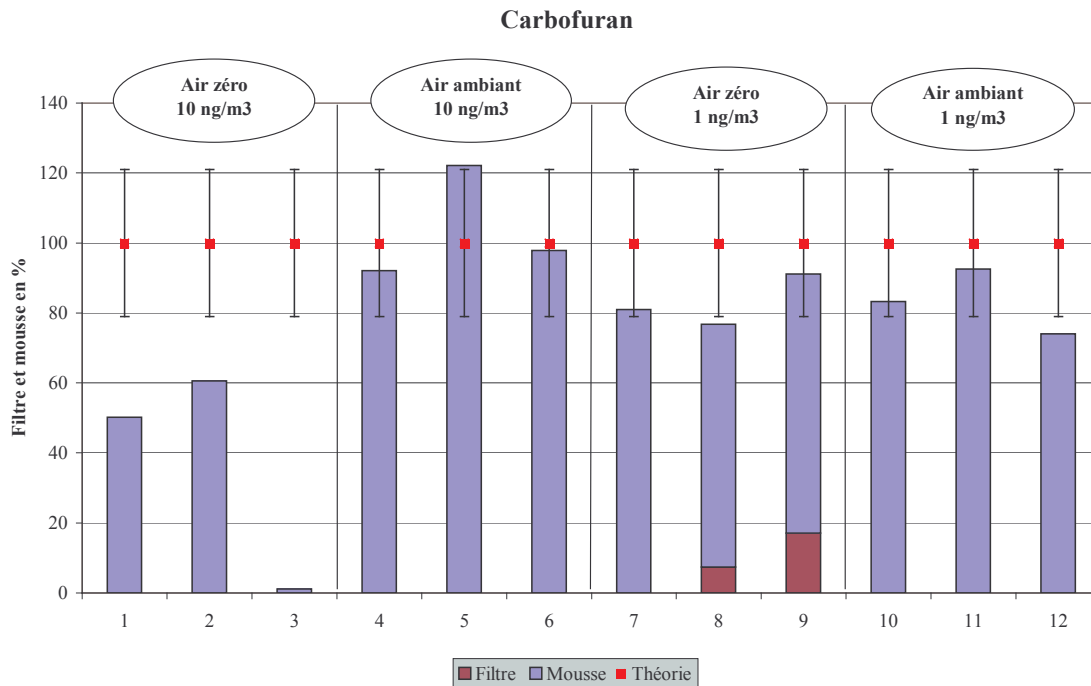


Azoxystrobine : cette substance à classer dans la catégorie des non volatiles n'est pas retenue par les supports filtre et mousse, et ce quelles que soient les conditions d'essais. Tout comme lors des essais menés à haut débit, on peut s'interroger sur la stabilité de cette substance cette fois y compris sous air purifié.

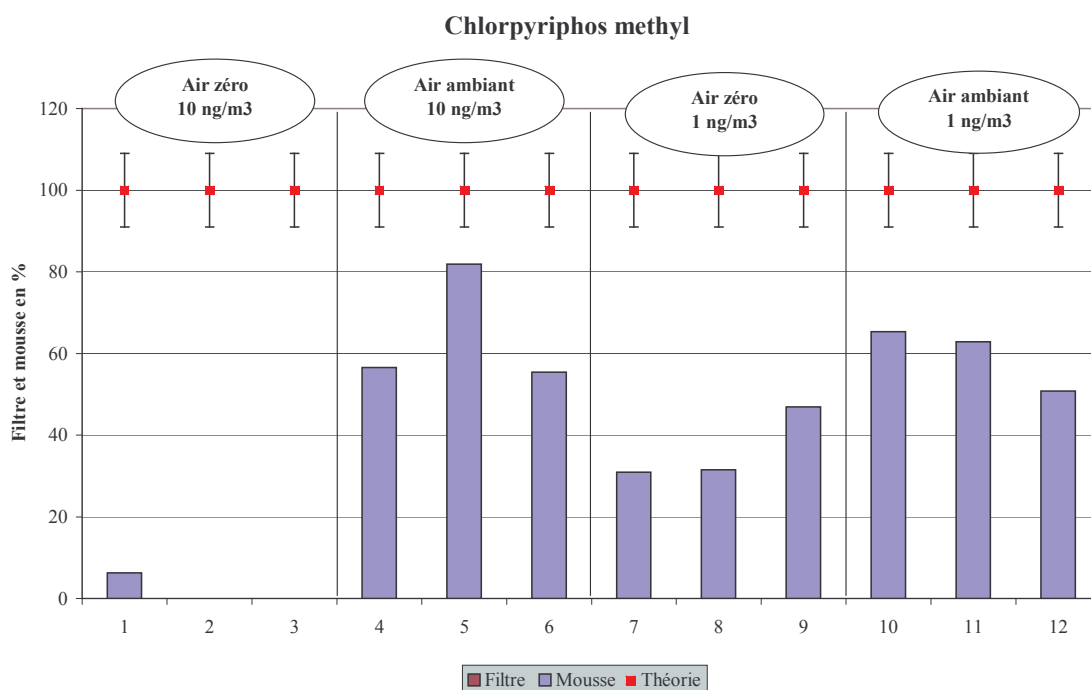


Bromoxynil octanoate : cette substance présente de meilleurs résultats lorsque les essais sont pratiqués sous air ambiant. Dans ces conditions, **les taux de**

récupération sont de l'ordre de 80%. Au regard du graphique ci-dessus, la mousse semble remplir un rôle important dans le piégeage de cette substance.

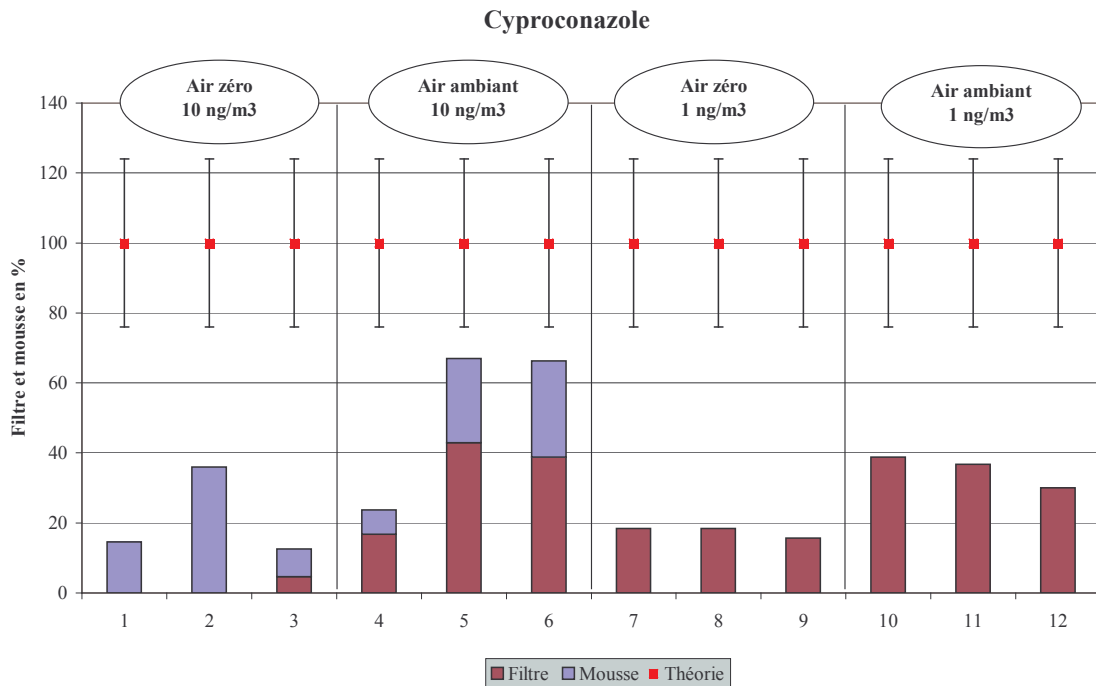


Carbofuran : là encore cette substance est principalement retenue dans la mousse et **les taux de récupération dépassent les 80%** dans le cas d'un balayage d'air ambiant.

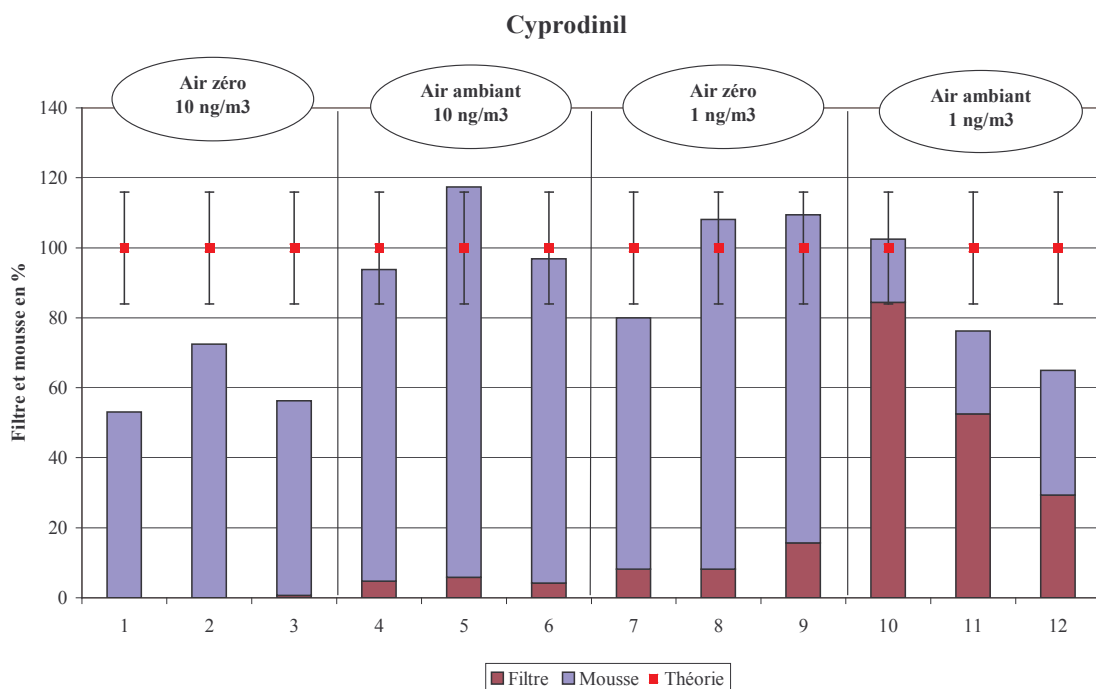


- **Chlorpyrifos méthyl** : cette substance migre totalement du filtre pour être retenue sur la mousse. On remarque la perte totale de la substance pour le dopage à 10 ng/m³ effectué sous air purifié, et en règle générale, les taux de récupération sont plus élevés pour les essais effectués sous air ambiant.. **On**

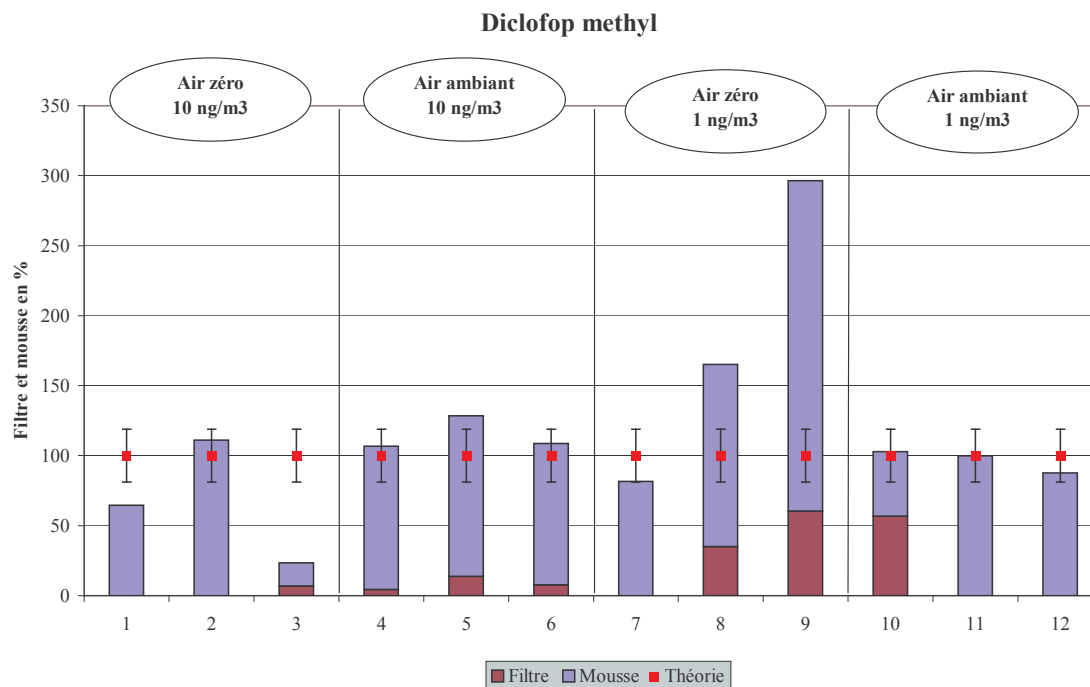
note ainsi des taux de récupération assez homogènes et des valeurs voisines des 60% pour les essais menés sous air ambiant.



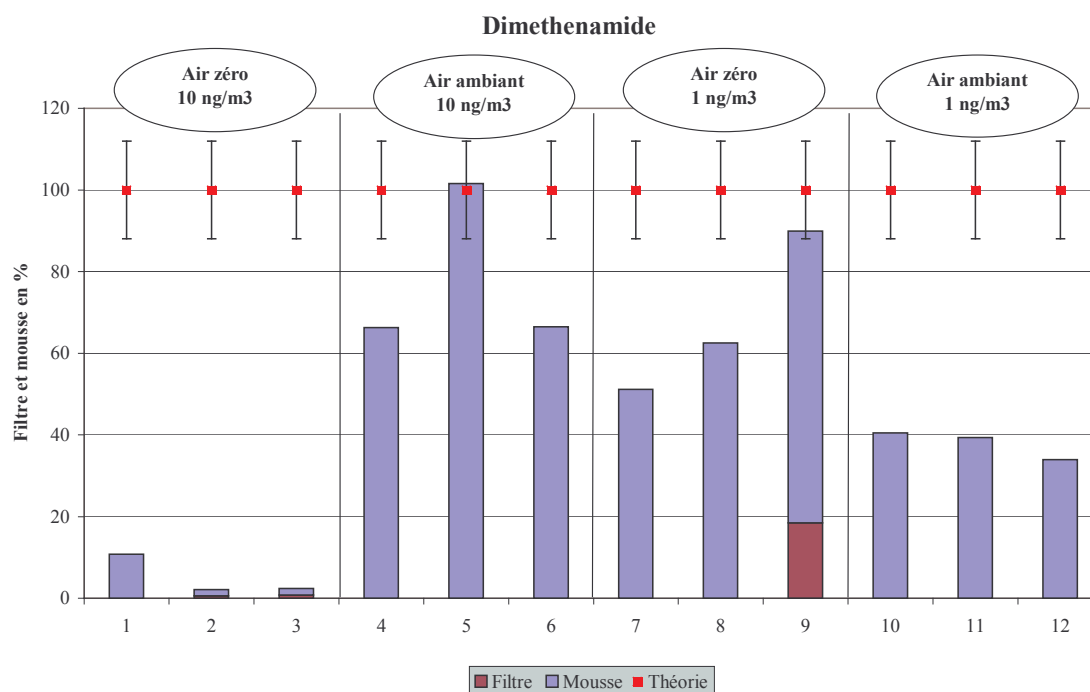
- **Cyproconazole** : le piégeage et la répartition de cette substance varient selon les conditions d'essai. Les taux de récupération sont plus élevés lors des essais effectués sous air ambiant. De plus, à faible quantité dopée la répartition est plutôt favorable à la phase particulaire. **Seul le dopage à 10 ng/m³ sous air ambiant conduit (pour 2 essais sur 3) à des taux de récupération acceptables. Dans des conditions de prélèvement à l'air ambiant, il convient donc de ne prendre en compte que les valeurs excédant quelques ng/m³.**



