



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



Métrologie des polluants non réglementés

**Pesticides dans l'air ambiant 2/2**

Décembre 2007

Programme 2007

F. MARLIERE







## 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, du Développement et de l'Aménagement durables 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.**





## Pesticides dans l'air ambiant 2/2

Laboratoire Central de Surveillance  
de la Qualité de l'Air

### Thème : Métrologie des polluants non réglementés



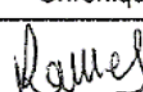
Programme financé par la  
Direction des Préventions des Pollutions et des Risques (DPPR)

Décembre 2007

Personnes ayant participé à l'étude :

F. MARLIERE – M. DALLE – J. BEAUMONT – D. GRANIER – O. DIAGO – A.  
GOUZY – J-Y. CHATELIER – J. GUARNERI

Ce document comporte 114 pages (hors couverture et annexes).

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



## TABLE DES MATIERES

<b>1. RÉSUMÉ.....</b>	<b>3</b>
<b>Partie 1 : Exploitation de la base de données des pesticides</b>	
<b>2. INTRODUCTION .....</b>	<b>11</b>
<b>3. TYPES D'INFORMATIONS CONTENUES DANS LA BASE.....</b>	<b>11</b>
<b>4. EXPLOITATION GLOBALE DES DONNÉES .....</b>	<b>14</b>
4.1 AASQA engagées dans la mesure des pesticides et typologie des sites caractérisés.....	14
4.2 Considérations générales.....	14
4.3 Synthèse des données.....	16
4.3.1 Substances non-détectées .....	20
4.3.2 Substances détectées .....	20
4.3.3 Influence du système de prélèvement .....	22
4.3.4 Influence de la coupure granulométrique.....	23
4.3.5 Influence de la constante de Henry .....	24
4.3.6 Profil des concentrations mesurées.....	25
4.3.6.1 Concentrations élevées .....	25
4.3.6.2 Concentrations moyennes et faibles .....	28
4.4 Evolution de l'activité des AASQA de 1998 à 2006.....	30
4.5 Influence de la typologie des sites .....	32
<b>5. CONCLUSION.....</b>	<b>36</b>
Déroulement des actions en cours relatives à l'exploitation nationale des données pesticides des AASQA. ....	40
<b>Partie 2 : Développements méthodologiques</b>	
<b>6. VALIDATION METHODOLOGIQUE .....</b>	<b>45</b>
6.1 Extension de la liste des substances testées .....	45
6.2 Conditions d'essais .....	46
6.3 Résultats des essais .....	47
6.3.1 Haut débit .....	47
6.3.2 Bas débit.....	58
6.4 Bilan de la validation méthodologique .....	69

<b>7. OPTIMISATION MÉTHODOLOGIQUE ADAPTÉE AUX COMPOSÉS VOLATILS .....</b>	<b>70</b>
7.1 Essais statiques .....	72
7.2 Essais dynamiques.....	73
7.3 Résultats des prélèvements des composés volatils .....	75
7.3.1 Mélange résines XAD2/XAD4 .....	75
7.3.2 Tamis moléculaire.....	93
7.4 Bilan des essais sur résines et tamis moléculaire .....	111
<b>8. CONCLUSION .....</b>	<b>113</b>



## **1. RESUME**

### **Partie 1 : Exploitation de la base de données des pesticides**

À la demande du Ministère de l'écologie, de l'aménagement et du développement durables et en accord avec l'ADEME, l'INERIS, dans le cadre du LCSQA (Laboratoire central pour la surveillance de la qualité de l'air), a constitué fin 2006 une base de données spécifique aux mesures de pesticides dans l'air ambiant sur la base des informations transmises par les AASQA (Associations agréées pour la surveillance de la qualité de l'air). Ces informations se rapportent à des campagnes ponctuelles de durées plus ou moins longues, avec des objectifs associés divers.

Dans ce contexte, l'INERIS a effectué un premier examen du contenu de la base de données « Pesticides ». Il présente les principales informations à retirer des différentes campagnes de mesures effectuées par les AASQA, celles-ci étant limitées en terme de représentativité nationale et temporelle aux seules données transmises fin 2006. La méthodologie de prélèvement des pesticides est définie dans la norme NF X 43 058 qui en précise les limites dans son annexe B. Cette base de données contient 88598 résultats de recherches de substances actives dans l'air ambiant et correspond à 1361 prélèvements réalisés sur l'ensemble du territoire par les AASQA. Sur les 156 substances recherchées, 1/3 n'a jamais été détecté.

La détection des pesticides est fortement corrélée à des phénomènes saisonniers attribuables ou non à des opérations de traitements. La constante de Henry semble également être un paramètre influant sur la probabilité de présence des pesticides dans l'air ambiant.

Seuls 10,5 % des résultats de mesure donnent lieu à une quantification de la concentration atmosphérique. Ces résultats se distribuent en 3 catégories, environ :

41 % ont été mesurées à des concentrations inférieures au  $\text{ng/m}^3$ ,

33 % à des concentrations comprises entre 1 et 10  $\text{ng/m}^3$ ,

24 % ont des concentrations supérieures à 10  $\text{ng/m}^3$ .

Un petit nombre de substances (une vingtaine) présentent une fréquence de détection et des niveaux de concentration maximum nettement supérieurs à la moyenne.

Pour ce qui est des considérations métrologiques, il est à noter que le type de préleveur mis en œuvre influence les résultats de mesures. Ainsi, le préleveur Partisol conduit à des résultats lissés et moyennés par rapport aux épisodes de concentration les plus élevés, tandis que le préleveur Digitel conduit, en raison d'une durée de prélèvement réduite (principalement 24 h) à des estimations plus proches de ces concentrations instantanées.

Par ailleurs, l'influence de la coupure granulométrique sur les résultats de mesures n'a pu être mise en évidence.

On note des fréquences de détection assez importantes lorsque les campagnes de mesures ont un objectif précis et sont ciblées sur un faible nombre de substances et peu de prélèvements. Les campagnes de type « screening » avec un nombre de prélèvements important sont judicieuses quand elles couvrent une longue période de l'année et respectent les recommandations méthodologiques de prélèvement et d'analyse.

Les substances détectées ont été pour l'essentiel recherchées en zone urbaine. Si cette première tendance était confirmée lors des prochains examens des données, ces dernières pourraient donc refléter la nature des substances auxquelles une large proportion de la population peut être exposée.

L'examen de la base de données fournit des éléments pour affiner les listes de surveillance des pesticides dans l'air.

Le contenu de la base sera complété en 2007 des données des dernières campagnes de mesures des AASQA. L'exploitation sera donc approfondie en 2008.

## **Partie 2 : Développements méthodologiques**

Les résultats des essais de validation réalisés sur de nouveaux composés issus d'une hiérarchisation à l'aide de l'outil Sph'Air sont présentés dans le tableau ci-après. Ils 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 le type de préleveur mis en œuvre et la quantité de substance de dopage.

Par ailleurs, la répétition des essais a permis de constater que la répétabilité des résultats, et donc le comportement des substances dans le temps, n'était pas systématiquement satisfaisante et pouvait être médiocre dans certains cas compte-tenu des conditions expérimentales variables (température de l'air, pression atmosphérique, humidité) rencontrées au cours de la réalisation des essais effectués dans un ordre aléatoire.

**On remarquera que de nombreux 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 utilisant un préleveur « haut volume » s'avère adaptée à quelques composés présentant une volatilité élevée tels l'Haloxfop éthoxy éthyl, l'Alphaméthrine, la Bétacyfluthrine, ou encore le Quilazofop éthyl. A l'inverse, elle ne s'applique pas au Dicofol dont la volatilité est très faible.**

**Ce constat confirme une nouvelle fois que le seul critère de la constante de Henry ne suffit pas à prédire le comportement d'une substance vis-à-vis des supports de prélèvements.**

MOLECULES	Cste de Henry	Haut Volume	Bas Volume
HALOXYFOP ETHOXY ETHYL	3.2 10 <sup>-2</sup>	Oui	Non
LINURON	2 10 <sup>-4</sup>	Oui si C>10 ng/m <sup>3</sup>	Oui
DICOFOL	2.4 10 <sup>-7</sup>	Non	Non
ETHOPROPHOS	1.61 10 <sup>-2</sup>	Non	Non
DIFENOCONAZOLE	8.9 10 <sup>-7</sup>	Oui	Oui si C<10 ng/m <sup>3</sup>
ALPHAMETHRINE	6.9 10 <sup>-2</sup>	Oui	Oui si C<10 ng/m <sup>3</sup>
BETACYFLUTHRINE	8.1 10 <sup>-3</sup>	Oui	Non
CLODINAFOP PROPARGYL	2.79 10 <sup>-4</sup>	Oui	Oui
FLUQUINCONAZOLE	2.09 10 <sup>-6</sup>	Oui	Oui si C<10 ng/m <sup>3</sup>
CHLORTOLURON	5.3 10 <sup>-5</sup>	Oui	Non
ESFENVALERATE	4.92 10 <sup>-4</sup>	Oui	Non
FIPRONIL	3.8 10 <sup>-5</sup>	Oui	Oui si C<10 ng/m <sup>3</sup>
METCONAZOLE	3 10 <sup>-5</sup>	Oui si C<10 ng/m <sup>3</sup>	Oui si C<10 ng/m <sup>3</sup>
MEVINPHOS	6.3 10 <sup>-6</sup>	Oui si C<10 ng/m <sup>3</sup>	Non
NORFLURAZON	3.5 10 <sup>-5</sup>	Oui si C<10 ng/m <sup>3</sup>	Non
PROPACHLORE	3.7 10 <sup>-3</sup>	Non	Non
PROPYZAMIDE	7.6 10 <sup>-4</sup>	Oui	Non
QUILAZOFOP ETHYL	1.1 10 <sup>-3</sup>	Oui	Oui si C<10 ng/m <sup>3</sup>
FLUFENACET **	9 10 <sup>-4</sup>	Oui	Non
ISOPHENPHOS	4 10 <sup>-3</sup>	Non	Non
MERCAPTODIMETHUR	1.2 10 <sup>-4</sup>	Non	Non

**Quant au préleveur « bas volume », il se révèle peu adapté au prélèvement d'une large majorité de substances** ce qui semble traduire la contribution majoritaire de la durée de prélèvement (par rapport au débit) dans le phénomène de migration ou de perçage des substances au travers des supports de piégeage.