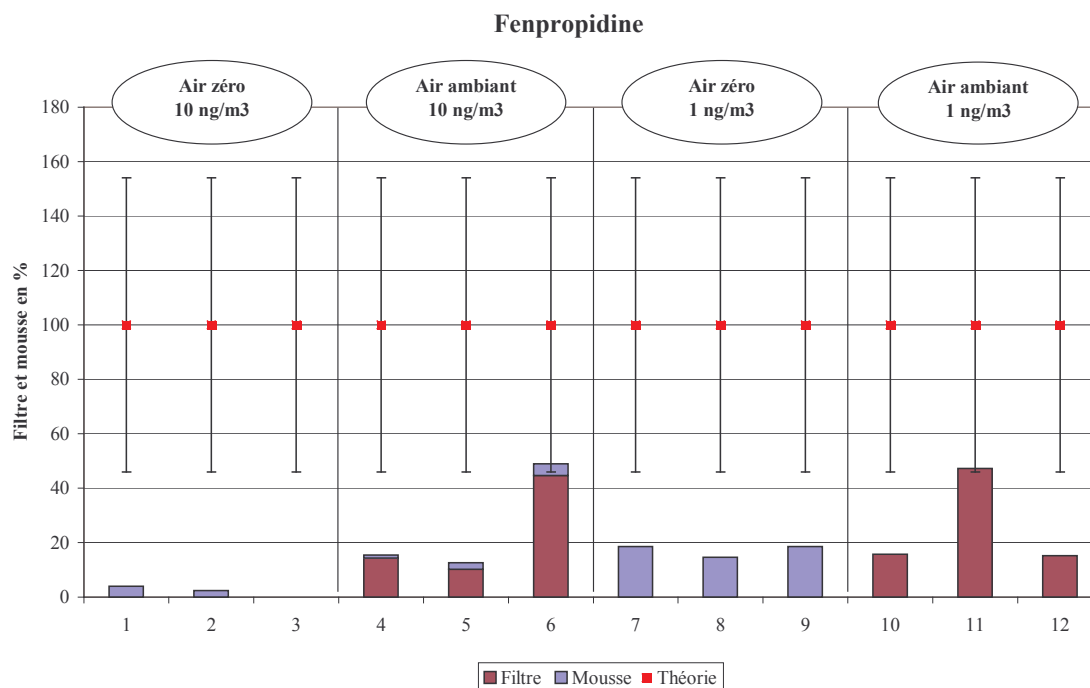
- **Cyprodinil** : On observe un piégeage satisfaisant de cette substance pour les deux niveaux de dopage effectués sous air ambiant. On note ainsi à faible concentration un piégeage préférentiel sur le filtre alors qu'à niveau plus élevé le piégeage s'effectue principalement dans la mousse.

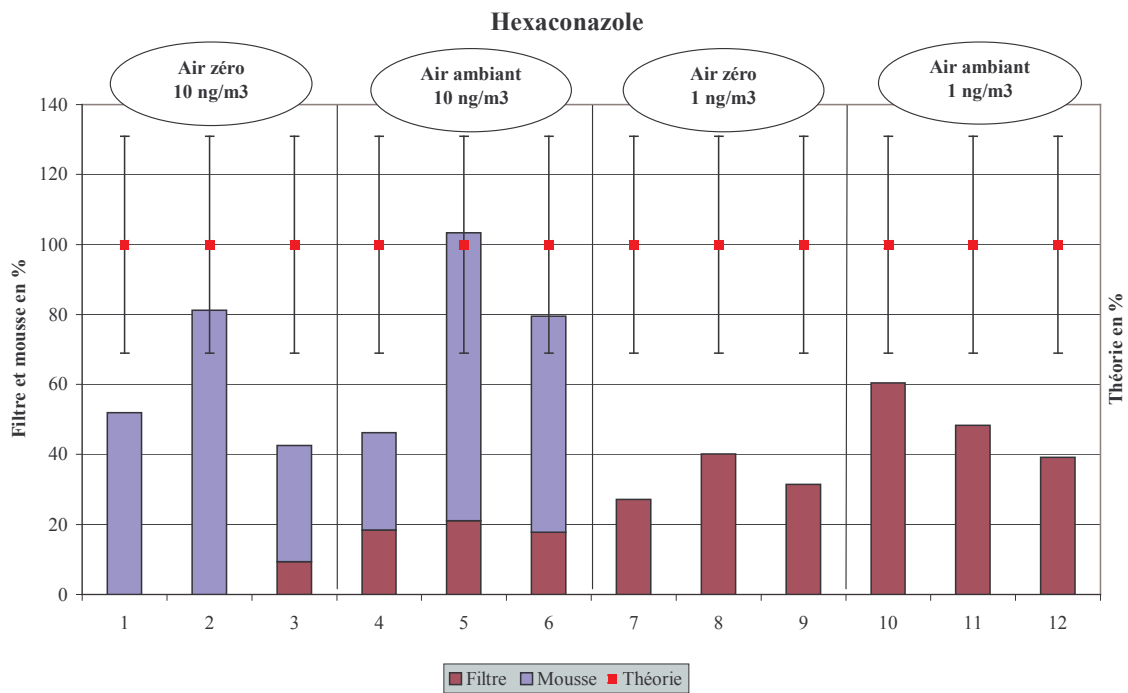
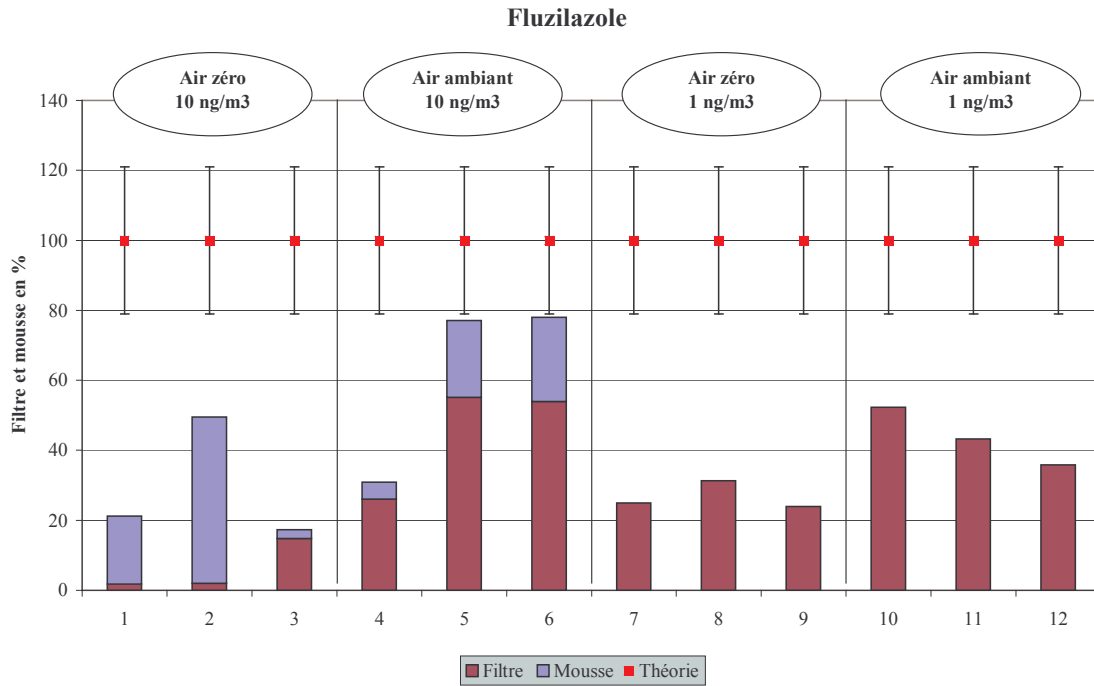


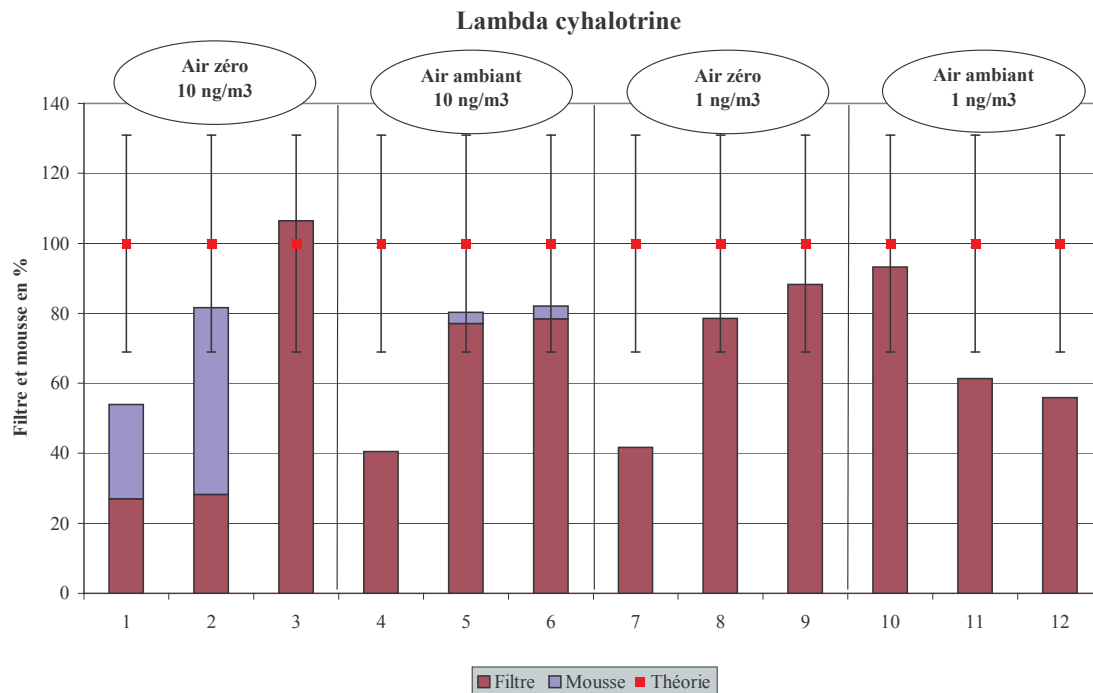
- **Diclofop méthyl** : Les taux de récupération sont plus élevés lors des essais effectués sous air ambiant. On notera la présence d'un interférent lors de 2 essais ce qui entraîne l'obtention de résultats aberrants. **Sur la globalité des essais, les taux de récupération se situent majoritairement au voisinage de 100%.**



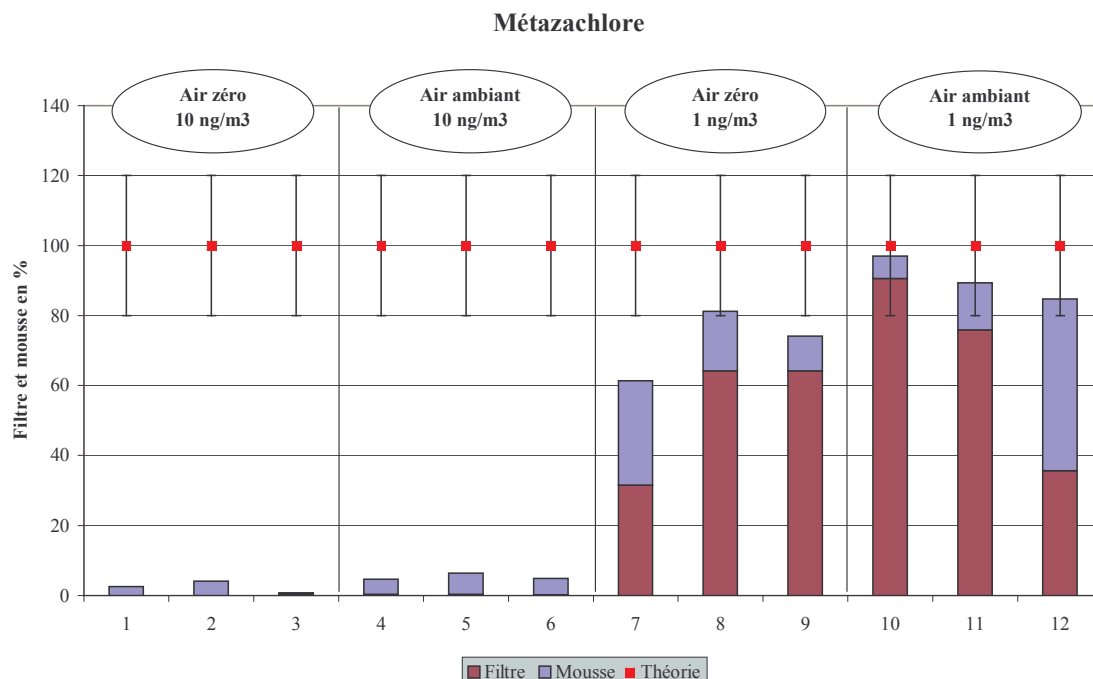
- **Diméthénamide** : cette substance migre totalement du filtre pour être retenue sur la mousse. On remarque la perte totale de la substance pour le dopage à 10 ng/m³ effectué sous air purifié alors que les taux de récupération sont satisfaisants pour les essais menés sous air ambiant. A plus faible concentration, les valeurs retombent à environ 40%. **Ces remarques mènent à penser que les résultats de mesures de terrain sont à valider uniquement pour des valeurs supérieures au ng/m³.**
- **Fenpropidine** : Les résultats de cette substance ne sont pas satisfaisant au regard des critères de validation de la norme X 43058. **Les supports de collecte sont inadaptés aux conditions de prélèvement de terrain avec ce type de préleveurs.**
- **Flusilazole** : Sous balayage d'air purifié, on note le piégeage de la substance sur le filtre à faible niveau de dopage puis, à niveau plus élevé, la migration vers la mousse. **Les taux de récupération** sont plus élevés lors des essais effectués sous air ambiant et **varient de 40% (pour 1 ng/m³) à 80 % (pour 10 ng/m³)**. Dans ces conditions, on peut supposer que **les résultats de mesures de terrain sont à valider uniquement pour des valeurs supérieures au ng/m³.**
- **Hexaconazole** : Sous balayage d'air purifié, on note le piégeage de la substance sur le filtre à faible niveau de dopage puis, à niveau plus élevé, la migration vers la mousse. **Les taux de récupération** sont nettement plus élevés lors des essais effectués sous air ambiant et **varient de 50 (pour 1 ng/m³) à 70 % (pour 10 ng/m³)**. Dans ces conditions, on peut supposer que **les résultats de mesures de terrain sont à valider uniquement pour des valeurs supérieures au ng/m³.**