En ce qui concerne le développement d'une méthodologie adaptée aux composés volatils, les essais réalisés sur un tamis moléculaire et un mélange de résines XAD4/XAD2 ont conduit à des résultats très différents lors des essais en dynamique alors que les essais statiques laissaient espérer un comportement similaire.

**L'utilisation de résines XAD4/XAD2 en mélange 70/30 permet de réels progrès dans la mise en œuvre de la méthode de prélèvements.** En effet, des résultats présentés dans le tableau ci-après, on observe 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

- la pendiméthaline
- le dichlorvos
- le tébutame

Résines XAD4/XAD2			
Molécules	Constante de Henry	Haut volume	Bas volume
Dichlorvos	0.19	oui	oui si C<10ng/m <sup>3</sup>
Trifluraline	16.8	oui	oui
Tébutame	0.015	oui	oui
Simazine	9.5 10 <sup>-5</sup>	oui si C>1 ng/m <sup>3</sup>	oui
Diazinon	1.15 10 <sup>-2</sup>	oui si C>1 ng/m <sup>3</sup>	non
Chlorpyrifos méthyl	0.235	oui	Non
Vinchlozoline	5 10 <sup>-5</sup>	oui si C>1 ng/m <sup>3</sup>	non
Chlorpyrifos éthyl	1.75	oui si C>1 ng/m <sup>3</sup>	oui si C>1 ng/m <sup>3</sup>
Fenpropimorphe	0.16	non	non
Parathion éthyl	1.3 10 <sup>-3</sup>	oui si C>1 ng/m <sup>3</sup>	oui si C>1 ng/m <sup>3</sup>
Pendiméthaline	2.72	oui	Oui
Métazachlore	5.74 10 <sup>-5</sup>	oui	oui
Lindane	0.98	oui	oui
Chlorothalonil	3.4 10 <sup>-2</sup>	non	non
Diflufenicanil	3.3 10 <sup>-2</sup>	oui si C>1 ng/m <sup>3</sup>	oui
Deltamethrine	3.1 10 <sup>-2</sup>	oui	oui si C>1 ng/m <sup>3</sup>
Cypermethrine	2.4 10 <sup>-2</sup>	oui	oui si C>1 ng/m <sup>3</sup>

On constate toutefois que l'utilisation des résines ne permet pas de répondre au piégeage efficace de tous les composés volatils. **On remarquera enfin que le préleveur « bas volume » se révèle moins performant que le « haut volume » dans les conditions d'essais retenues.**

On signalera que l'utilisation de ces supports ajoute une certaine lourdeur dans la mise en œuvre des prélèvements. Elle implique le conditionnement des différentes résines (en supplément du conditionnement des mousses), le découpage des mousses habituelles, la pesée des résines avant leur mise en place dans les cartouches de piégeage, et des précautions de mise en œuvre, celles-ci étant fortement électrostatiques.

Comme le montrent le tableau ci-dessous, les résultats des essais dynamiques sur un tamis moléculaire se révèlent assez décevants. Une large majorité de substances n'est pas retenue sur ce type de support.

Tamis moléculaire 0.5 nm			
Molécules	Constante de Henry	Haut volume	Bas volume
Dichlorvos	0.19	non	non
Trifluraline	16.8	non	non
Tébutame	0.015	non	oui
Simazine	$9.5 \cdot 10^{-5}$	oui	oui
Diazinon	$1.15 \cdot 10^{-2}$	non	non
Chlorpyrifos méthyl	0.235	non	non
Vinchlozoline	$5 \cdot 10^{-5}$	oui si $C < 10 \text{ ng/m}^3$	non
Chlorpyrifos éthyl	1.75	non	oui si $C > 1 \text{ ng/m}^3$
Fenpropimorphe	0.16	non	non
Parathion éthyl	$1.3 \cdot 10^{-3}$	non	oui si $C > 1 \text{ ng/m}^3$
Pendiméthaline	2.72	non	oui
Métazachlore	$5.74 \cdot 10^{-5}$	oui	oui
Lindane	0.98	non	non
Chlorothalonil	$3.4 \cdot 10^{-2}$	non	non
Diflufenicanil	$3.3 \cdot 10^{-2}$	oui	oui
Deltaméthrine	$3.1 \cdot 10^{-2}$	oui	non
Cyperméthrine	$2.4 \cdot 10^{-2}$	oui	non

Ce tamis moléculaire ne présente pas les caractéristiques de piégeage suffisantes pour être retenu pour des essais complémentaires. Toutefois, ce type de support reste une solution séduisante dans la mesure où il ne nécessite pas de phase de conditionnement préalable au prélèvement, il est facilement manipulable (non électrostatique) et bien meilleur marché que les résines.



## **PARTIE 1**

### **Exploitation de la base de données « pesticides »**





## **2. INTRODUCTION**

À la demande du Ministère de l'écologie, de l'aménagement et du développement durable (MEDAD) et en lien avec l'ADEME, l'INERIS, dans le cadre du LCSQA (Laboratoire central pour la surveillance de la qualité de l'air) a lancé en 2006 une opération de valorisation des données issues des campagnes de mesures des pesticides qui ont été menées au sein des AASQA (Associations agréées pour la surveillance de la qualité de l'air).

De façon à rassembler toutes les données disponibles à travers le territoire français, une note (voir annexe 1) rappelant cet objectif a été envoyé en 2006 à l'ensemble des AASQA, tout en s'adressant particulièrement à celles qui ont conduit ou qui conduisent des campagnes de mesures de pesticides.

Ces AASQA ont été contactées afin de transmettre leurs données avant fin 2006 via un formulaire de saisie. Après vérification et compilation des réponses reçues, ces éléments validés ont été « mis en base » fin décembre 2006 et sont accessibles sur le site web du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air ([www.lcsqa.org/thematique/traitements-numeriques/modelisation/base-de-donnees-pesticides](http://www.lcsqa.org/thematique/traitements-numeriques/modelisation/base-de-donnees-pesticides)), en accès réservé.

Cette première étape de construction de la base de données sera poursuivie en 2007 pour que soient intégrées les données des campagnes effectuées en 2006.

Dans un premier temps, les informations contenues dans la base ont été examinées afin de déceler les éventuelles erreurs de saisie. Celles-ci ont été corrigées courant 2007 après avoir contacté les AASQA concernées.

Les données contenues dans la base se rapportent à des campagnes ponctuelles de durées plus ou moins longues, avec des objectifs associés divers.

Ces travaux ont été réalisés dans le cadre du LCSQA et cofinancés par l'AFSSET au titre de l'Observatoire des Résidus de Pesticides (action II.4 de l'ORP : « Renseigner les niveaux de contamination de l'air extérieur »).

Le présent document constitue une première étape dans l'exploitation des données contenues dans la base. Il présente les principales informations à retirer des différentes campagnes de mesures effectuées par les AASQA, celles-ci étant limitées en terme de représentativité nationale et temporelle aux seules données transmises à fin 2006. Il conviendra donc de rafraîchir ces informations au regard des nouvelles données transmises annuellement par les AASQA.

A ce stade, il s'agit d'un document en version projet, qui n'a pas été présenté au Comité d'orientation et de Prospective Scientifique de l'ORP, celui-ci n'a donc pas émis d'avis préalable à sa diffusion.

## **3. TYPES D'INFORMATIONS CONTENUES DANS LA BASE**

Le format de la base de données comprend différentes entrées dont le tableau 1 présente un aperçu. On peut y relever les informations suivantes :

- l'AASQA qui a réalisé le prélèvement,
- le nom de la substance recherchée,

- la détection de la substance. Pour une substance donnée, l'entrée peut être soit « non détectée », soit « inférieure à la limite de détection », soit encore « inférieure à la limite de quantification », ou enfin « détectée »,
- la concentration détectée (colonne « Total ») est liée à la colonne « détection ». Si la substance est inférieure à une limite, de détection ou de quantification, cette limite est précisée dans cette colonne. Si la substance est détectée, la concentration est renseignée en ng/m<sup>3</sup>. La cellule est vide si la substance n'est pas détectée.
- Lorsqu'une AASQA a distingué les phases gazeuses et particulaires, les concentrations correspondantes sont alors précisées dans les colonnes gaz et particule. La somme de ces concentrations est théoriquement à reporter dans la colonne « Total »,
- La durée du prélèvement en heure,
- le débit de prélèvement en m<sup>3</sup>/h.
- le type de tête utilisé lors du prélèvement : TSP pour un prélèvement sans coupure granulométrique, ou PM10 pour une coupure à 10 µm.
- l'année où les données de la campagne ont été diffusées. A noter que dans certains cas un décalage important (plusieurs années) a été observé entre la campagne de mesures et l'année de diffusion.
- la date exacte de début du prélèvement,
- le département,
- la ville,
- la typologie du site de prélèvement. Les désignations sont : proximité vignes, proximité silos, proximité maraîchages, périurbain, urbain, rural, urbain peu influencé, zone viticole, zone agricole,
- la latitude et la longitude du lieu de prélèvement,
- une colonne « Information » permettant d'indiquer des précisions utiles pour caractériser la campagne de mesures effectuée.