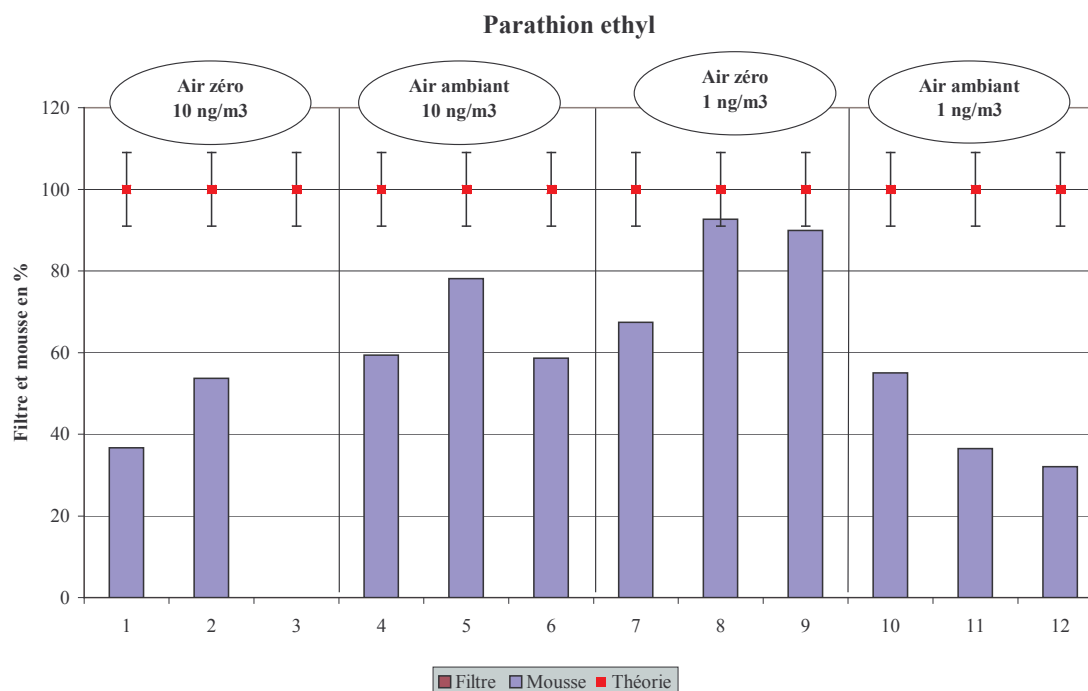


- **Lambda cyhalothrine** : cette substance est principalement piégée sur le filtre avec des taux de récupération relativement homogènes selon les conditions d'essais. **Les taux obtenus sous balayage d'air ambiant sont en moyenne de l'ordre de 60 % et sont donc satisfaisants au regard des critères de la norme 43058.**



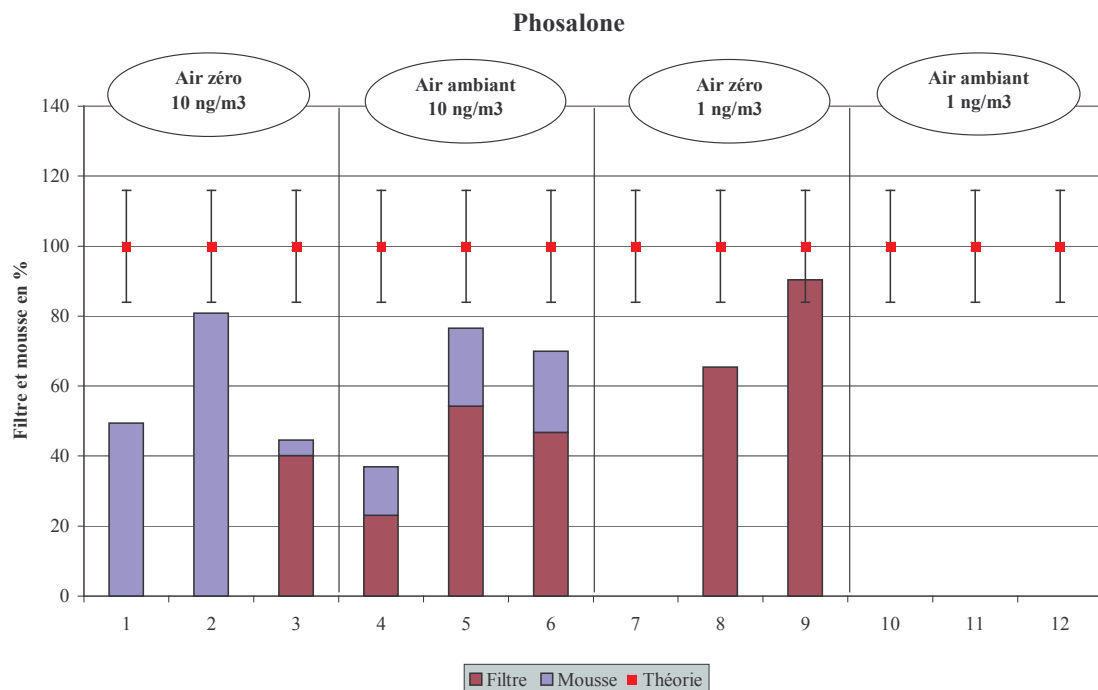
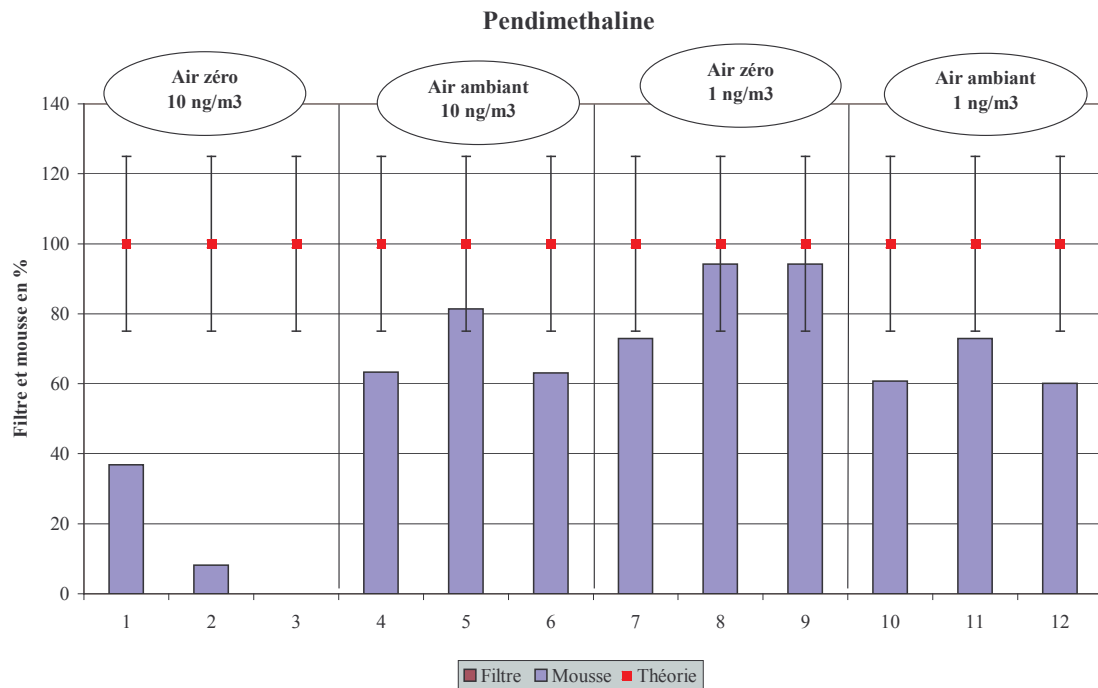
- **Métazachlore** : Les résultats de cette substance sont assez remarquables par le fait que les taux de récupération obtenus traduisent un piégeage efficace à faible concentration et totalement inefficace à relativement forte concentration. Ces observations conduisent à la conclusion que les

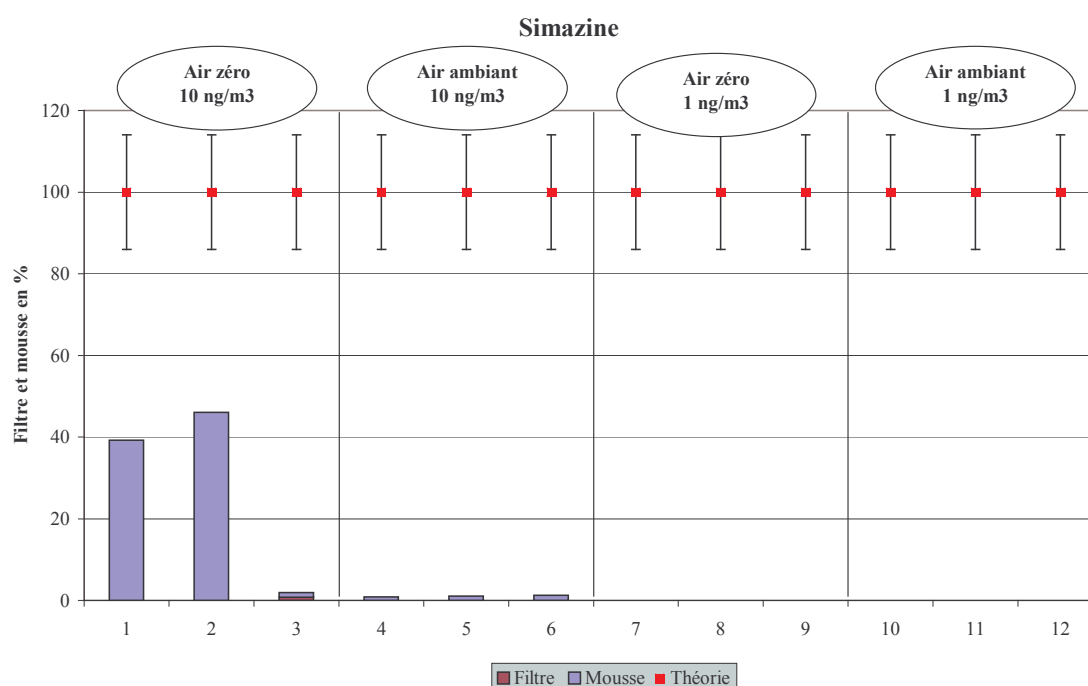
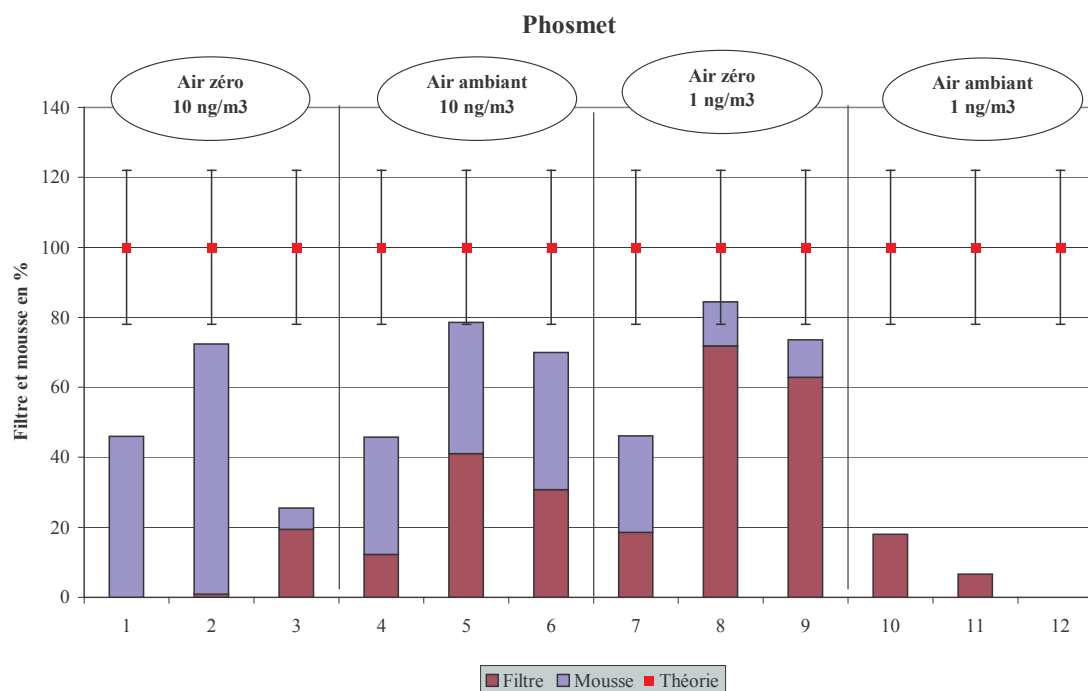
supports présentent une capacité de rétention limitée et proche du ng/m^3 ce qui rend les résultats de mesures sur terrain inexploitable puisqu'il est impossible de valider la représentativité de la concentration déterminée par rapport à la concentration ambiante réelle.



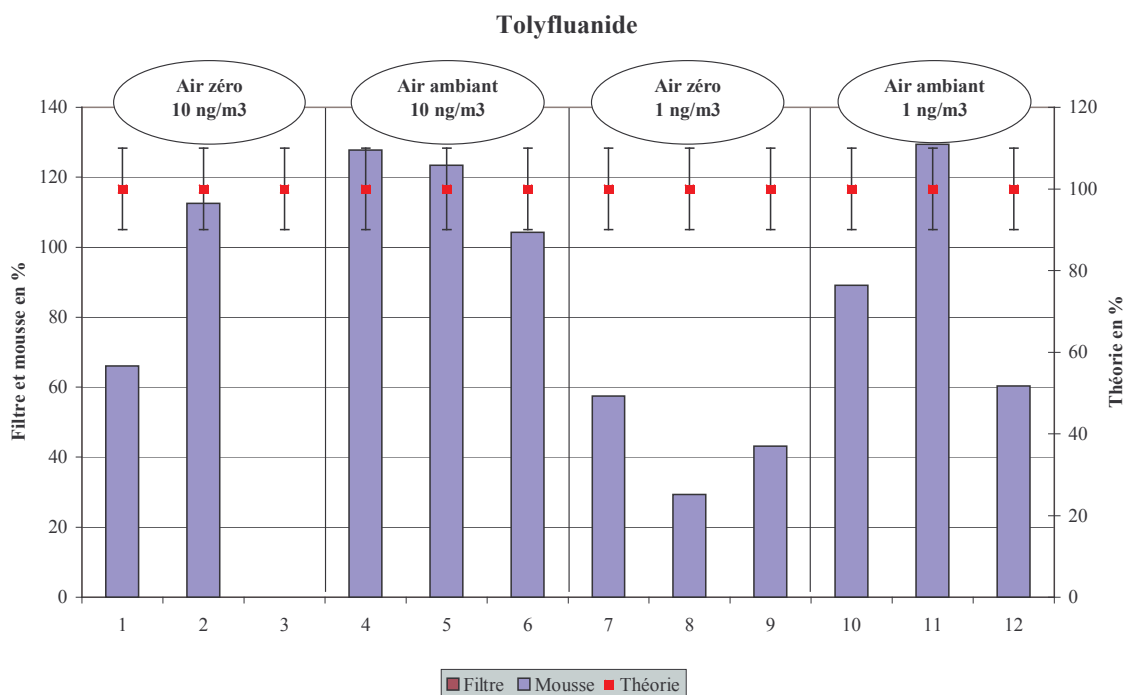
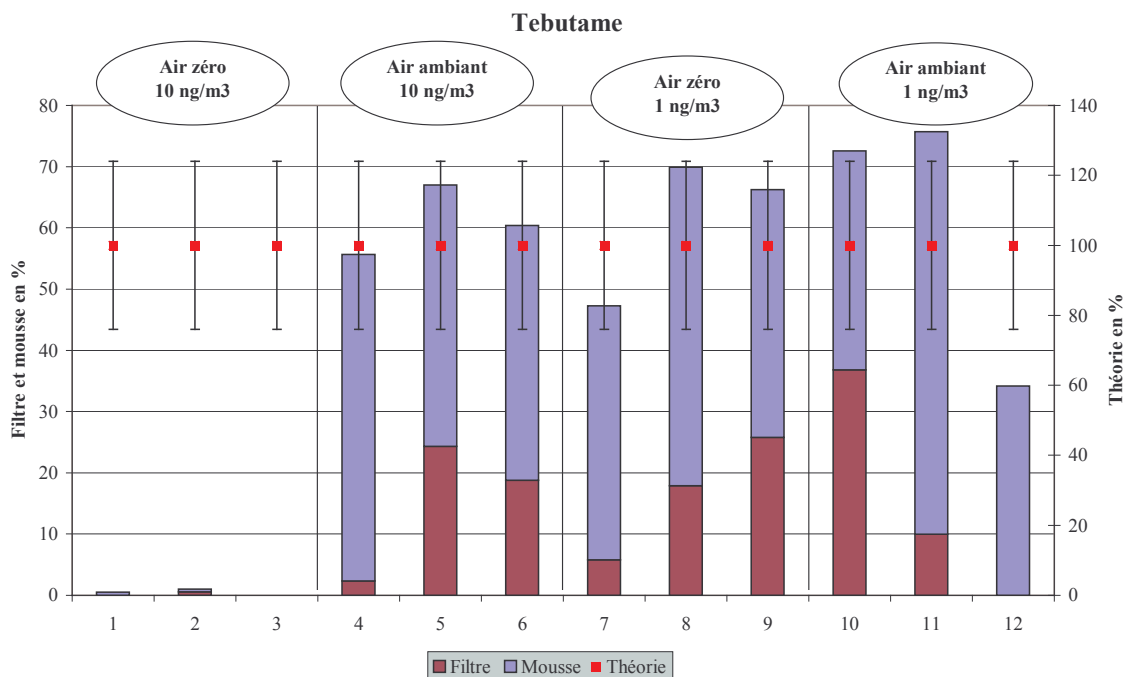
- Parathion éthyl** : cette substance migre totalement du filtre pour être retenue sur la mousse. **Les taux de récupération varient de 40% (pour 1 ng/m^3) à 70% (pour 10 ng/m^3).** Dans ces conditions, on peut supposer que **les résultats de mesures de terrain sont à valider uniquement pour des valeurs supérieures au ng/m^3 .**
- Pendiméthaline** : cette substance migre totalement du filtre pour être retenue sur la mousse. On remarque la perte importante de la substance pour le dopage à 10 ng/m^3 effectué sous air purifié alors que les taux de récupération sont satisfaisants pour les mêmes essais menés sous air ambiant. A dopage plus faible, les valeurs des taux de récupération sont satisfaisantes. **Pour les essais réalisés sous air ambiant, les taux de récupération sont de 70 % en moyenne.**
- Phosalone** : les résultats obtenus sont assez inégaux. A faible niveau de dopage, les taux de récupération varient de 0 à plus de 70 % selon qu'ils aient été menés respectivement sous air ambiant ou purifié. Pour un niveau de dopage plus important, les taux de récupération sont assez cohérents bien que la répartition entre phase gazeuse et particulaire ne soit pas rigoureusement identique. **Ces taux sont en moyenne supérieurs à 60%. Dans des conditions de prélèvement à l'air ambiant, il convient donc de ne prendre en compte que les valeurs excédant quelques ng/m^3 .**
- Phosmet** : on note de faibles taux de récupération pour le dopage à 1 ng/m^3 mené sous air ambiant, la faible proportion de substance piégée n'étant présente que sur le filtre. Ces taux deviennent supérieurs à 60 % pour le dopage de 10 ng/m^3 avec une répartition équilibrée de la substance entre le filtre et la mousse.

Pour ces conditions d'essais, le taux de récupération moyen est de l'ordre de 70 %. Dans des conditions de prélèvement à l'air ambiant, il convient donc de ne prendre en compte que les valeurs excédant quelques ng/m^3 .

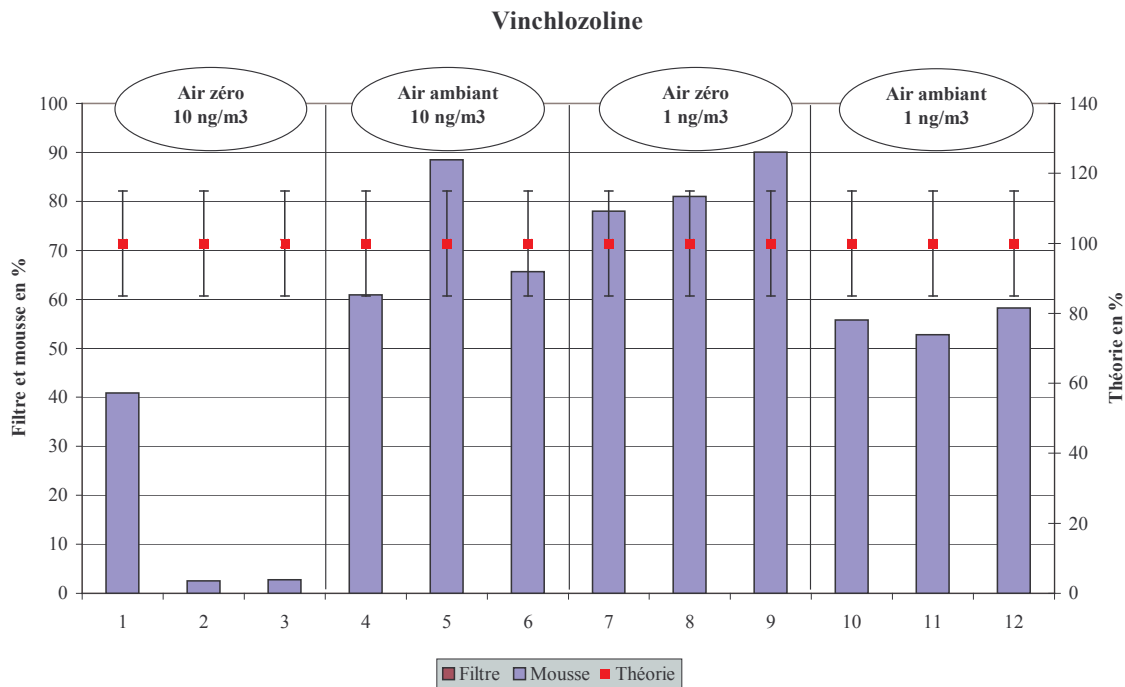




- **Simazine** : Les résultats de cette substance ne sont pas satisfaisants au regard des critères de validation de la norme X 43058 . Il semble que la molécule migre puis traverse la mousse sans être aucunement retenue lors des essais sous air ambiant. **Les supports de collecte sont inadaptés aux conditions de prélèvement de terrain avec ce type de préleveurs.**
- **Tébutame** : Cette substance est principalement piégée sur la mousse. **Les taux de récupération obtenus sous air ambiant sont homogènes pour les deux niveaux de dopages réalisés et se situent au voisinage des 65%.**



- Tolyfluanide** : Cette substance migre totalement du filtre pour être piégée partiellement dans la mousse. Les taux de récupération obtenus sous air purifié conduisent à des valeurs inférieures à ceux obtenus sous air ambiant. Ces derniers sont relativement homogènes pour les deux niveaux de dopages réalisés et dépassent dans tous les cas les 60%.



- **Vinchlozoline** : Cette substance migre totalement du filtre pour être piégée partiellement dans la mousse. On note que les taux de récupération obtenus pour un dopage de 10 ng/m³ sous air purifié conduisent à des valeurs très inférieures à celles obtenues **sous balayage d'air ambiant**. Ces derniers sont assez homogènes pour les deux niveaux dopages réalisés, **la plupart des taux de récupération se situant au voisinage des 60%**, ce qui correspond à peu près au rendement d'extraction relevé en laboratoire.

BILAN DES DOPAGES DYNAMIQUES

Les essais réalisés ont permis la mise en évidence dans de nombreux cas d'une différence importante de comportement des substances en fonction des conditions d'essais, en particulier la nature de l'air utilisé pour le balayage des échantillons dopés. Ils démontrent désormais la nécessité de réaliser ce type d'essais avec un balayage d'air ambiant afin de se rapprocher au mieux des conditions réelles de prélèvement de terrain.

L'influence de la quantité de dopage sur la capacité de rétention des supports mis en œuvre a également été mise en évidence. Ainsi on a constaté des phénomènes de migration à forte concentration de nombreux composés pour lesquels ce phénomène n'était jusqu'alors que peu important. L'efficacité de piégeage de la méthode n'en semble pas altérée.

Par ailleurs, la répétition des essais a permis de constater que la répétabilité des résultats et donc le comportement des substances dans le temps était très satisfaisant au regard des conditions expérimentales variables (température de l'air, pression atmosphérique, humidité) rencontrées au cours de la réalisation des essais effectués dans un ordre aléatoire.

Le tableau ci-dessous résume les conclusions issues de la série d'essais menés sous balayage d'air ambiant quant à l'adaptation de la méthodologie de prélèvement aux différentes molécules testées. **Les résultats qui apparaissent en vert correspondent à une bonne efficacité de piégeage (rendement de récupération global compris entre 60 et 120 %) pour le Partisol et le Digitel dans les conditions des essais. Apparaissent en rouge les composés pour lesquels la méthodologie de prélèvement (Digitel ou Partisol) n'est pas adaptée, et en jaune ceux pour lesquels les résultats de mesures sont à prendre en considération uniquement si les valeurs sont supérieures à quelques ng/m³. Dans ces deux derniers cas, on notera que les données de mesures ne présenteront qu'un caractère indicatif en raison de leur sous-estimation.**

MOLECULES	Cste de Henry	Bas Volume	Haut Volume
ACETOCHLORE **	4.2 10 ⁻³	Oui	Oui
ACLONIFEN	3.0 10 ⁻³	Oui	Oui
AZOXYSTROBINE	7.3 10 ⁻⁹	Non	Non
BROMOXYNIL OCTANOATE	NR	Oui	Oui
CARBOFURAN	2.5 10 ⁻⁵	Oui	Oui
CHLORPYRIPHOS METHYL	0.235	Oui	Non
CYPROCONAZOLE	7.3 10 ⁻⁵	Oui si C>qlq ng/m ³	Oui
CYPRODINIL	7.0 10 ⁻³	Oui	Oui
DICLOFOP METHYL	0.15	Oui	Oui
DIMETHENAMIDE	8.6 10 ⁻³	Oui si C>qlq ng/m ³	Non
FENPROPIDINE	8.2 10 ⁻²	Non	Non
FLUZILAZOLE	2.7 10 ⁻⁹	Oui si C>qlq ng/m ³	Oui
HEXACONAZOLE	3.2 10 ⁻⁴	Oui si C>qlq ng/m ³	Oui
LAMBDA CYHALOTHRINE	2 10 ⁻²	Oui	Oui
METAZACLORE	5.7 10 ⁻⁵	Non	Oui
PARATHION ETHYL	NR	Oui si C>qlq ng/m ³	Non
PENDIMETHALINE	2.72	Oui	Oui
PHOSALONE	8 10 ⁻⁴	Oui si C>qlq ng/m ³	Oui si C>qlq ng/m ³
PHOSMET **	1 10 ⁻³	Oui si C>qlq ng/m ³	Oui si C>qlq ng/m ³
SIMAZINE	NR	Non	Oui
TEBUTAME	NR	Oui	Non
TOLYLFLUANIDE **	7.7 10 ⁻²	Oui	Oui
VINCHLOZOLINE	NR	Oui	Non

On remarquera que quelques composés présentent des comportements opposés suivant le type de préleveur mis en œuvre, ce qui peut s'expliquer par une migration des substances concernées directement influencée par la vitesse ou la durée du balayage d'air selon les cas. On notera enfin que la méthodologie de prélèvement s'avère adaptée à quelques composés présentant une volatilité élevée tels la pendiméthaline et le diclofop méthyl.

Les éléments de ce tableau sont à intégrer dans la préparation des campagnes de mesures des AASQA et surtout lors de la phase de dépouillement des données

5. RECHERCHE METHODOLOGIQUE ADAPTEE AUX COMPOSES VOLATILS

Ces travaux ont été engagés suite à la mise en évidence de la non adaptation de la méthodologie de prélèvement décrite dans la norme X 43058 pour un certain nombre de substances présentant des caractéristiques de volatilité prononcées. Ils ont porté sur une liste de substances représentatives des molécules non retenues par les supports de piégeage mentionnés dans la norme (filtre et mousse). Le tableau ci-dessous regroupe ces substances.

Molécules	Constante de Henry
Pendiméthaline	2.72
Chlorpyrifos méthyl	0.235
Chlorpyrifos éthyl	1.75
Diazinon	1.15 10⁻²
Trifluraline	16.8
Fenpropimorphe	0.16
Lindane	0.98
Chlorothalonil	3.4 10⁻²
Dichlorvos	0.19
Diflufenicanil	3.3 10⁻²
Deltamethrine	3.1 10⁻²
Cypermethrine	2.4 10⁻²

IDENTIFICATION DES SUPPORTS SOLIDES

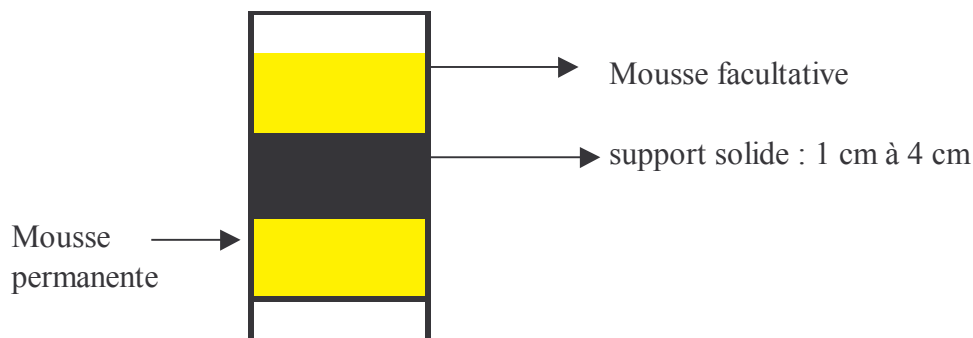
Nos travaux ont été orientés vers la recherche de supports adaptés à la mise en œuvre sur les préleveurs dont sont actuellement équipées les AASQA. Il était en effet inenvisageable de développer une méthode mettant en œuvre un appareillage spécifique. Dans un premier temps les fournisseurs habituels de mousse ont été contactés afin de vérifier la possibilité de disposer de mousses de densités différentes avec une qualité de fabrication permettant de garantir la propreté et l'uniformité du produit. Il nous a été précisé qu'une seule qualité de mousse était disponible, celle dont les caractéristiques sont précisées dans la norme X 43058. Dans ces conditions, nous avons axé nos travaux sur une configuration de piégeage sur support solide pris en sandwich entre deux couches de mousse classique. Les supports solides mis en œuvre dans les prélèvements

sur tubes de désorption thermique (Tenax, Carbosieve, Chromosorb,...) ont été écartés de notre sélection en raison de leur granulométrie très faible qui induit une perte de charge trop importante pour les préleveurs habituels. Nous avons donc retenu quelques supports de nature différentes présentant des caractéristiques géométriques (granules, bâtonnets, billes,...) compatibles avec le fonctionnement des préleveurs dont les tarifs sont adaptés à un usage unique:

- trois tamis moléculaires de porosités 0.3, 0.5 et 1 nm
- trois charbons actifs de fournisseurs différents (Picactif, VWR, Merck)
- quatre résines XAD-2, XAD-4, XAD-7 et XAD-16

TESTS PRELIMINAIRES

Les premiers essais étaient destinés à déterminer la compatibilité des supports avec les conditions de fonctionnement imposées par les différents préleveurs. La figure ci-dessous illustre la configuration des supports « sandwich » testés.



On notera que la mousse supérieure n'est facultative que pour le Digital dans le cas de certains supports.

Les essais ont consisté à vérifier le fonctionnement correct des préleveurs Digital et Partisol avec des charges de supports solides variant entre 1 et 4 cm (ce qui équivaut selon la nature du support à 20-50 g de matière).

Dans le cas du Partisol, le prélèvement s'effectue par l'intermédiaire d'une pompe à membrane qui permet de supporter une perte de charge relativement importante. De plus le débit de prélèvement étant faible, la dépression occasionnée à l'intérieur de la cartouche PUF est faible ce qui entraîne ni déformation des couches de mousse ni l'aspiration du support solide entre les parois de la cartouche et la mousse inférieure. Etant donné ces conditions de fonctionnement, les différents supports n'ont pas entraîné de dysfonctionnement de ce préleveur. **Les conditions retenues pour les essais ultérieurs ont été les suivantes : 2 cm de mousse + 2 cm de support solide + 2 cm de mousse.**

Pour le Digital, les différents essais sont reportés dans les tableaux suivants.