Tableau 1 : Extrait de la base de données

Préleveur	Substance	Détection	Total	Gaz	Particule	Durée	Débit	Instrument	Période	Année	Date début	Dénudeur	Info
ATMO NDPC	pyrimicarbe	Inférieur limite détection	0,05			167,563	1	PM10	non défini	2003	20/05/2003	2	null
ATMO NDPC	prosulfocarbe	Valeur détectée	1,44184575	1,44184575		167,563	1	PM10	non défini	2003	20/05/2003	2	null
ATMO NDPC	chlorpyriphos méthyl	Inférieur limite détection	0,05			167,563	1	PM10	non défini	2003	20/05/2003	2	null
ATMO NDPC	diazinon	Inférieur limite détection	0,05			167,563	1	PM10	non défini	2003	20/05/2003	2	null
ATMO NDPC	diméthoate	Inférieur limite détection	0,05			167,563	1	PM10	non défini	2003	20/05/2003	2	null
ATMO NDPC	ethion	Inférieur limite détection	0,05			167,563	1	PM10	non défini	2003	20/05/2003	2	null
ATMO NDPC	oxydéméton-méthyl	Inférieur limite détection	0,05			167,563	1	PM10	non défini	2003	20/05/2003	2	null
ATMO NDPC	phosalone	Inférieur limite détection	0,05			167,563	1	PM10	non défini	2003	20/05/2003	2	null
ATMO NDPC	phosphamidon	Inférieur limite détection	0,05			167,563	1	PM10	non défini	2003	20/05/2003	2	null
ATMO NDPC	alachlore	Inférieur limite détection	0,05	0,05		167,563	1	PM10	non défini	2003	20/05/2003	2	null
ATMO NDPC	butraline	Inférieur limite détection	0,05			167,563	1	PM10	non défini	2003	20/05/2003	2	null
ATMO NDPC	métazachlore	Inférieur limite détection	0,05			167,563	1	PM10	non défini	2003	20/05/2003	2	null
ATMO NDPC	métolachlore	Valeur détectée	0,11		0,10980944	167,563	1	PM10	non défini	2003	20/05/2003	2	null
ATMO NDPC	pendiméthaline	Valeur détectée	0,08211837	0,08211837		167,563	1	PM10	non défini	2003	20/05/2003	2	null
ATMO NDPC	amétryne	Inférieur limite détection	0,05			50,338	1	PM10	non défini	2003	27/05/2003	2	null
ATMO NDPC	atrazine	Valeur détectée	0,45	0,06674878	0,38142159	50,338	1	PM10	non défini	2003	27/05/2003	2	null
ATMO NDPC	cyanazine	Inférieur limite détection	0,05			50,338	1	PM10	non défini	2003	27/05/2003	2	null
ATMO NDPC	déisopropylatrazine	Inférieur limite détection	0,05			50,338	1	PM10	non défini	2003	27/05/2003	2	null
ATMO NDPC	déséthylatrazine	Valeur détectée	0,09		0,08581986	50,338	1	PM10	non défini	2003	27/05/2003	2	null
ATMO NDPC	déséthylterbuthylazine	Valeur détectée	0,17	0,05085621	0,1207835	50,338	1	PM10	non défini	2003	27/05/2003	2	null
ATMO NDPC	desmétryne	Inférieur limite détection	0,05			50,338	1	PM10	non défini	2003	27/05/2003	2	null
ATMO NDPC	hydroxyatrazine	Inférieur limite détection	0,05			50,338	1	PM10	non défini	2003	27/05/2003	2	null
ATMO NDPC	hydroxyterbuthylazine	Inférieur limite détection	0,05			50,338	1	PM10	non défini	2003	27/05/2003	2	null

## **4. EXPLOITATION GLOBALE DES DONNEES**

### **4.1 AASQA ENGAGEES DANS LA MESURE DES PESTICIDES ET TYPOLOGIE DES SITES CARACTERISES**

En 2007, les résultats de neuf ASQAA ont été regroupés dans cette base : ATMO NPDC (Nord Pas de Calais), ATMO-CA (Champagne Ardenne), ATMO-PC (Poitou Charentes), LIGAIR (Centre), AIR PL (Pays de Loire), AIRAQ (Aquitaine), AIR COM (Calvados, Orne, Manche), ORAMIP (Midi Pyrénées) et AIR NORMAND (Haute Normandie).

Les prélèvements d'ATMO NPDC ont été réalisés entre 2003 et 2004 en zone urbaine et péri-urbaine.

Ceux d'ATMO-CA ont été effectués entre 2002 et 2005 en zone urbaine, rurale, agricole et viticole.

Ceux d'ATMO PC datent de 2004 mais la typologie du site n'a pas été renseignée.

Les mesures de LIGAIR ont été faites entre 2001 et 2005 en zone rurale, urbaine et péri-urbaine.

Pour AIR PL, les prélèvements ont été effectués entre 1998 et 2000 en zone urbaine, à proximité de maraîchages et en milieu urbain peu influencé.

ORAMIP a effectué ses mesures entre 2002 et 2006 en zone rurale et péri-urbaine.

AIR NORMAND a effectué ses mesures en 2004 à proximité de silos.

Quant à AIRAQ et AIR COM, leurs mesures ont été réalisées respectivement entre 2003 et 2006 en zone urbaine et viticole et entre 2003 et 2004 sur une typologie de site non renseignée.

### **4.2 CONSIDERATIONS GENERALES**

Dans sa forme actuelle, **la base de données contient 88598 résultats de prélèvements de substances actives recherchées dans l'air ambiant correspondant à 1361 prélèvements réalisés sur l'ensemble du territoire.**

Quelques **156 substances actives ont été recherchées**, sans compter les 37 métabolites ou isomères associés.

A titre d'exemple, dans le cas de l'atrazine, trois produits de dégradation ont également été mesurés : le deséthylatrazine, le desisopropylatrazine, et l'hydroxyatrazine.

Le lindane et la cyperméthrine ont également été mesurés en distinguant parfois leurs différents isomères respectifs (lindane alpha, alpha-hch, lindane gamma et cyperméthrine i,ii,iii,iii + iv, iv). Pour l'exploitation de la présente base, les dénominations des substances concernées ont été regroupées.

**Le degré de précision sur la nature des composés mesurés est donc, pour certaines substances, important mais superflu pour un objectif d'évaluation de l'exposition.** On relèvera en particulier le cas du lindane pour lequel on sait que la méthodologie de prélèvement parfois mise en œuvre conduit à une sous-estimation des concentrations réelles. Les informations issues de la mesure de ses différentes formes sont donc difficilement exploitables. De même, dans le cas de la cyperméthrine, la recherche de tous ses isomères n'est actuellement pas justifiée dans le cadre d'une évaluation de l'exposition à cette substance.

L'examen des données nous a conduit à l'identification de quelques anomalies dans le renseignement de la feuille de transfert, parmi lesquelles :

- une incohérence entre les dates de prélèvement et l'année de la campagne,
- des limites de détection non renseignées,
- des limites de détection variables au cours du temps voire différentes pour une même campagne de mesures,
- des limites de détection aberrantes (très élevées),
- des concentrations totales qui ne correspondent pas à la somme des concentrations particulaire et gazeuse
- l'absence de précision sur la typologie du site de campagne
- l'utilisation de préleveur dans des configurations de débit et de durée de prélèvement inhabituelles rendant délicate l'identification du type de préleveur,
- ...

Suite à ces observations, les AASQA ont été recontactées individuellement afin d'apporter les précisions ou les éclaircissements nécessaires à un renseignement correct de la base de données.

Un travail d'harmonisation de l'orthographe des noms de substance (accent, tiret, espace, terminaison,...) a été engagé, de même que la création d'une liste de synonymes afin d'avoir une liste de substances dont les noms sont cohérents avec la désignation officiellement employée.

De plus, l'exploitation des données a fait ressortir un certain nombre de manques dans la feuille de saisie de données pouvant conduire à des déductions inexactes. Une nouvelle version de cette feuille a été mise en place en 2007 afin d'y remédier. Ont été redéfinis notamment le type de site, le type de culture, le type de préleveur, et précisés les consignes de renseignement des concentrations, limites de détection,... tout en conservant des champs d'information libres permettant de donner toute précision utile sur les caractéristiques ou les objectifs des campagnes de mesures. Les opérations de contrôle de saisie et de validation associée ont été renforcées. La possibilité de saisir de nouvelles substances sur le formulaire a été mise en œuvre.

La collecte 2007 a été menée sur le même mode qu'en 2006:

- Consultation des AASQA
- Envoi du fichier de saisie

- Collecte des données saisies (il faut noter que le retour des données s'est fait jusqu'en fin d'année et que la bancarisation n'a pu s'achever pour la fin de l'année). La collecte 2007 porte à 12 AASQA différentes ayant fourni des données. Au total, sont en base de données suite à la collecte 2007 : 12 AASQA participantes, 102 569 mesures, 106 sites, 212 substances recherchées.

### 4.3 SYNTHÈSE DES DONNÉES

Pour une meilleure lisibilité des informations, les isomères, homonymes et abréviations utilisés pour l'identification de ces substances ont été regroupés sous l'appellation principale mentionnée dans la base de données « Agritox ». L'ensemble des substances recherchées est regroupé dans le tableau 2.

Pour chaque substance recensée, quatre types de données ont été examinés dans le cadre de ce rapport :

- le nombre total de prélèvements associé à cette substance. Il permet de faire apparaître les substances les plus recherchées.
- le nombre d'ASQAA ayant recherché cette substance. Rapproché de la fréquence de détection, il permet de juger de la présence plus ou moins généralisée d'une substance sur le territoire national.
- la fréquence de détection de cette substance, c'est à dire le pourcentage de résultats chiffrés sur l'ensemble des mesures effectuées. Les substances détectées apparaissent sur fond bleu. Les plus fréquemment détectées (fréquence supérieure à 30%) sont sur fond violet.
- les concentrations minimales et maximales détectées. Trois classes de concentrations ont été définies et sont repérées par un code couleur : de 0 à 1 ng/m<sup>3</sup> sur fond blanc, de 1 à 10 ng/m<sup>3</sup> sur fond jaune, supérieure à 10 ng/m<sup>3</sup> sur fond orange. Ces codes couleurs sont repris dans les sections suivantes du rapport.

**Tableau 2 : Bilan des mesures**

Substances	Nb prélèvements	Nb d'ASQAA ayant mesuré cette substance	% de valeurs supérieures à la limite de détection	valeur minimum mesurée (ng/m3)	valeur maximum mesurée (ng/m3)
2,4 d	327	2	0	0	0
2,4,5-t	150	1	0	0	0
2,4-dp	150	1	0	0	0
acétochlore	270	2	19	0,03	4,42
aclonifen	991	4	11	0,02	2,37
alachlore	1273	8	33	0,02	17,8
aldicarbe	283	2	0	0	0
amétryne	150	1	0	0	0
atrazine	3037	8	11	0,01	1,71
azoxystrobine	1243	7	11	0,01	1,21
bénomyl	571	2	0	0	0
bentazone	150	1	0	0	0
bifénox	218	1	0	0,02	0,14
bifenthrine	438	1	0	0	0
bromacile	150	1	0	0	0
bromoxynil	420	2	4	0,01	4,55
butraline	150	1	3	0,07	0,19
captane	445	2	11	0,26	7893
carbaryl	876	4	1	0,06	0,74
carbendazime	717	4	3	0,06	1,57
carbétamide	150	1	1	0,09	0,09
carbofuran	1094	5	4	0,01	0,37
chlorothalonil	1193	5	44	0,02	27,5
chlorpyriphos	1384	8	24	0,01	956
chlortoluron	942	5	2	0,02	5,15
cyanazine	588	2	0	0	0
cyfluthrine	1314	1	0	0	0
cymoxanil	327	2	0	0,41	0,41
cyperméthrine	2024	3	0	0	0
cyproconazole	878	4	2	0,05	1,44
cyprodinil	1189	5	25	0,01	21,3
ddt	2190	1	1	0,08	0,38
deltaméthrine	1109	5	3	0,04	0,97
desmétryne	150	1	0	0	0
diazinon	765	3	1	0,06	5,62
dicamba	150	1	0	0	0
dichlobenil	575	2	14	0,02	0,23
dichlorvos	851	4	2	0,01	42,5
diclofop-méthyl	440	2	8	0,06	0,67
dicofol	133	1	0	0	0
dieldrine	150	1	0	0	0
diflufénicanil	1031	4	3	0,02	164
diméfuron	150	1	1	0,06	0,06
diméthénamide	983	4	5	0,01	2,86
diméthoate	154	2	1	0,04	0,04
diméthomorphe	969	2	3	0,07	7,52
dinocap	133	1	5	5,43	15,2
diphénylamine	150	1	69	0,05	1,28
diuron	978	5	7	0,04	2,74
endosulfan	1110	7	45	0,02	29,9

Tableau 2 : Bilan des mesures (suite)

Substances	Nb prélèvements	Nb d'ASQAA ayant mesuré cette substance	% de valeurs supérieures à la limite de détection	valeur minimum mesurée (ng/m3)	valeur maximum mesurée (ng/m3)
époxyzonazole	1095	6	6	0,04	2,29
esfenvalerate	571	2	0	0	0
ethidimuron	150	1	0	0	0
ethiofencarbe	150	1	13	0,05	0,5
ethion	150	1	1	0,06	0,06
ethofumesate	615	2	8	0,02	23,8
éthoprophos	438	1	1	0,17	0,24
ethoxyquine	150	1	5	0,06	0,33
fenazaquin	708	3	1	0,04	0,63
fenhexamide	52	1	48	0,19	2,98
fénitrothion	111	1	0	0	0
fénoxaprop-p-éthyl	928	3	2	0,04	2,52
fenoxycarbe	177	1	0	0	0
fenpropidine	876	4	17	0,04	7,89
fenpropimorphe	1189	5	20	0,02	23,5
fipronil	162	2	2	0,4	79,8
flazasulfuron	150	1	0	0	0
fluazinam	570	2	0	0	0
fludioxonil	583	3	8	0,08	6,83
flurochloridone	656	2	2	0,02	0,29
fluroxyppy	150	1	0	0	0
flurtamone	218	1	6	0,03	0,48
flusilazole	1193	6	9	0,01	12,1
flutriafol	150	1	0	0	0
folpel	1023	6	48	0,03	3949
heptachlore	150	1	10	0,05	2,75
hexaconazole	1094	5	2	0,04	4,75
hexazinone	588	2	0	0	0
imazaméthabenz-méthyl	588	1	0	0	0
imazaquine	150	1	0	0	0
imidaclopride	150	1	0	0	0
iprovalicarbe	93	1	0	0	0
iprodione	52	1	31	0,04	0,21
ioxynil	150	1	0	0	0
isoproturon	1092	5	2	0,03	0,55
isoxaben	111	1	13	0,67	4,2
kresoxim méthyl	1037	5	18	0,01	13,6
lambda cyhalothrine	835	5	2	0,05	11,2
lénacile	327	2	2	0,04	0,46
lindane	2028	8	61	0,01	3,08
linuron	567	3	1	0,11	0,2
lufénuron	177	1	0	0	0
malathion	848	4	6	0,032	51,3
mcpa	327	2	1	0,07	0,25
mcpp	150	1	1	0,05	0,07
mercaptodiméthur	456	2	0	0	0
métaldéhyde	218	1	0	0	0
métamitron	150	1	0	0	0
métaxalaxyl	202	2	18	0,04	0,97
métazachlore	1141	5	5	0,03	3,55
metconazole	111	1	7	0,53	2,73
méthabenzthiazuron	699	3	1	0,09	0,36
methidathion	615	2	0	0	0



**Tableau 2 : Bilan des mesures (fin)**

Substances	Nb prélèvements	Nb d'ASQAA ayant mesuré cette substance	% de valeurs supérieures à la limite de détection	valeur minimum mesurée (ng/m3)	valeur maximum mesurée (ng/m3)
méthomyl	288	2	0	0	0
métobromuron	588	2	1	0,06	0,18
métolachlore	1225	7	17	0,01	3,9
métoxuron	588	2	0	0	0
métribuzine	588	2	0	0	0
metsulfuron-	150	1	0	0	0
monolinuron	438	1	0	0	0
monuron	588	2	1	0,06	0,45
napropamide	52	1	0	0	0
néburon	588	2	0	0	0
norflurazon	288	2	1	0,01	0,23
oryzalin	177	1	0	0	0
oxadiazon	1050	5	25	0,01	74,1
oxadixyl	806	3	1	0,03	0,96
oxydéméton-méthyl	588	2	0	0	0
oxyfluorène	571	2	1	0,05	0,23
parathion	1984	6	15	0,02	12,7
pencycuron	150	1	0	0	0
pendiméthaline	1159	6	38	0,01	55,2
phenmédiaphame	150	1	3	0,05	0,18
phosalone	479	3	5	0,02	5,89
phosmet	708	3	7	0,02	6,82
phosphamidon	150	1	0	0	0
phoxime	133	1	0	0	0
prochloraze	150	1	1	0,07	0,1
prométryne	150	1	0	0	0
propachlor	438	1	0	0	0
propargite	438	1	2	1,03	6,72
propazine	150	1	0	0	0
propiconazole	261	2	2	0,06	0,46
propyzamide	765	3	4	0,06	0,65
prosulfocarbe	150	1	36	0,03	28,5
pyriméthanil	1	1	100	0,2	0,2
pyrimicarbe	152	2	2	0,09	1,8
secbuméton	150	1	0	0	0
simazine	1697	7	0	0	0
spiroxamine	531	2	13	0,05	6,85
tau fluvalinate	354	1	1	0,07	0,09
tébuconazole	1094	5	12	0,03	5,3
tebufenpyrad	438	1	0	0	0
tébutame	1141	5	9	0,08	20,1
terbuméton	261	2	5	0,09	0,64
terbutylazine	1673	8	17	0,02	2,5
terbutryne	150	1	1	0,06	0,06
tétraconazole	379	3	12	0,04	0,21
thiabendazole	150	1	0	0	0
thiocarbe	177	1	0	0	0
tolyfluanide	662	3	24	0,02	54,2
triadimenol	52	1	6	0,08	0,46
triclopyr	150	1	0	0	0
trifloxystrobine	3	1	67	0,2	0,64
trifluraline	1077	5	75	0,01	25,7
vinchlozoline	734	4	12	0,04	6,26

Les niveaux de concentration renseignés sont à considérer en regard des limitations mentionnées dans la norme NF X 43 058 qui traite spécifiquement de la méthodologie de prélèvement des substances phytosanitaires. Toute exploitation approfondie de ces données impliquera de vérifier en particulier que les substances considérées ont fait l'objet d'une phase de validation (voir annexe B de la norme) et que les concentrations annoncées ne soient pas sous-estimées. On veillera également à se rapprocher d'un laboratoire d'analyse afin de s'assurer de la validité des données.