Débit l/min	Hauteur charbon actif cm	Filtre	Mousse supérieure	Perte de charge
500	2	avec	sans	0,8
500	2	avec	avec	0,83
500	4	avec	sans	Surcharge
400	4	avec	sans	0,8
450	4	avec	sans	0,84
450	4	avec	avec	0,84
500	4	avec	avec	surcharge

Essais sur Digital avec le charbon actif

Débit l/min	Hauteur résine XAD2 cm	Filtre	Mousse supérieure	Perte de charge
500	1	avec	sans	surcharge
500	1	sans	sans	0,83
450	1	avec	sans	surcharge
400	1	avec	sans	0,83
400	1	avec	avec	0,83
400	2	avec	sans	surcharge
350	2	avec	sans	surcharge
300	2	avec	sans	0,84
300	2	avec	avec	0,84

Essais sur Digital avec résine XAD-2

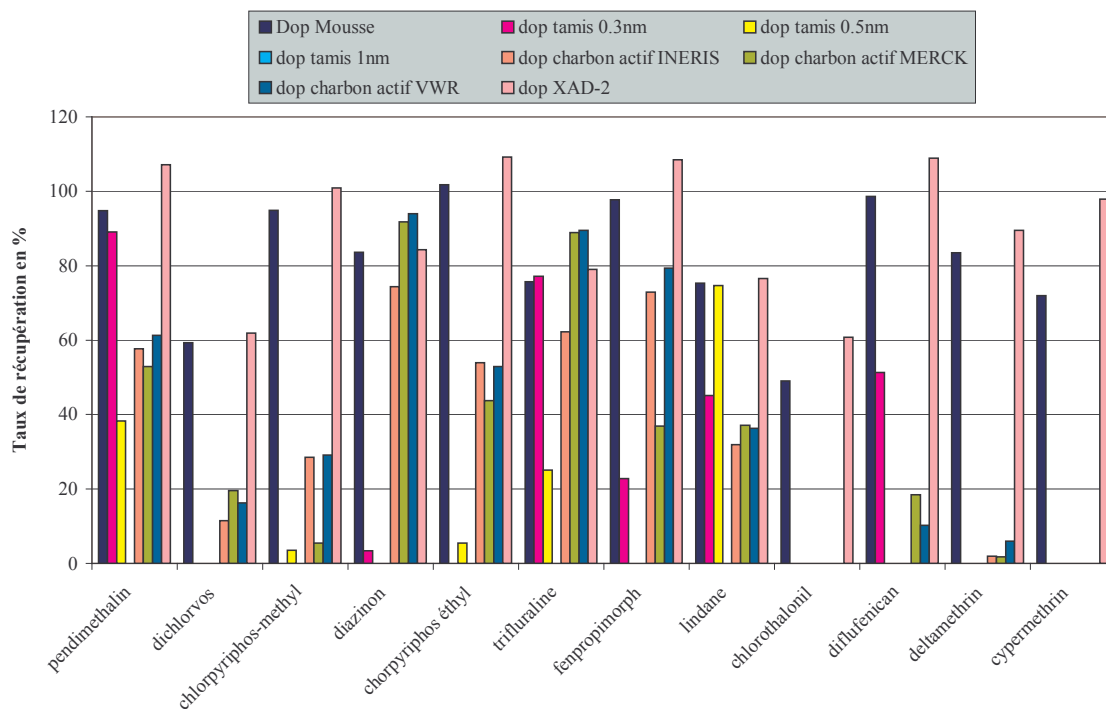
Le prélèvement sur Digital s'effectue par l'intermédiaire d'une turbine qui tolère une perte de charge limitée avant de se déconnecter en cas de surcharge. La valeur de la perte de charge est indiquée sur un afficheur de l'appareil. On notera que les résines, de granulométrie plus faible que les charbons actifs, conduisent à des conditions de débits et de hauteur de charge en support solide plus faibles que dans le cas des charbons. On notera que les résines XAD-7 n'ont pas été retenues dans les essais ultérieurs en raison du tassement de la mousse lié à la forte perte de charge occasionnée et leur migration progressive (infiltration entre la paroi de la nacelle et la mousse inférieure) en direction de la turbine. **Les résultats des essais préliminaires nous ont conduit à mener les essais ultérieurs avec 2.5 cm de mousse + 2 cm de support solide + 2.5 cm de mousse.** Les mousses de 2.5 cm de hauteur sont disponibles auprès des fournisseurs habituels.

RESULTATS DES TESTS STATIQUES

Une série d'essais statiques, réalisés au laboratoire de chromatographie de l'INERIS, a consisté à doper de 1 µg de chaque substance 10 à 15 g de support solide, puis à réaliser l'extraction à l'ASE selon la procédure retenue par l'INERIS

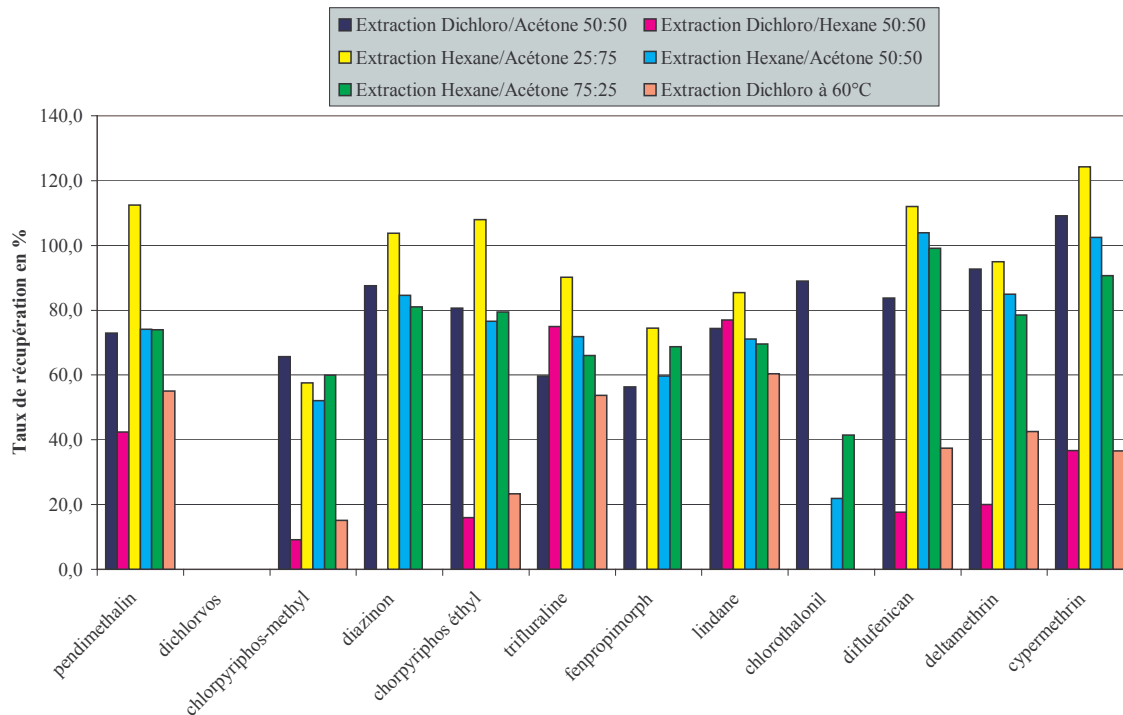
(dichlorométhane) afin de déterminer les rendements d'extraction de chaque support. En raison de l'absence des autres résines au moment de leur réalisation, seule la XAD-2 a fait l'objet des essais

Les résultats de ces essais sont reportés sur le graphique ci-dessous.



Sur l'ensemble des substances, on peut constater que les rendements d'extraction de la mousse PUF et de la résine XAD-2 sont homogènes et dans la plupart des cas plus élevés que les autres supports. Les autres supports présentent des rendements plus variables suivants les substances. On note que l'extraction au dichlorométhane à l'ASE des tamis moléculaires se révèle peu efficace sur l'ensemble des substances testées, voire totalement inefficace dans le cas du tamis moléculaire 1nm. Ces constatations traduisent le fait que les substances dopées restent fixées sur les différents supports dans les conditions d'extraction mise en œuvre. Elles permettent également de supposer un important potentiel de piégeage des supports concernés. Il reste à identifier les conditions d'extraction adaptées.

Suite à ces constats, il a été entrepris une série de tests d'extraction qui ont intégré des modifications de la procédure habituelle sur les supports présentant des rendements de récupération les plus faibles. Les paramètres modifiés étaient la nature du solvant d'extraction et la température d'extraction au dichlorométhane. Les résultats de ces essais sur chaque support sont reportés sur les graphiques ci-dessous.

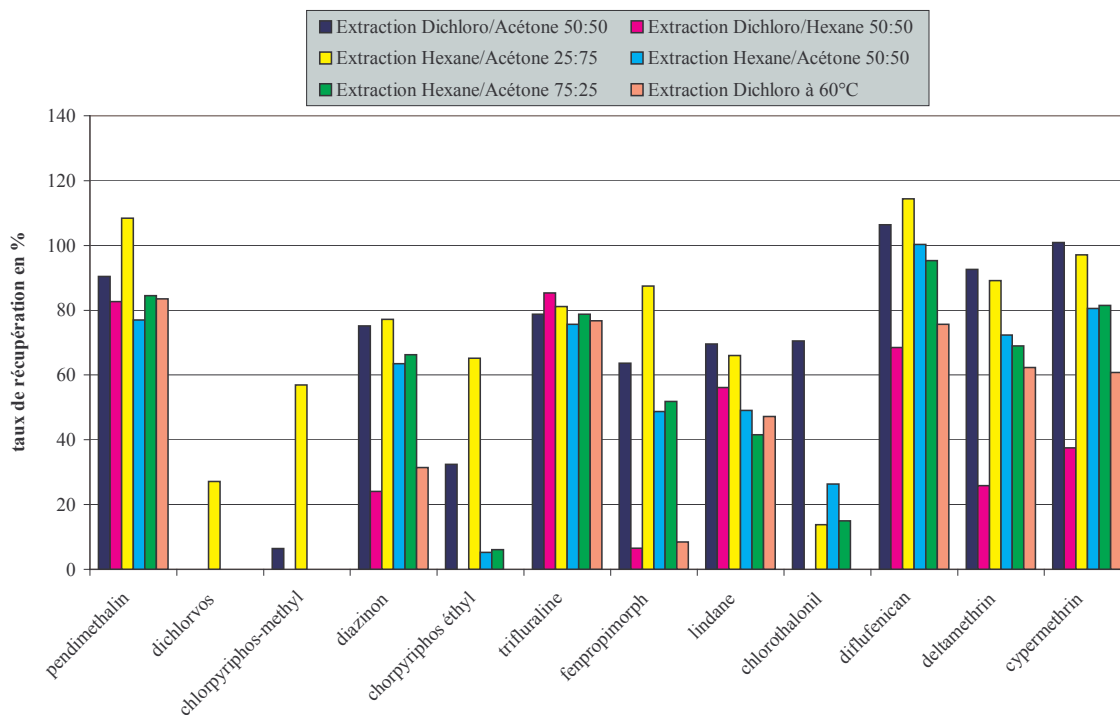


tamis moléculaire de porosité 0.5 nm

On constate que les extractions réalisées avec le dichlorométhane seul ou en mélange avec l'hexane conduisent à des rendements de récupération médiocres.

Les rendements de récupération obtenus en utilisant un mélange hexane/acétone dans les proportions respectives 25/75 ou 50/50 montrent une amélioration sensible.

Le mélange dichlorométhane/acétone en proportion 50/50 présente également des résultats satisfaisants sur l'ensemble des substances testées, particulièrement remarquable dans le cas du chlorothalonil, et exception faite du dichlorvos qui n'est extrait par aucun des solvants.

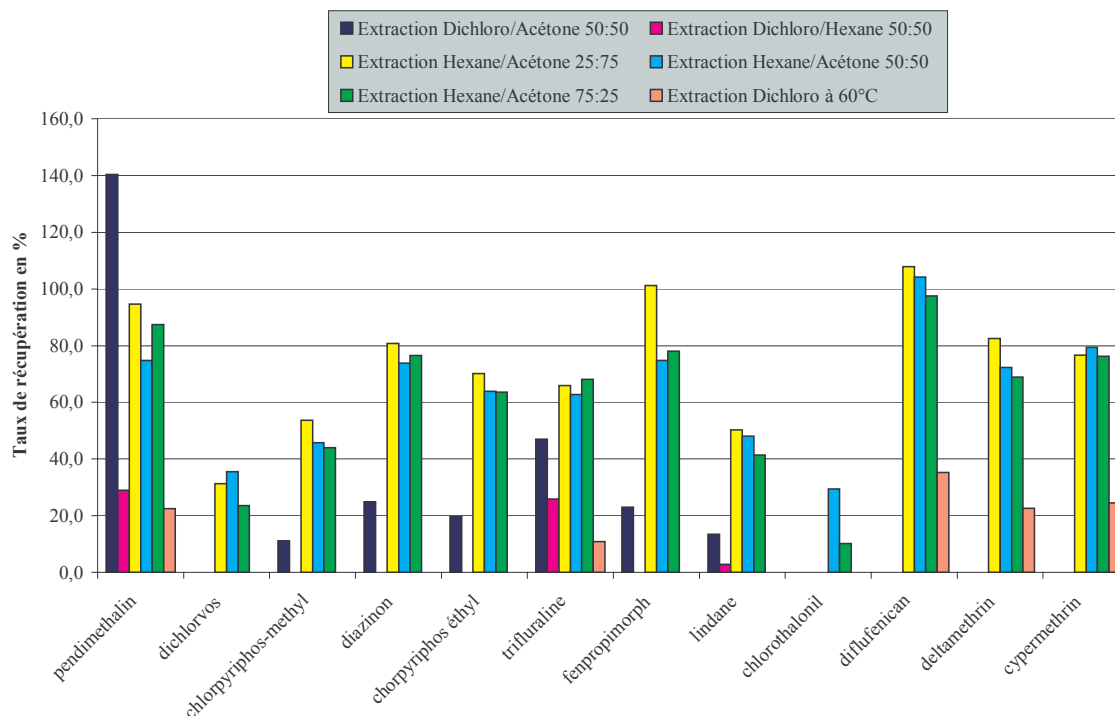


tamis moléculaire de porosité 0.3 nm

On constate que les extractions réalisées avec le dichlorométhane seul ou en mélange avec l'hexane conduisent à des rendements de récupération inégaux suivant les substances considérées.

Les rendements de récupération obtenus en utilisant un mélange hexane/acétone dans les proportions respectives 25/75 ou 50/50 montrent une amélioration sensible.

Le mélange dichlorométhane/acétone en proportion 50/50 présente également des résultats satisfaisant sur l'ensemble des substances testées, et en particulier dans le cas du chlorothalonil et exception faite du dichlorvos.



tamis moléculaire de porosité 1 nm

On constate que les extractions réalisées avec le dichlorométhane seul ou en mélange ne permettent pas d'améliorer notablement les rendements de récupération. Il est vraisemblable que ce solvant ne soit pas adapté à ce support. Les rendements de récupération obtenus en utilisant un mélange hexane/acétone dans les proportions respectives 25/75 ou 50/50 présentent une amélioration sensible. On note toutefois que certaines substances sont extraites avec un rendement faible (dichlorvos, chlorothalonil,...).

Au terme de ces essais, il apparaît que les tamis moléculaires, s'ils devaient être utilisés pour les prélèvements de pesticides, impliqueraient une modification de la nature du solvant d'extraction en fonction de la porosité du tamis mis en œuvre.

Si les essais réalisés apportent des réponses quant à la nature de ce solvant, il restera à optimiser la procédure d'extraction à l'ASE en jouant notamment sur les paramètres température, durée et nombre de cycle.

L'extraction des charbons actifs conduit à des résultats hétérogènes suivant les substances et nécessiterait également une optimisation.

Dans l'immédiat, il a été décidé de procéder à quelques tests dynamiques exploratoires afin de déterminer l'efficacité de piégeage des charbons actifs et résines XAD.