#### **4.3.1 SUBSTANCES NON-DETECTEES**

Du tableau 2, il ressort que **33 % des substances recherchées n'ont jamais été détectées**. Cette information ne signifie pas pour autant que ces substances ne soient pas présentes dans l'atmosphère. En effet, plusieurs facteurs peuvent expliquer leur non-détection :

- la polarité de la substance,
- le choix du site ou la programmation de la période de la campagne de prélèvement,
- la vitesse de dégradation atmosphérique qui, si elle est rapide, peut conduire à la présence de métabolites non mesurés,
- une constante de Henry très faible ou une volatilité faible (les molécules étant considérées volatiles lorsque leur constante de Henry est supérieure à environ  $10^{-5}$  Pa.m<sup>3</sup>/mol), ce qui réduit la probabilité de présence dans l'air ambiant,
- des conditions météorologiques défavorables telles que la pluie qui entraîne un lessivage de l'atmosphère, ou une direction des vents mal orientée par rapport au site de mesures dans le cas d'une campagne de proximité de traitements,
- les conditions analytiques. Par exemple, dans le cas du ioxynil et du diméthoate, l'absence de détection peut être rapprochée du fait que l'extraction de ces substances n'est pas optimale avec les méthodes habituellement mises en œuvre.
- la méthodologie de prélèvement qui se révèle inadaptée au piégeage de certaines molécules. A ce titre, la norme NF X 43 058 précise les 47 substances pour lesquelles la méthodologie de prélèvement a été testée.

#### **4.3.2 SUBSTANCES DETECTEES**

Du tableau 2, on constate que **66 % des substances de la base ont été détectées**. Toutefois, ce chiffre est à rapprocher du fait qu'il ne correspond **qu'à 10,5 % des résultats de mesure**.

**On peut donc en conclure que les substances recherchées par les AASQA sont plutôt bien ciblées mais qu'elles ne sont pas toutes présentes en même temps au moment des campagnes dans l'air ambiant.**

Quelques 3,8 % de ces substances présentent un pourcentage de détection très faible (voisin de 0 %).

**A l'inverse, certaines substances sont fréquemment détectées (70 % des résultats de mesure) mais surtout lors de campagnes de mesures concentrées dans une seule région. On ne peut donc pas conclure sur leur présence généralisée au niveau national.**

**Parmi les substances détectées, les niveaux de concentrations observés font apparaître qu'environ :**

**41 % ont été mesurées à des concentrations inférieures au  $\text{ng/m}^3$ ,**

**33 % à des concentrations comprises entre 1 et  $10 \text{ ng/m}^3$ ,**

**24 % ont des concentrations supérieures à  $10 \text{ ng/m}^3$ .**

**Sur la base des constats précédents, il est possible de faire ressortir les substances détectées sur une large proportion du territoire et à des niveaux de concentrations plutôt élevés. Pour ce faire, les substances qui ont été mesurées par au moins 4 AASQA (sur 9 au total) et détectées à des concentrations supérieures à  $10 \text{ ng/m}^3$ , ont été retenues. Le tableau 3 regroupe les résultats de cette recherche. Les concentrations les plus élevées apparaissent en fond orange foncé. Les pourcentages de détection supérieurs à 30% sont indiqués en violet.**

Tableau 3 : Liste des substances les plus fréquemment mesurées à fortes concentrations (>10 ng/m<sup>3</sup>).

	Nb prélèvements	Nb d'AASQA	% de détection	minimum mesuré	maximum mesuré
alachlore	1273	8	33	0,02	17,8
chlorothalonil	1193	5	44	0,02	27,5
chlorpyriphos	1384	8	24	0,01	956
cyprodinil	1189	5	25	0,01	21,3
dichlorvos	851	4	2	0,01	42,5
diflufénicanil	1031	4	3	0,02	164
endosulfan	1110	7	45	0,02	29,9
fenpropimorphe	1189	5	20	0,02	23,5
flusilazole	1193	6	9	0,01	12,1
folpel	1023	6	48	0,03	3949
kresoxim méthyl lambda	1037	5	18	0,01	13,6
cyhalothrine	835	5	2	0,05	11,2
malathion	848	4	6	0,032	51,3
oxadiazon	1050	5	25	0,01	74,1
parathion	1984	6	15	0,02	12,7
pendiméthaline	1159	6	38	0,01	55,2
tébutame	1141	5	9	0,08	20,1
trifluraline	1077	5	75	0,01	25,7

Il ressort qu'une vingtaine de substances représente les principales molécules mises en évidence par les AASQA. Ces substances présentent une fréquence de détection et des niveaux de concentration maximum nettement supérieurs aux autres.

#### 4.3.3 INFLUENCE DU SYSTEME DE PRELEVEMENT

Deux types d'appareils de prélèvement ont été utilisés pour réaliser ces mesures, un préleveur « haut volume » (le Digitel DA80) et un préleveur « bas volume » (le Partisol). Ils ne sont pas clairement désignés dans la base de donnée mais leur utilisation est déduite de l'information « Débit » et de nos connaissances des pratiques des AASQA.

Le Partisol a un débit constant de 1m<sup>3</sup>/h tandis que le Digitel présente un débit réglable. Nous avons considéré que les débits de 6, 11, 12, 20 et 30 m<sup>3</sup>/h correspondaient au Digitel et que les débits de 1m<sup>3</sup>/h et de 16,7 L/min correspondaient à un Partisol. Pour les cas où le débit n'était pas renseigné, nous avons supposé qu'une durée de prélèvement inférieure ou égale à 24h correspondait à un prélèvement sur Digitel, et au-delà de 24 h à un prélèvement sur Partisol.

Avec ces hypothèses, on en déduit que :

- Quelques 70,5 % des mesures de la base ont été faites avec un Partisol soit une très large majorité. Toutefois, 72,9 % des valeurs non détectées correspondent à ce type de préleveur.
- En parallèle, près de 50 % des valeurs détectées ont été obtenues avec un Digitel et 85,2 % des valeurs détectées supérieures à 10 ng/m<sup>3</sup> ont été mesurées avec ce préleveur.

On observe que le Digitel a conduit à une fréquence de détection et des niveaux de concentration nettement supérieurs au Partisol. Ces conclusions sont cohérentes avec le mode de fonctionnement de ces systèmes de prélèvement, et probablement avec le choix de préleveur qui peut être fait en fonction des buts des campagnes.

**Le Partisol fonctionnant généralement sur une durée de prélèvement d'une semaine, les éventuels pics de concentration se trouvent lissés et les résultats moyennés par rapport aux épisodes de concentration les plus élevés.**

**Le Digitel permet sans doute de mieux détecter la plupart des substances du fait de son débit d'aspiration plus élevé conduisant à une quantité de matière collectée plus importante. En raison d'une durée de prélèvement réduite (principalement 24 h) le Digitel conduit à des résultats plus proches des valeurs instantanées.**

#### **4.3.4 INFLUENCE DE LA COUPURE GRANULOMETRIQUE**

Les prélèvements ont été effectués avec deux têtes différentes, soit une PM10 (fraction granulométrique inférieure à 10 µm) et une TSP (particules totales en suspension).

Les AASQA : ATMO-NPDC, ATMO PC, ATMO-CA, AIR COM, et ORAMIP ont effectué leurs prélèvements avec une tête PM10 ; AIR NORMAND, AIR PL et LIGAIR, les ont fait avec une tête TSP. AIRAQ a utilisé les deux (85 % des prélèvements avec une PM10 et 15 % avec une TSP).

On peut s'interroger sur l'influence de la coupure granulométrique sur les résultats obtenus pendant l'ensemble des campagnes de mesures réalisées.

On observe que 47 % des mesures de la base ont été faites avec un système de prélèvement muni d'une tête TSP, qui ont également conduit à 55 % des valeurs non détectées et 39 % des valeurs détectées.

44 % des valeurs détectées supérieures à 10 ng/m<sup>3</sup> ont été mesurées avec un système de prélèvement muni d'une tête TSP.

On constate au global que la tête PM10 est associée à des fréquences de détection légèrement plus élevées que la tête TSP. Cependant, les ordres de grandeur sont voisins et les écarts peu significatifs. **On ne peut tirer aucune conclusion sur l'influence de la coupure granulométrique à ce stade.**

### 4.3.5 INFLUENCE DE LA CONSTANTE DE HENRY

La constante de Henry permet théoriquement de déterminer si une substance est volatile ou non. Au-delà du seuil de  $10^{-5}$  Pa.m<sup>3</sup>/mol on considère celle-ci comme plutôt volatile et donc avec un potentiel de présence dans l'atmosphère plus important.

Les constantes connues de l'ensemble des substances de la base ont été rassemblées en fonction du pourcentage de détection de ces substances sur le graphe ci-dessous.

Ce graphique reprend les constantes de Henry obtenues sur le site « Agritox ». Cependant, la constante de Henry dépend de la température à laquelle elle est calculée (qui est souvent supérieure à la température ambiante), de la pureté de la substance, ainsi que de la pression de vapeur.

Plusieurs valeurs étant parfois disponibles pour une même température ou pour différents isomères, certaines substances ont été représentées sur le graphique pour ces différentes valeurs de constante de Henry.

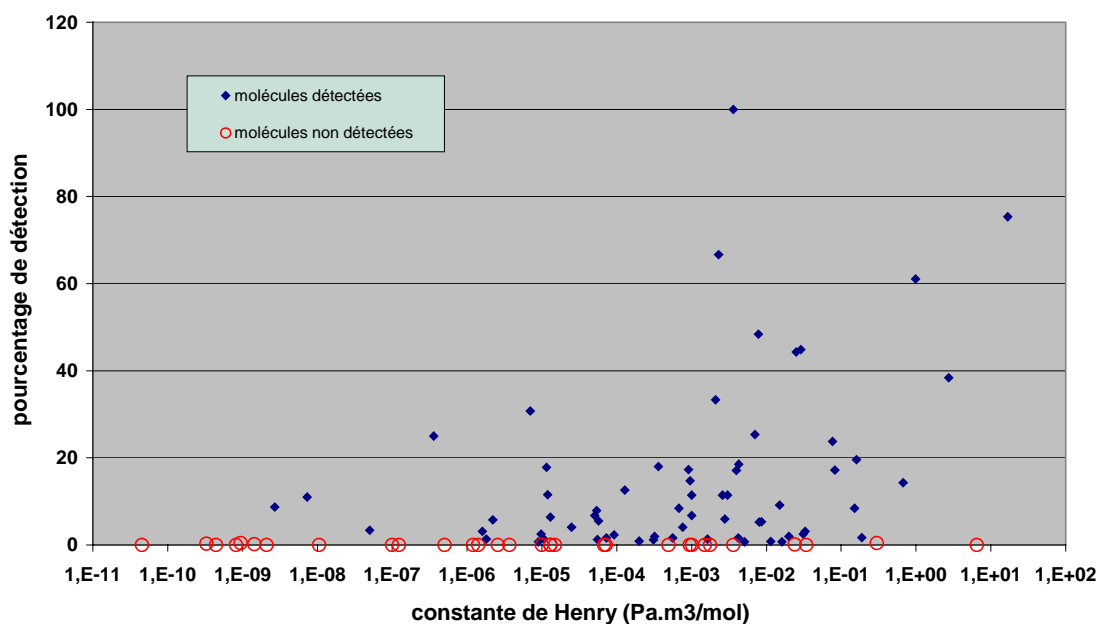


Figure 1 : Pourcentage de détection en fonction de la constante de Henry

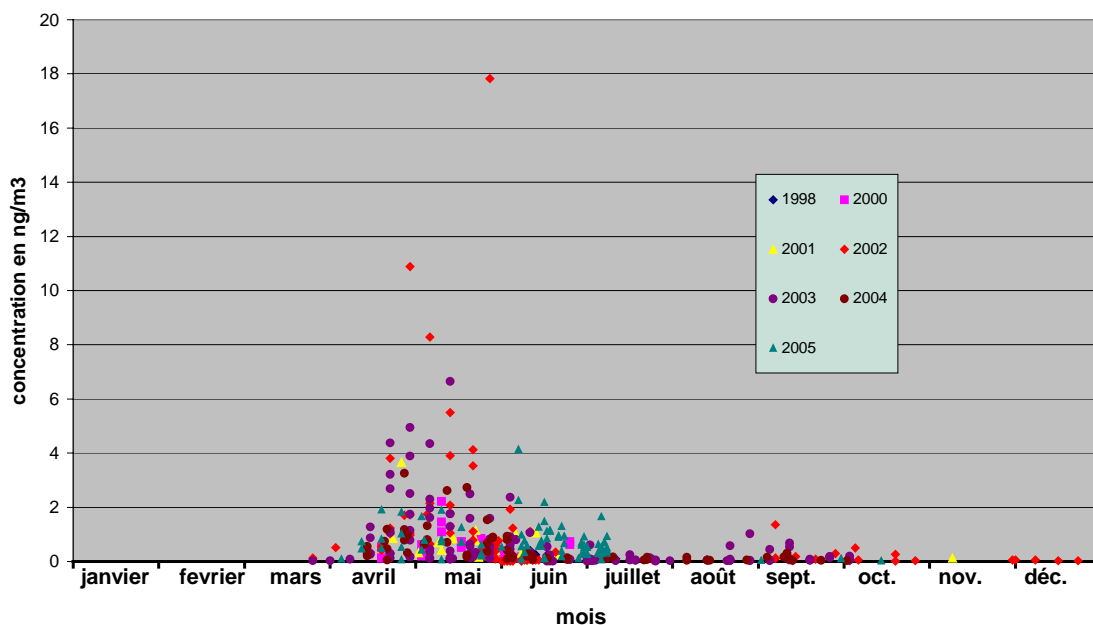
La figure 1 suggère que les substances détectées sont sensiblement plus nombreuses pour des valeurs de constantes supérieures à  $10^{-5}$  Pa.m<sup>3</sup>/mol. La constante de Henry semble donc être un paramètre influant sur la probabilité de présence des substances dans l'air ambiant. L'absence de relations claires entre constante de Henry et détection indique que d'autres facteurs influencent également le transfert des substances vers l'air.

## 4.3.6 PROFIL DES CONCENTRATIONS MESUREES

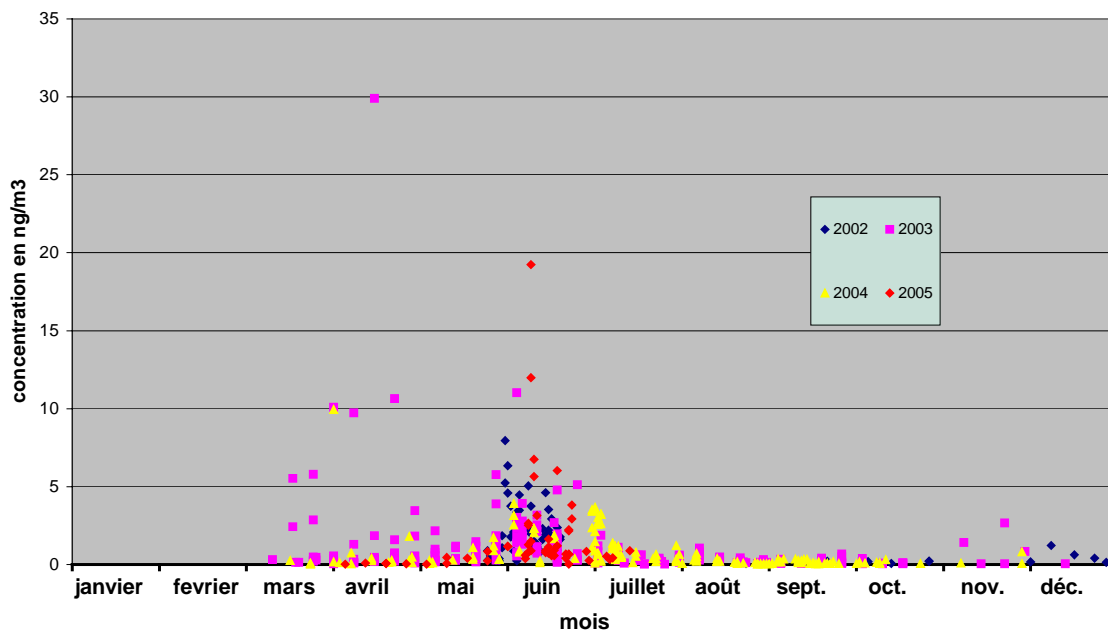
### 4.3.6.1 CONCENTRATIONS ELEVEES

A titre d'illustration, l'évolution de la concentration mesurée de quelques substances qui ont été recherchées par au moins 4 AASQA (sur 9 au total) et détectées à des concentrations supérieures à 10 ng/m<sup>3</sup> a été représentée sur les graphes ci-dessous afin de visualiser leurs périodes de détection respectives.

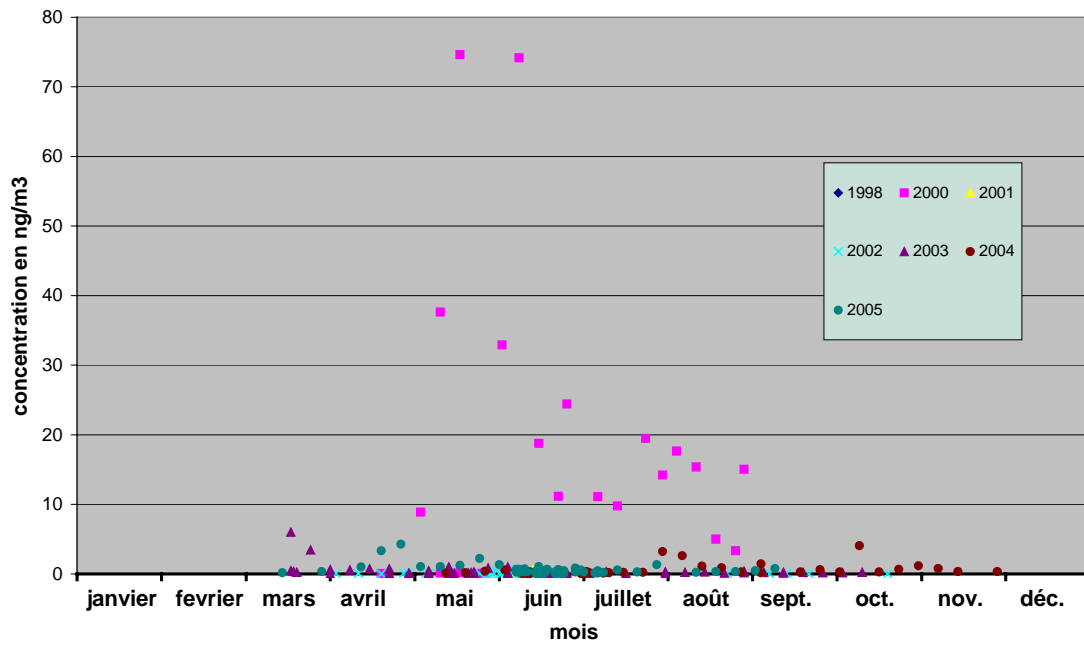
Evolution des concentrations ambiantes en alachlore