RESULTATS DES TESTS DYNAMIQUES

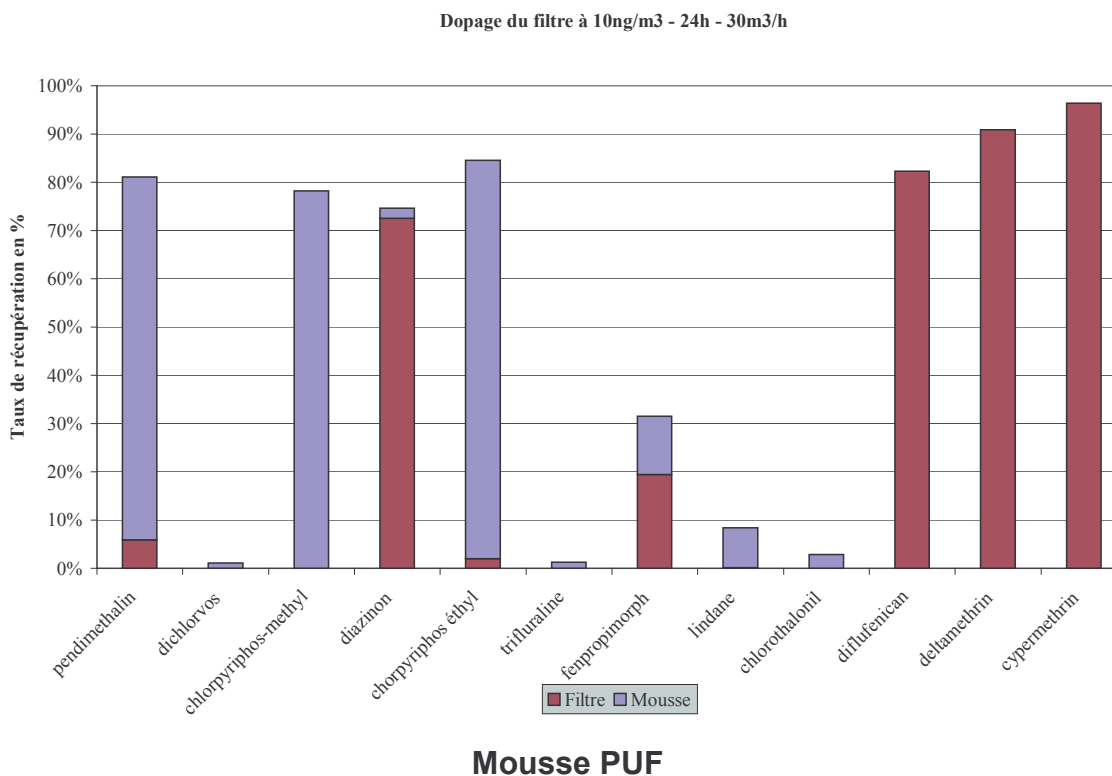
Les filtres ont été dopés à l'aide de seringues micrométriques et de solutions concentrées de pesticides afin d'obtenir des concentrations ambiantes équivalentes à 10 ng/m^3 . Les solutions ont été déposées sur les filtres en plusieurs points répartis sur l'ensemble de la surface. Les filtres dopés ont été ensuite immédiatement placés dans les préleveurs ainsi que les mousses appropriées. Le prélèvement a ensuite été réalisé sous air purifié aux débit et temps de prélèvement définis : $30 \text{ m}^3/\text{h}$ pendant 24 h pour le Digitel, $1 \text{ m}^3/\text{h}$ pendant 24 h pour le Partisol.

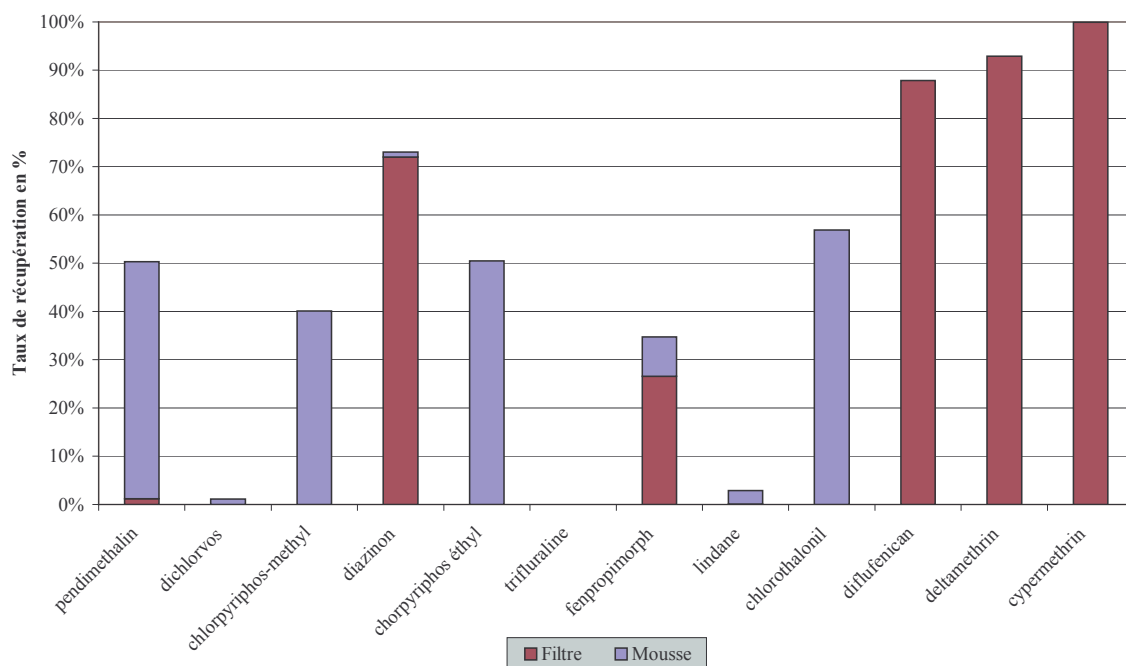
Les échantillons (filtre + mousse) ont ensuite été emballés séparément sous film aluminium calciné et sachet plastique puis stockés à température $< -18 \text{ }^\circ\text{C}$ en attendant leur traitement extraction/concentration/analyse au laboratoire de chromatographie de l'INERIS. L'extraction a été réalisé à l'ASE avec le dichlorométhane à une température de $90 \text{ }^\circ\text{C}$.

Les extraits ont été ensuite analysés par chromatographie en phase gazeuse afin de déterminer la quantité résiduelle présente pour chaque substance. Le rapport entre la quantité résiduelle et la quantité initiale détermine le rendement de piégeage. La méthode de prélèvement est considérée validée pour une substance donnée lorsque son rendement de piégeage est compris entre 60 et 120 %.

5.1.1 HAUT DEBIT

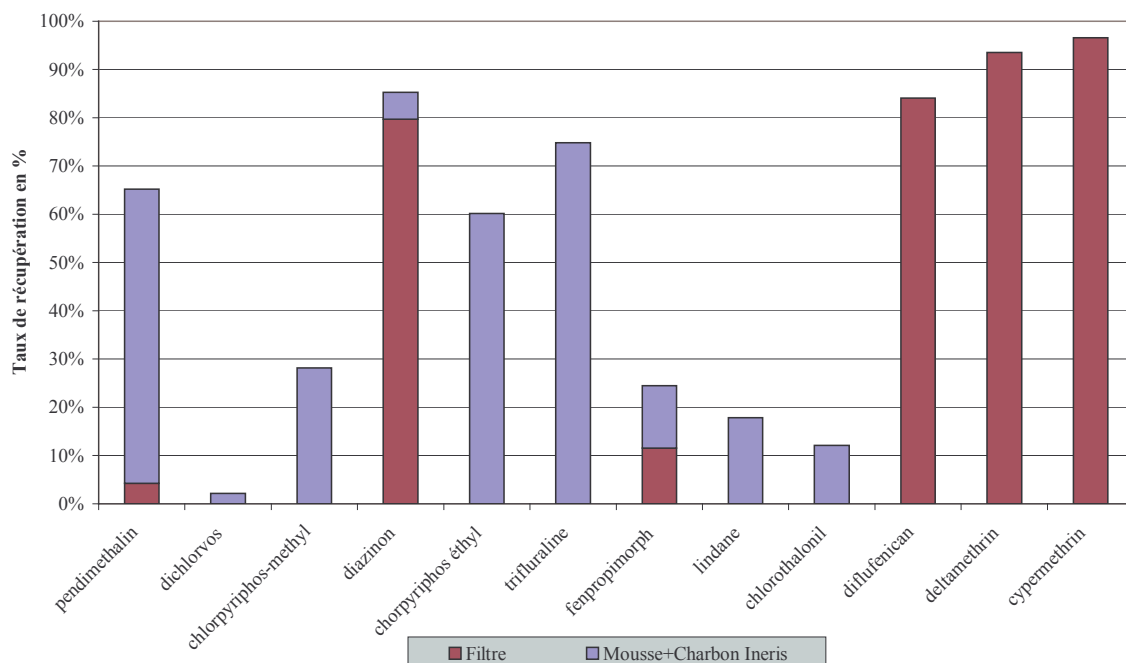
Les premiers essais ont été effectués sur la mousse PUF et ont servi de données de référence. Leurs résultats sont repris sur les deux graphiques ci-dessous.



Dopage du filtre à 10ng/m³ - 24h - 30m³/h

Mousse PUF

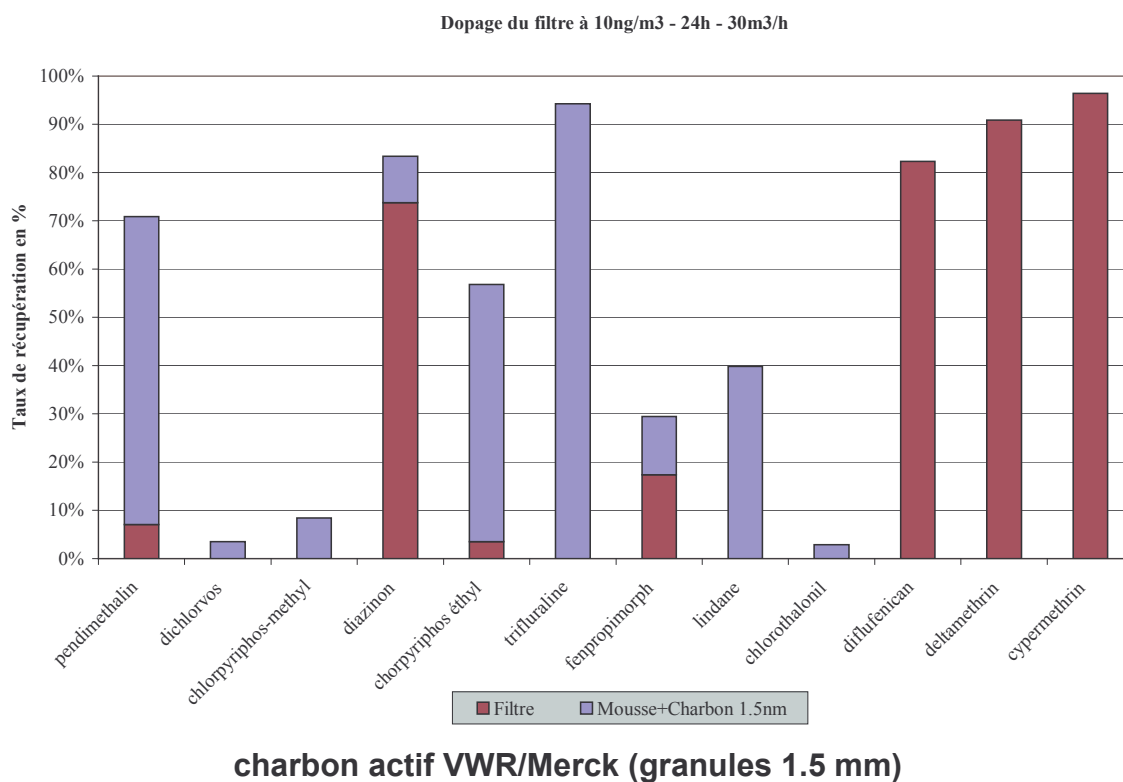
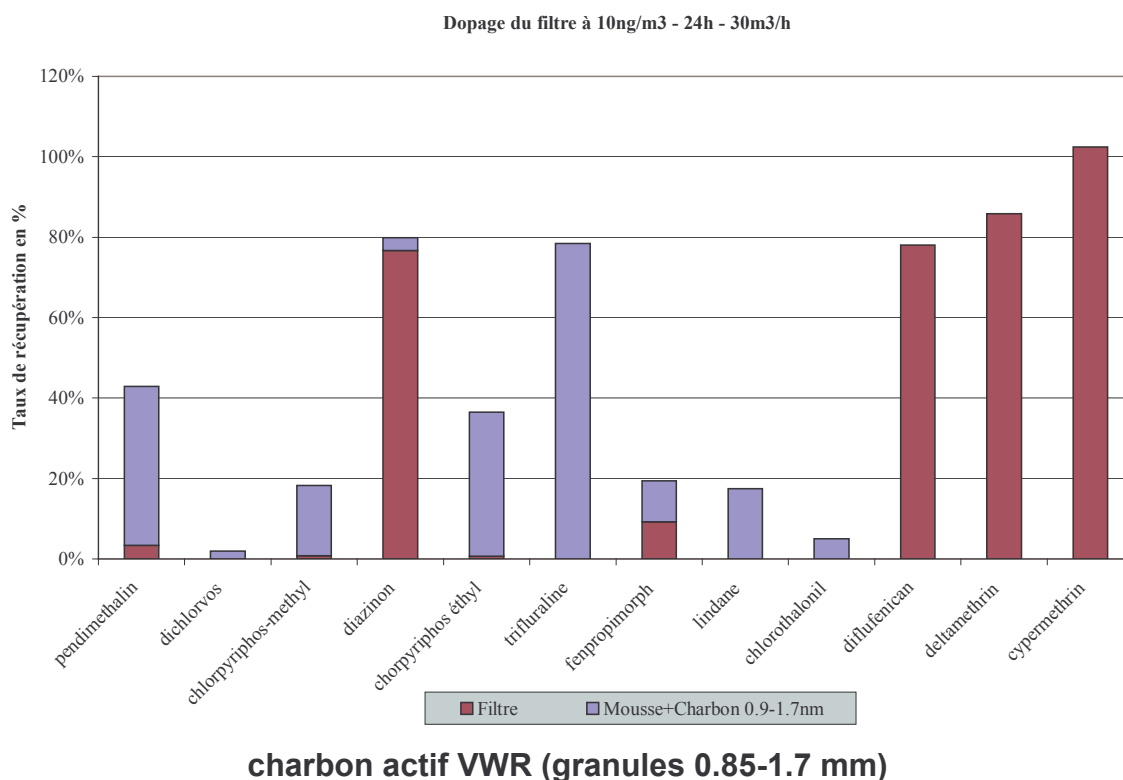
On note que les résultats sont cohérents entre les deux essais, mais présentent une variabilité importante du taux de récupération pour quelques substances (pendiméthaline, chlorpyrifos méthyl et éthyl, chlorothalonil).