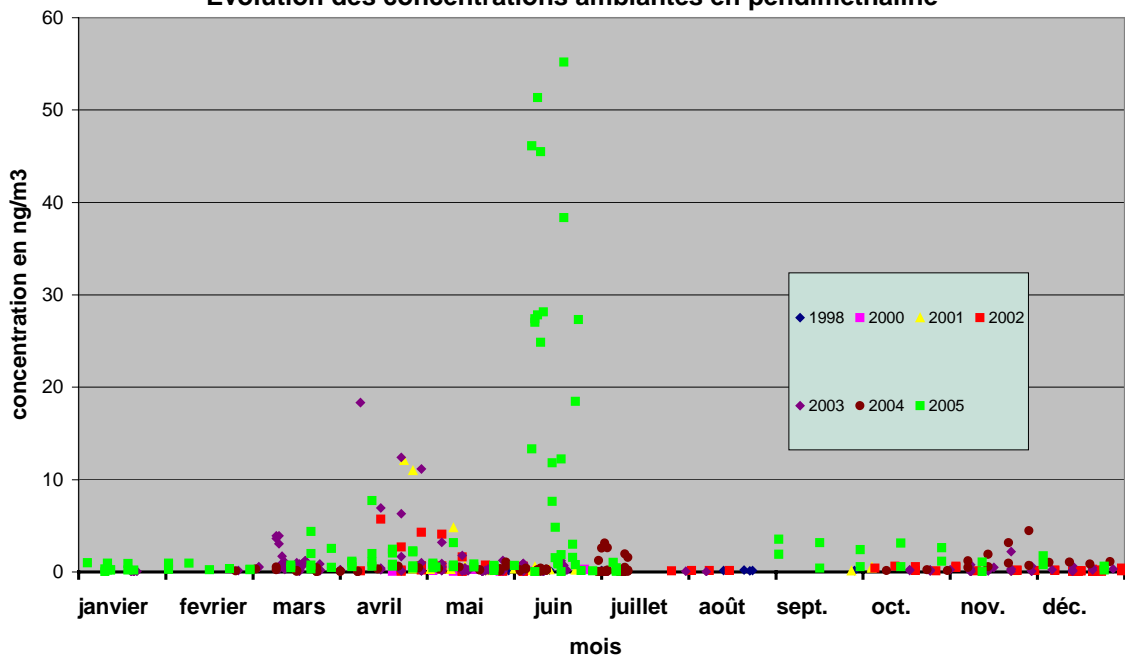
Evolution des concentrations ambiantes en endosulfan



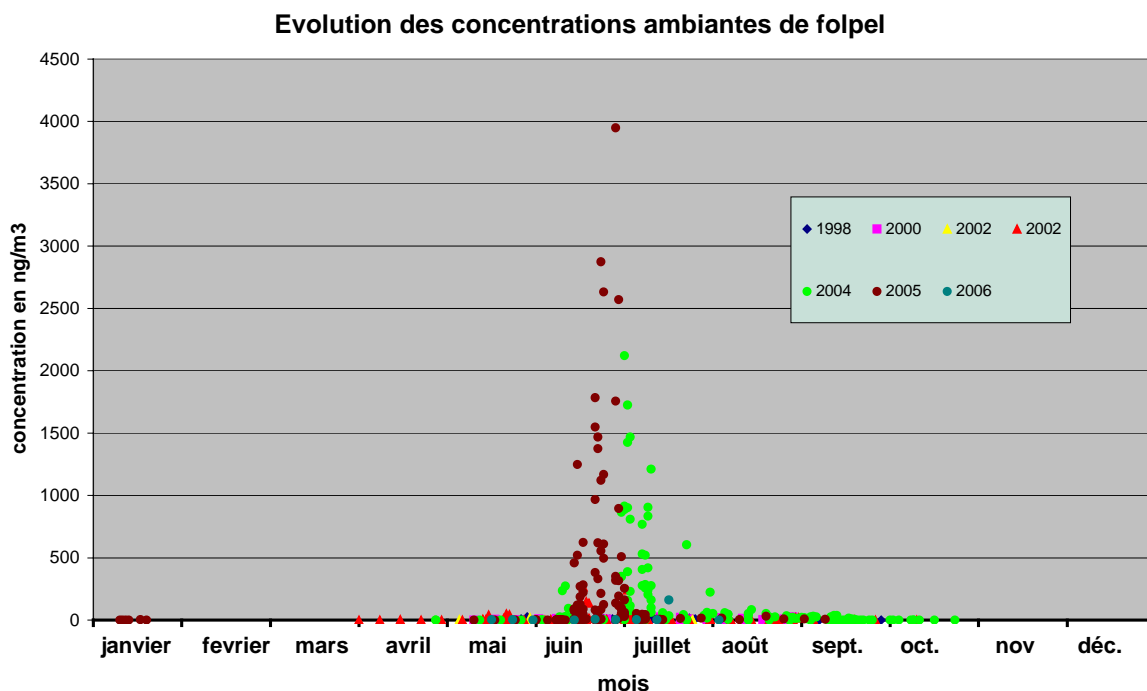
### Evolution des concentrations ambiantes en Oxadiazon



### Evolution des concentrations ambiantes en pendimethaline







**Figure 2 : Concentrations d’alachlore, d’endosulfan, d’oxadiazon, de pendiméthaline et de folpel mesurées entre 1997 et 2006.**

On notera que, dans l’ensemble, les campagnes de mesures ont été réalisées sur des périodes de plusieurs mois. Pour chaque composé, on observe des pics de fortes concentrations à des périodes précises de l’année (ou selon des cycles). Dans les cas de l’alachlore, de la pendiméthaline, de l’oxadiazon (herbicides) et de l’endosulfan (insecticide), ces pics sont présents aux mois d’avril et de juin. Les concentrations détectées sont relativement stables au cours du temps, excepté certaines années où des concentrations très importantes ont été mesurées : en 2002 pour l’alachlore et la pendiméthaline, 2003 et 2005 pour l’endosulfan et 2000 pour l’oxadiazon (voir maximum du tableau 2).

Pour le folpel (fongicide), des pics de très fortes concentrations sont régulièrement observés au mois de juin. Des concentrations allant jusqu’à 3000 et 4000 ng/m<sup>3</sup> ont été mesurées en 2004 et en 2005.

**De l’examen de ces graphes,** il ressort que, dans le cas des campagnes de longue durée, la détection des pesticides est fortement corrélée à des phénomènes saisonniers qui sont sans doute à rapprocher des opérations de traitements.

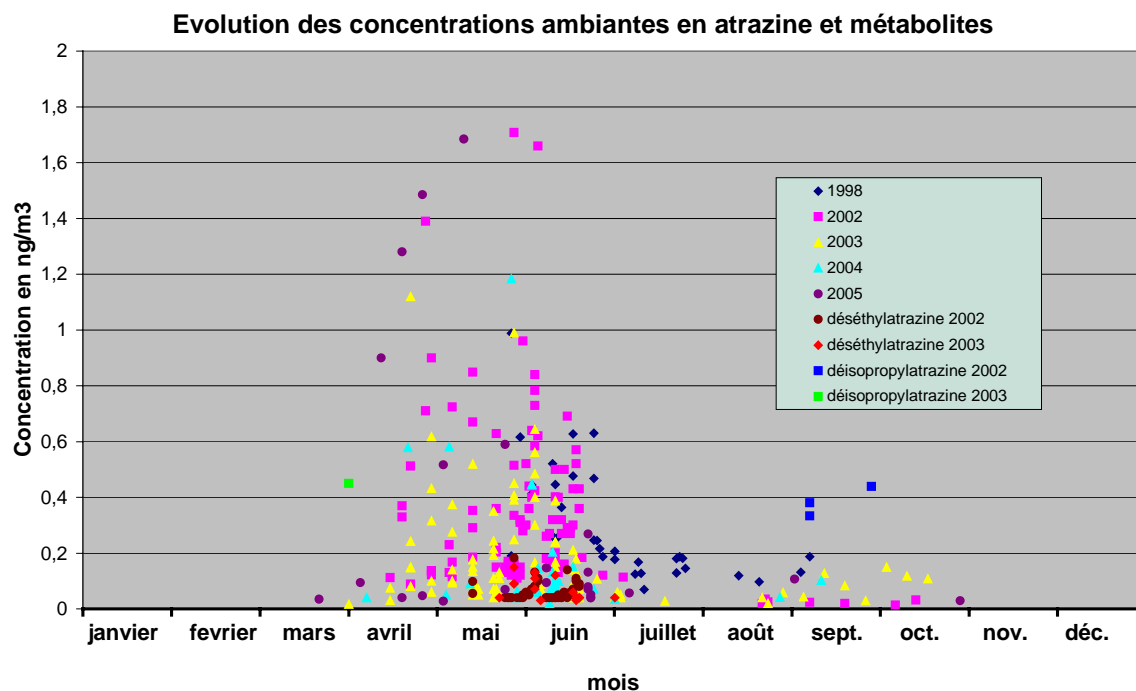
En effet, de nombreux traitements pesticides sont effectués au début du printemps et de l'été. Les valeurs extrêmement élevées peuvent être aisément expliquées si le site de prélèvement est proche de zones de traitement. En l'état actuel, la base de données ne contient pas toutes les informations nécessaires à le confirmer (distances spatio-temporelles entre prélèvement et opération de traitement).

Ainsi, on observe que les concentrations les plus fortes pour le folpel et l'oxadiazon ont été mesurées dans une zone viticole ; celles d'alachlore et de pendiméthaline dans une zone rurale. L'hypothèse de la proximité d'une zone de traitement est renforcée.

En revanche, la concentration maximale d'endosulfan a été mesurée en zone urbaine. Il est donc envisageable que les zones de traitement soient à l'origine de transferts relativement importants de certains pesticides vers les zones urbaines. Il est également possible que les agglomérations soient également des zones sources pour certaines substances, utilisées dans les jardins (l'endosulfan est un insecticide utilisé pour détruire les pucerons).