Dopage du filtre à 10ng/m³ - 24h - 30m³/h

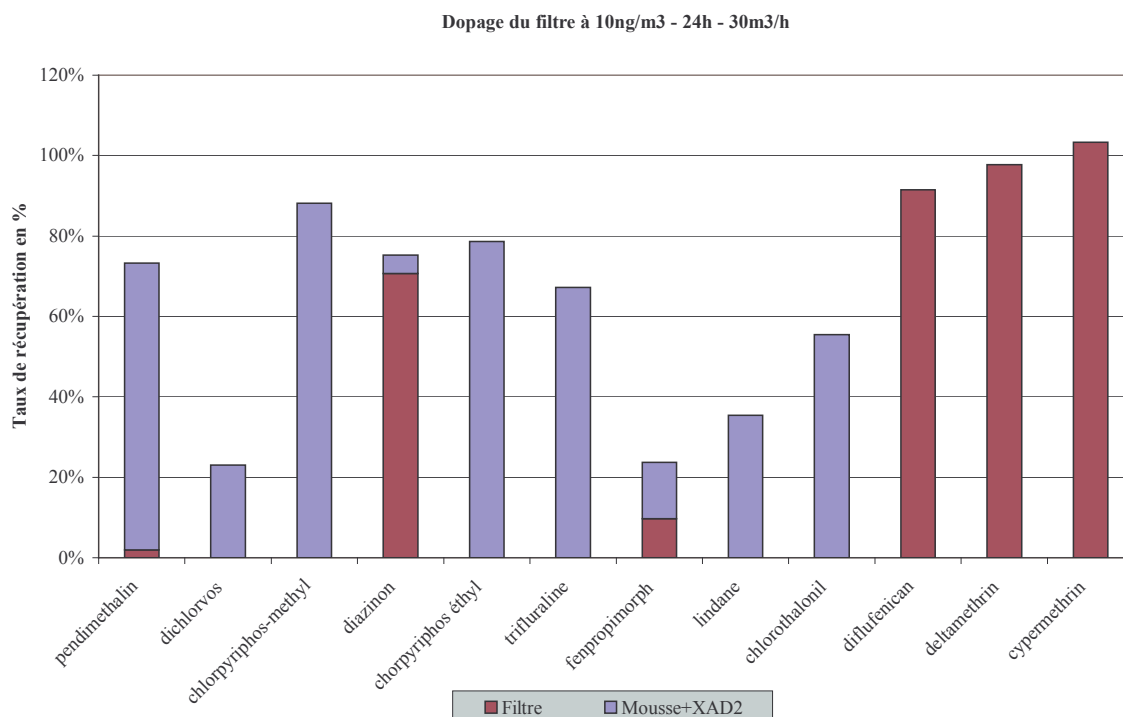
charbon actif PICTACTIF (granules non calibrées)

Les essais sur charbon actif ont été menés au même débit que les mousses PUF (30 m³/h). Le graphique ci-dessus nous enseigne que **ce charbon actif permet un piégeage efficace de la trifluraline**. Toutes les autres substances ne

présentent pas de modification sensible de leur taux de récupération par rapport à ceux obtenus avec la mousse PUF seule.



Les graphiques ci-dessus présentent les résultats des deux autres charbons actifs. Ils montrent **des améliorations notables du taux de récupération uniquement pour la trifluraline, et dans une moindre mesure pour le lindane.**



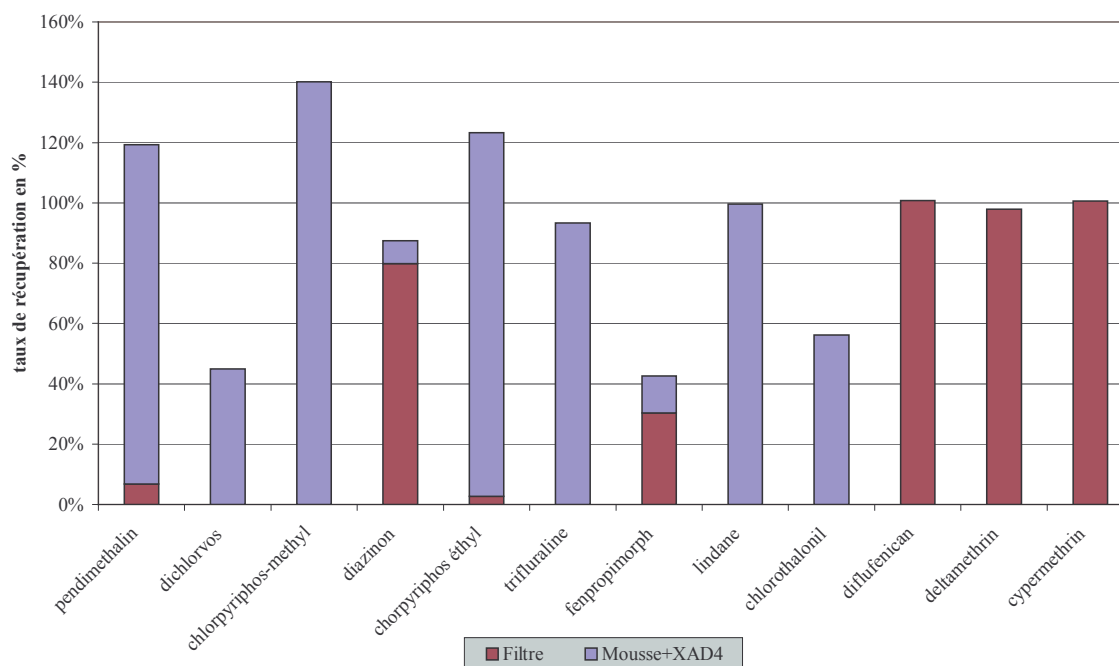
Résine XAD-2

Les essais sur la résine XAD-2 ont nécessité la diminution du débit de balayage à 24 m³/h pour éviter la surcharge de la turbine du préleveur. Les résultats présentés sur le graphique ci-dessus nous montrent des **taux de récupération supérieurs à ceux obtenus avec les mousses PUF pour la plupart des substances**. Ces améliorations sont **particulièrement** remarquables dans le cas de :

- **la trifluraline**
- **le lindane**
- **le chlorothalonil**
- **le dichlorvos**

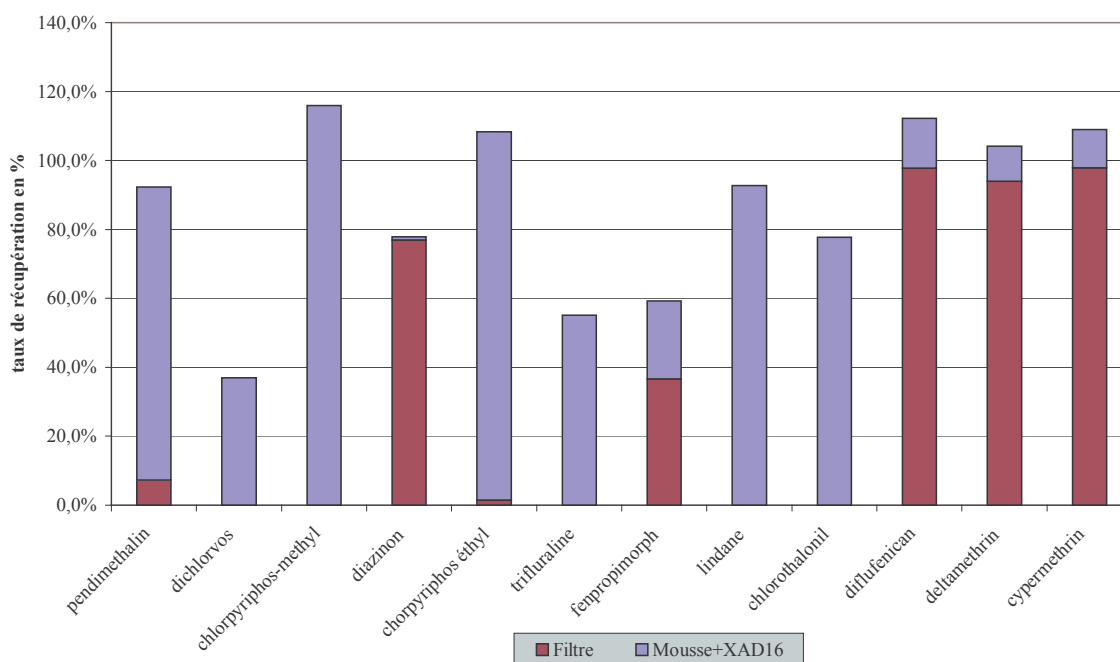
Pour ces composés, **les taux de récupération observés sont proches de ceux relevés lors des essais statiques sur le même support.**

Dopage du filtre à 10ng/m3 - 24h - 30m3/h



Résine XAD-4

Dopage du filtre à 10ng/m3 - 24h - 30m3/h



Résine XAD-16

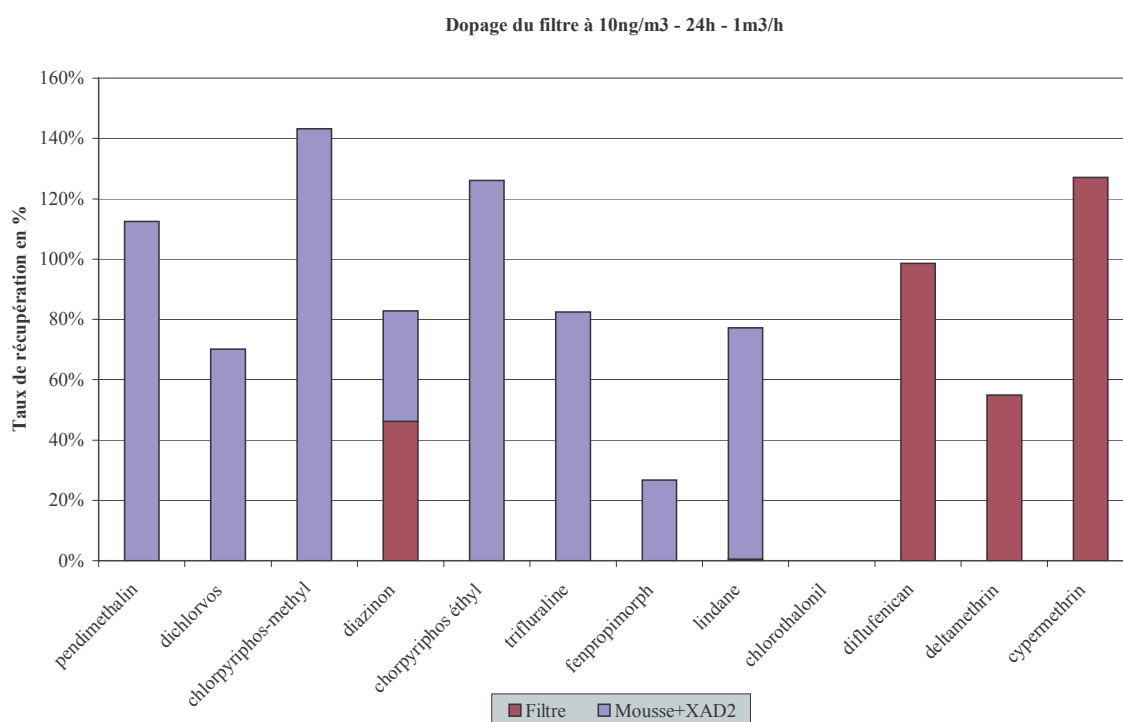
Les graphiques ci-dessus présentent les résultats des essais effectués avec les résines XAD-4 et XAD-16. Ces supports ont nécessité la diminution du débit de balayage d'air à 15 m³/h afin d'éviter la surcharge de la turbine du préleveur. Les taux de récupération de ces supports présentent globalement les mêmes caractéristiques. **Par rapport aux résultats des mousses PUF, on note une amélioration sensible de l'efficacité de piégeage sur l'ensemble des**

composés. Comparés à ceux de la résine XAD-2, on note que le fenpropimorphe, le lindane, le chlorothalonil et le dichlorvos sont mieux piégés ; par contre la trifluraline présente un taux de récupération légèrement plus faible en moyenne. On notera également le fait que la résine XAD-16 présente une tendance à migrer partiellement le long des parois de la nacelle et de la mousse inférieure.

5.1.2 BAS DEBIT

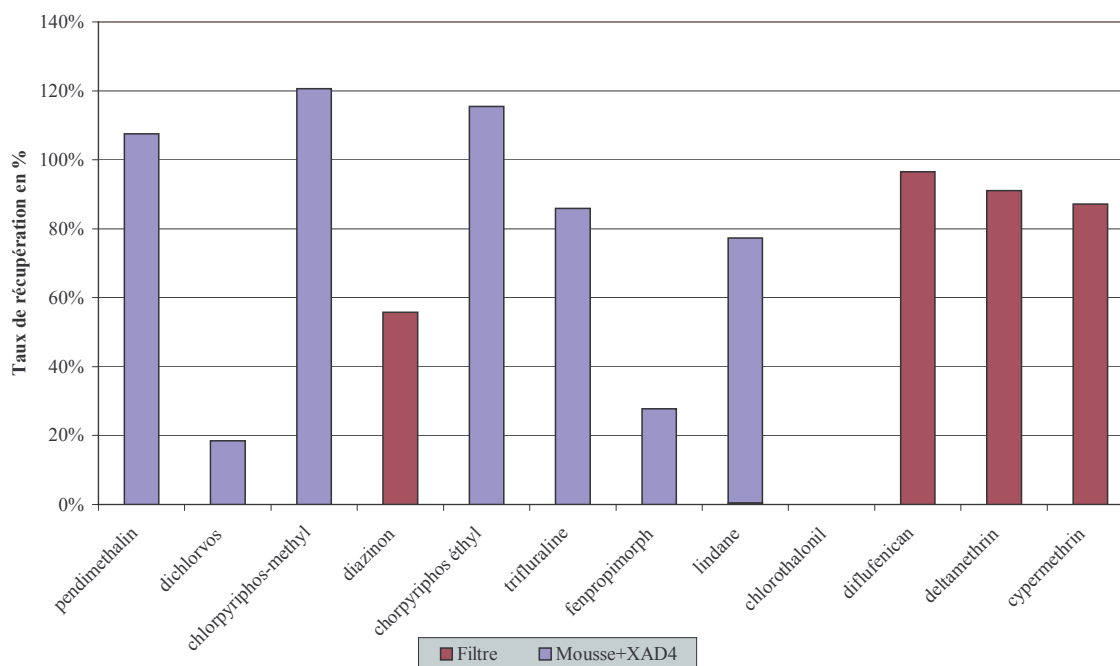
Les essais à bas débit ont été menés sur une durée courte 24 h afin d'accélérer le rythme des essais, l'objectif étant de détecter rapidement les supports ayant un potentiel de piégeage intéressant. En effet, il a été constaté lors des essais méthodologiques réalisés en 2003 que le perçage des substances non piégées était très rapide. Des essais sur 24 h sont donc suffisants pour identifier les cas de figure présentant un intérêt.

Les graphiques suivants présentent les résultats obtenus à l'aide des différents supports testés.



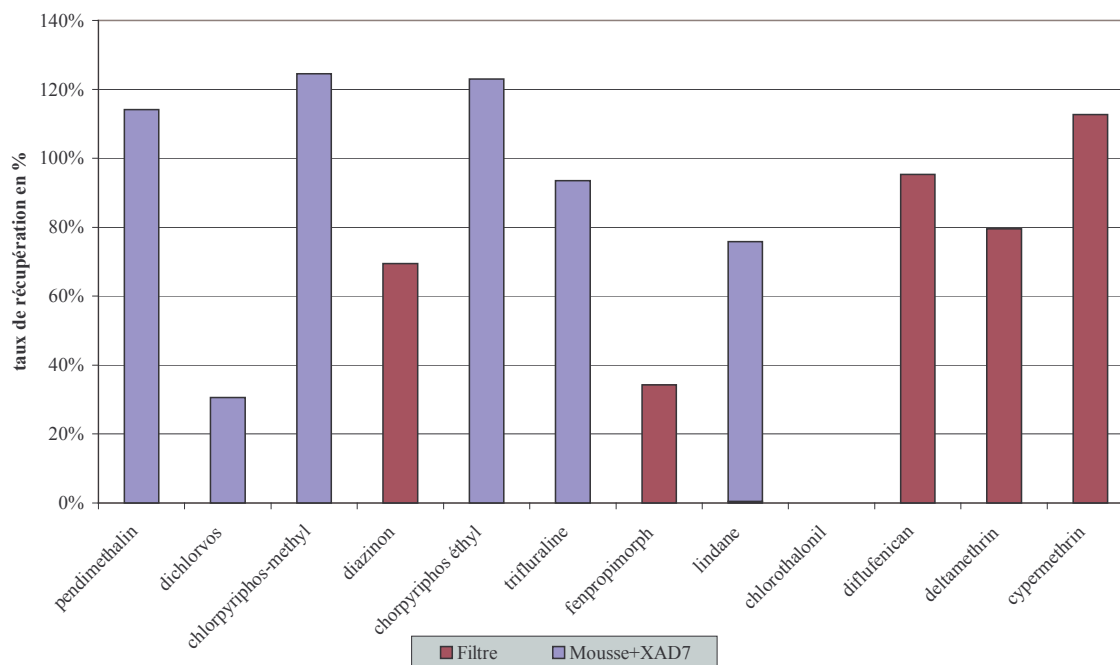
Résine XAD-2

Dopage du filtre à 10ng/m3 - 24h - 1m3/h



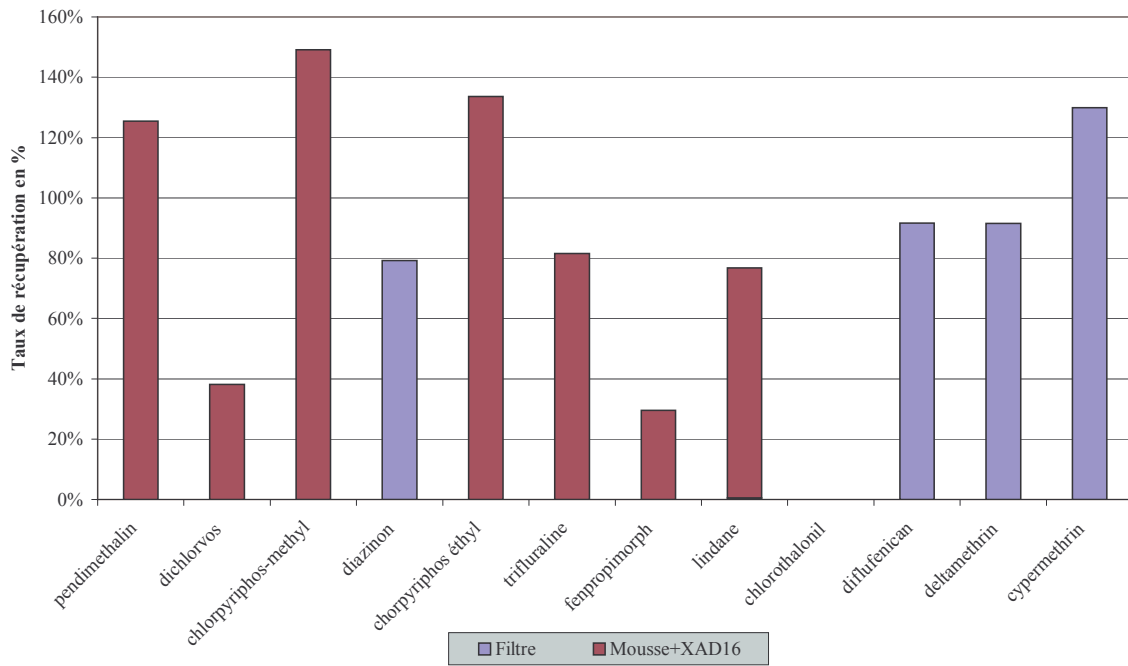
Résine XAD-4

Dopage du filtre à 10ng/m3 - 24h - 1m3/h



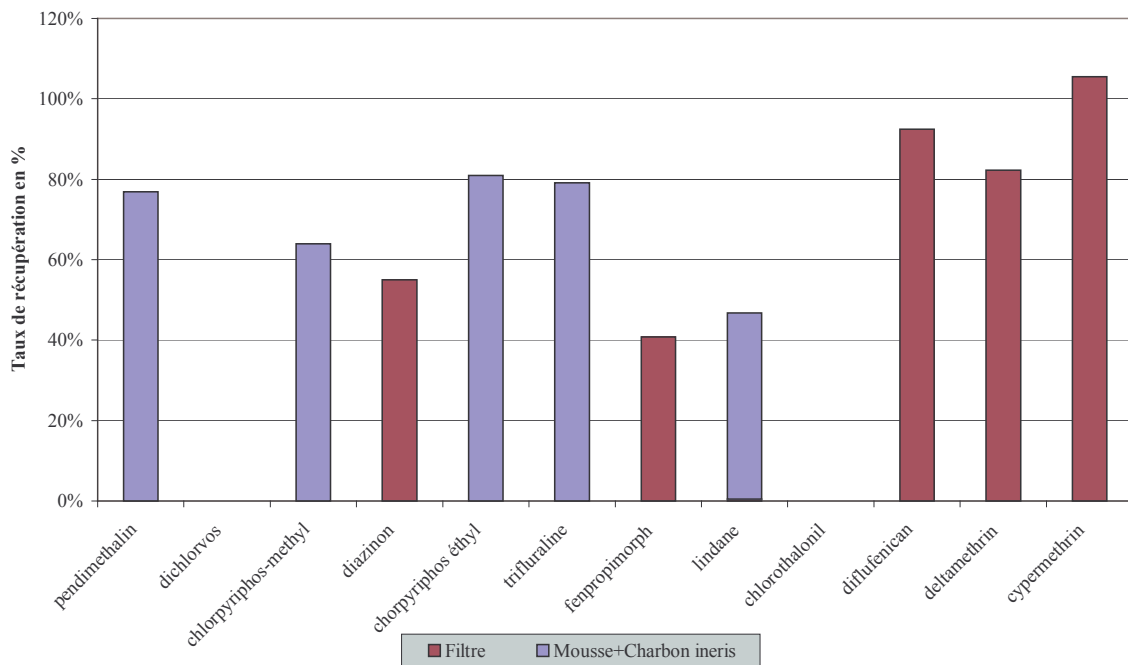
Résine XAD-7

Dopage du filtre à 10ng/m3 - 24h - 1m3/h



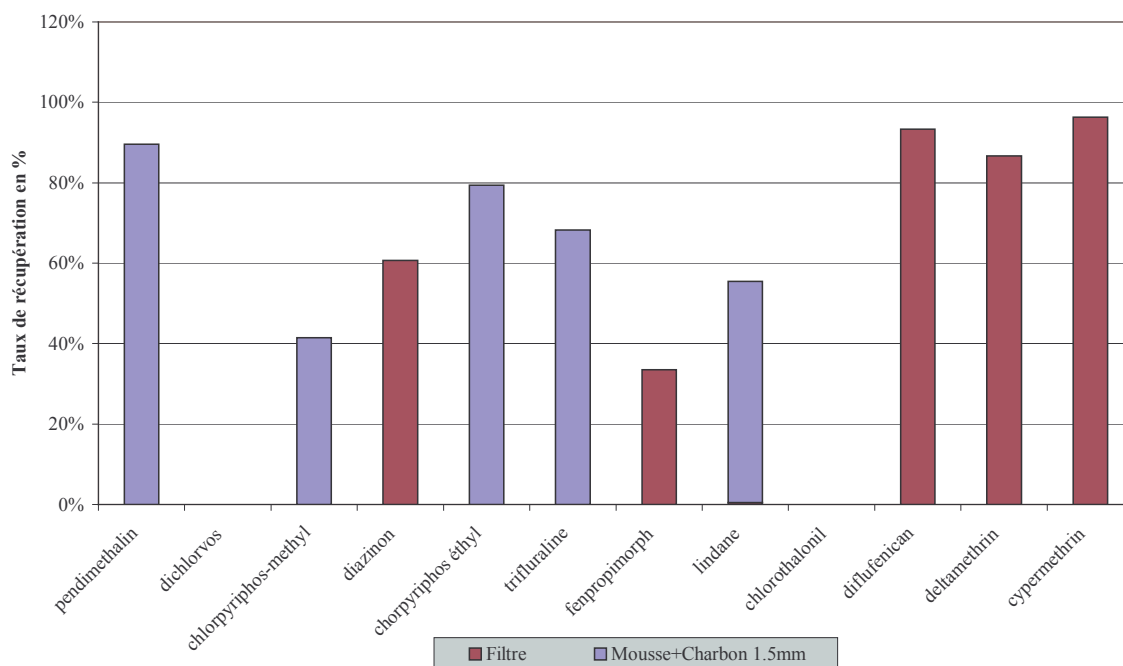
Résine XAD-16

Dopage du filtre à 10ng/m3 - 24h - 1m3/h



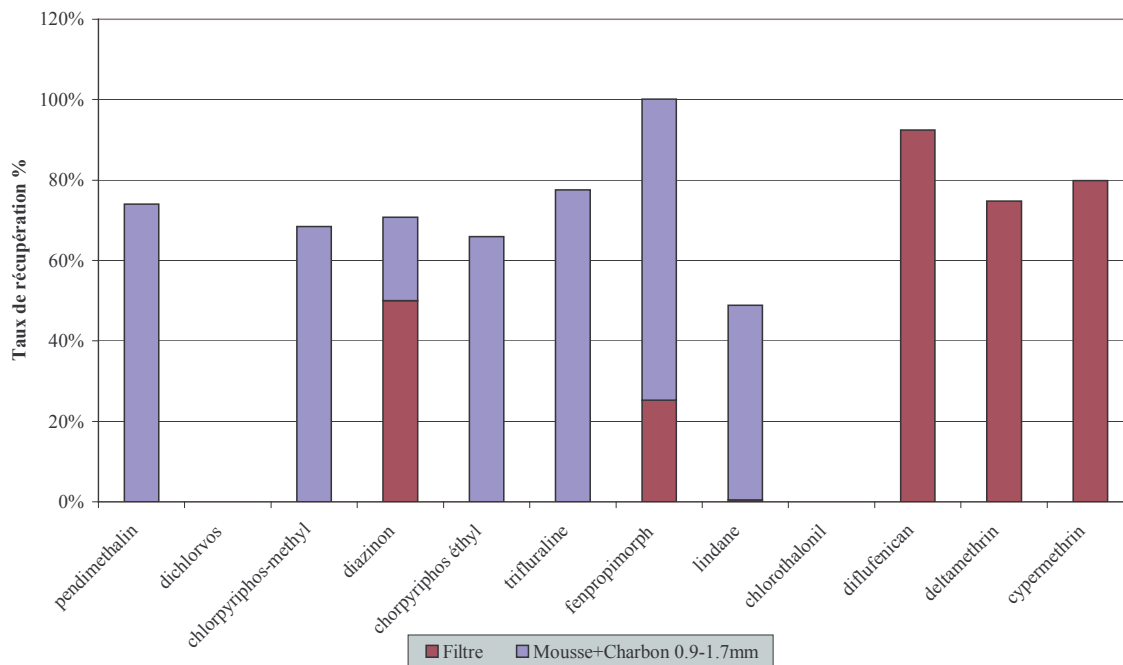
Charbon PICTIF

Dopage du filtre à 10ng/m3 - 24h - 1m3/h



Charbon actif VWR/Merck (granules 1.5 mm)

Dopage du filtre à 10ng/m3 - 24h - 1m3/h



Charbon actif VWR (granules 0.9-1.7 mm)

De l'ensemble des essais, il ressort que :

- **Les charbons actifs ne piègent ni le dichlorvos ni le chlorothalonil.** Seule une moitié des substances présente un taux de récupération satisfaisant, ces substances étant déjà correctement piégées par la mousse PUF. Au final ce type de support ne conduit à **une amélioration sensible que pour le diazinon, la trifluraline et le lindane. Le charbon actif VWR (granules 0.9-1.7 mm) semble être plus efficace que les autres en moyenne, il est le seul à présenter un taux de récupération élevé pour le fenpropimorphe.**
- Les résines présentent des résultats assez comparables à quelques détails près. On note que **le dichlorvos et le fenpropimorphe sont systématiquement mal piégés et que le chlorothalonil n'est pas retenu. La résine XAD-2 semble présenter un compromis intéressant parmi les résines testées afin de piéger une majorité de substances volatiles avec un taux de récupération répondant aux critères de la norme X 43058.** On notera en particulier qu'avec cette résine le taux de récupération du diazinon est nettement amélioré.

5.1.3 BILAN

Les résultats des essais de validation de la nouvelle liste de substances développés au chapitre 4.4 n'étant pas réceptionnés lors de la réalisation des tests des supports solides, ceux-ci n'ont été entrepris que sous air purifié. Compte-tenu des différences observées entre les résultats obtenus avec de l'air ambiant et de l'air purifié, il convient de prévoir pour 2007 une suite du programme d'essais à réaliser sous air ambiant.

Sur l'ensemble des essais, on notera que pour un même support solide, on observe des différences d'efficacité de piégeage selon le type de préleveur utilisé.

Etant donné la capacité des tamis moléculaires à fixer les substances testées, et leur facilité de mise en œuvre, il apparaît nécessaire de procéder aux tests en dynamique de ces supports.

Les charbons actifs ne piègent ni le dichlorvos ni le chlorothalonil. Le charbon actif VWR (granules 0.9-1.7 mm) semble être plus efficace que les autres

Les résines XAD présentent des résultats intéressants en terme de taux de récupération que ce soit à haut ou à bas débit. Il conviendra d'approfondir cette piste notamment en testant des mélanges de résines XAD-2 et XAD-4 afin d'améliorer plus largement les taux de récupération des substances testées.

Les résultats des essais à bas débit sont encourageants et sont à poursuivre en étendant la durée des essais au delà de 24 h.

Le dichlorvos reste une exception dans la liste des molécules testées. Il est la seule substance pour laquelle le taux de récupération a été amélioré sans toutefois atteindre les 60 % minimal requis par la norme X 43058.

6. CONCLUSION

Les essais de validation réalisés ont permis la mise en évidence dans de nombreux cas d'une différence importante de comportement des substances en fonction des conditions d'essais, en particulier la nature de l'air utilisé pour le balayage des échantillons dopés. Ils démontrent la nécessité de réaliser ce type d'essais avec un balayage d'air ambiant afin de se rapprocher au mieux des conditions réelles de prélèvement de terrain. Une dernière amélioration de nos essais consisterait à développer un dispositif de génération d'atmosphères chargées d'un aérosol de pesticides.

L'influence de la quantité de dopage sur la capacité de rétention des supports mis en œuvre a également été mise en évidence. L'efficacité de piégeage de la méthode n'en semble pas altérée.

Par ailleurs, la répétition des essais a permis de constater que la répétabilité des résultats et donc le comportement des substances dans le temps était très satisfaisant au regard des conditions expérimentales variables (température de l'air, pression atmosphérique, humidité).

Les résultats de la validation sont à intégrer dans la préparation des campagnes de mesures des AASQA, notamment lors de la sélection des préleveurs et conditions de fonctionnement, et surtout lors de la phase de dépouillement des données

On remarquera que pour quelques composés (tébutame, vinchlozoline par exemple) on observe des comportements opposés suivant le type de préleveur mis en œuvre.

On notera enfin que la méthodologie de prélèvement s'avère adaptée à quelques composés présentant une volatilité élevée tels la pendiméthaline et le diclofop méthyl.

En ce qui concerne le développement d'une méthodologie adaptée aux composés volatils, les essais réalisés sur les préleveurs classiques, bien que présentant des résultats encourageants, ne répondent que partiellement au problème posé. Ils nécessitent quelques compléments notamment en terme :

- d'optimisation des conditions d'extraction,
- d'essais à réaliser sous balayage d'air ambiant,
- de tests en dynamique des tamis moléculaires.
- extension de la durée des essais sur Partisol au delà de 24 h.

Sur l'ensemble des essais, on notera que pour un même support solide, on observe des différences d'efficacité de piégeage selon le type de préleveur utilisé.

Les charbons actifs ne piègent ni le dichlorvos ni le chlorothalonil. Le charbon actif VWR (granules 0.9-1.7 mm) semble être plus efficace que les autres

Les résines XAD présentent des résultats qu'il conviendra d'approfondir en testant des mélanges de résines XAD-2 et XAD-4 afin d'améliorer plus largement les taux de récupération des substances testées.

Enfin, le dichlorvos est la seule substance pour laquelle le taux de récupération a été amélioré sans toutefois atteindre les 60 % minimal requis par la norme X 43058.