#### 4.3.6.2 CONCENTRATIONS MOYENNES ET FAIBLES

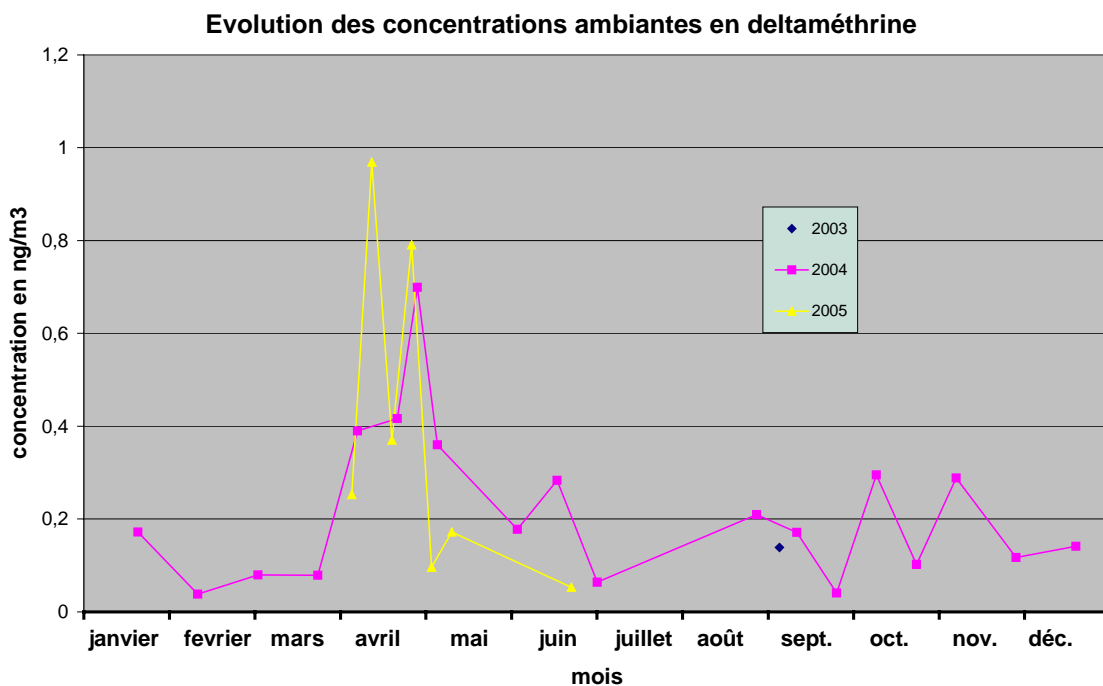
Le graphe de l'atrazine ci-dessous permet d'observer l'évolution d'une substance dont la concentration maximale mesurée est comprise entre 1 et 10 ng/m<sup>3</sup>. L'atrazine et ses métabolites ont été séparés afin de pouvoir les comparer. Seuls deux des trois métabolites de cette substance sont présents sur le graphe car l'hydroxyatrazine n'a jamais été détectée.



**Figure 3 : Evolution de la concentration en atrazine et ses métabolites entre 1998 et 2006 (toutes régions confondues)**

On remarque que les concentrations des produits de dégradation de l'atrazine sont peu importantes comparées aux concentrations de cette dernière. On observe un phénomène de détection cyclique avec des pics apparaissant principalement dans la période avril / mai et probablement liés aux traitements (Figure 3).

Le graphe de la deltaméthrine ci-dessous permet d'observer l'évolution d'une substance dont la concentration est inférieure au  $\text{ng/m}^3$ . On remarque que la deltaméthrine est présente dans l'air ambiant à une concentration moyenne annuelle de l'ordre de  $0,3 \text{ ng/m}^3$ . Des épisodes de concentrations plus élevées apparaissent en avril (Figure 4).



**Figure 4 : Evolution de la concentration en deltaméthrine entre 2003 et 2005**

L'examen des graphes de substances détectées à faibles niveaux de concentrations ( $< 2 \text{ ng/m}^3$ ) fait également ressortir que la détection des pesticides est fortement corrélée à des phénomènes saisonniers.

#### **4.4 EVOLUTION DE L'ACTIVITE DES AASQA DE 1998 A 2006**

Le tableau 4 présente les années durant lesquelles les différentes AASQA ont procédé à des campagnes de mesures.

**Tableau 4 : Evolution de l'activité des AASQA**

	ATMOCA		ATMO NPDC		AIR PL		ATMO PC		AIR COM	
ANNEE	Nb recherches	% détection	Nb recherches	% détection	Nb recherches	% détection	Nb recherches	% détection	Nb recherches	% détection
1998					2646	21				
1999										
2000					2793	13				
2001										
2002	1464	45					1350	14		
2003	2440	22	11543	7			3015	19	102	22
2004	4100	19	3267	3			3555	17	204	33
2005	7254	12					1890	18		
2006										

	AIRAQ		LIGAIR		ORAMIP		AIR NORMAND	
ANNEE	Nb recherches	% détection	Nb recherches	% détection	Nb recherches	% détection	Nb recherches	% détection
1998								
1999								
2000								
2001			4042	4				
2002			7426	6	111	100	15	100
2003	348	24	13254	6	35	46		
2004	1131	29	8365	5	34	24		
2005			8083	7	39	100		
2006	29	31			22	95		

**On note la généralisation des campagnes de mesures à partir de 2002.**

Le nombre de recherches est globalement stable pour la plupart des AASQA, à l'exception de ATMO CA, où il a été multiplié par 5 en 3 ans. Pour certaines AASQA, ce chiffre a diminué.

La fréquence de détection associée est à rapprocher du nombre de prélèvements effectués, du nombre de substances recherchées et de la validité de la méthode de prélèvement à ces substances. Ainsi, **on note des fréquences de détection assez importantes lorsque les campagnes de mesures ont un objectif précis et ont été ciblées sur un faible nombre de substances et peu de prélèvements.** Le cas d'Air NORMAND, où 1 seule substance a été recherchée dans 15 prélèvements, reflète ce constat. ORAMIP est également dans le même cas avec une recherche de substances pour lesquelles la méthodologie de prélèvement a été validée (norme NF X 43 058).

A l'inverse, **les campagnes de type « screening » présentent une utilité certaine mais conduisent à des fréquences de détection faibles** (cas de LIGAIR et d'ATMO NPDC). Ces campagnes avec un nombre de prélèvements important sont judicieuses quand elles couvrent une longue période de l'année et respectent les recommandations méthodologiques de prélèvement et d'analyse. Elles ont également un intérêt pour des études sur le long terme (photographie à un instant t) et sur de larges zones géographiques (comparaisons entre zones agricoles différentes).

#### **4.5 INFLUENCE DE LA TYPOLOGIE DES SITES**

Les campagnes de mesures ont couvert 24 départements et ont été, pour moitié, effectuées en zone rurale. Les mesures réalisées en sites de proximité sont très peu nombreuses (moins de 1 % des données).

Le tableau 5 présente la répartition du nombre de prélèvements effectués suivant les différents types de sites de mesures qui ont donné lieu à des résultats chiffrés. Les informations relatives aux sites agricoles n'ont pas été incluses dans le tableau car seuls deux prélèvements ont été effectués par substance, les occurrences de détection exprimées en pourcentages associés ne sont donc pas significatifs. Les informations relatives aux sites à proximité de silos céréaliers n'ont également pas été reprises dans le tableau car une seule substance, le malathion, a été recherchée. A noter également que de nombreuses lignes (10000 lignes sur les 88598) de la base de données n'ont pu être exploitées en raison d'une typologie du site non renseignée. Il est donc normal de rencontrer parfois dans le Tableau 5 des cas de figure où la somme des % de prélèvement pour une substance donnée n'est pas de 100 %. Ce tableau donne également le pourcentage de détection de chaque substance suivant les sites.

**On note que les substances détectées ont été pour l'essentiel recherchées en zone urbaine.** Le nombre de substances détectées décroît de la zone rurale à la zone péri-urbaine en passant par la zone viticole. Les typologies « proximité de maraîchages » et « urbain peu influencé » ont fait l'objet d'un nombre de prélèvements trop faible pour être représentatifs.

**Les données de la base se rapportent principalement à des mesures en milieu urbain et peuvent donc refléter la nature des substances auxquelles une large proportion de la population urbaine peut être exposée.** Ce constat sera à confirmer lors de l'exploitation ultérieure de la base complétée des données transmises en 2007.

**Tableau 5 : Répartition des mesures en fonction du type de site**

	nombre total de prélèvements	ZONE URBAINE		ZONE RURALE		ZONE VITICOLE		ZONE PERI-URBAINE		PROXIMITE MARAICHAGES	
		% de prélèvement	% de détection	% de prélèvement	% de détection	% de prélèvement	% de détection	% de prélèvement	% de détection	% de prélèvement	% de détection
acétochlore	270	1	0	0	0	18	0	0	0	0	0
acronifén	991	29	8	24	9	18	3	10	0	1	0
alachlore	1273	28	24	20	37	19	32	11	29	1	8
atrazine	3037	36	10	24	8	14	11	17	8	0	33
azoxystrobine	1243	29	12	20	7	19	21	11	2	1	0
bromoxynil	420	12	2	0	0	11	2	24	1	0	0
butraline	150	32	2	0	0	0	0	68	3	0	0
captane	445	42	4	52	19	0	0	7	0	0	0
carbaryl	876	35	0	25	0	19	3	15	2	1	8
carbendazime	717	32	0	31	1	9	4	18	0	2	8
carbétamide	150	32	0	0	0	0	0	68	1	0	0
carbofuran	1094	28	2	20	0	15	12	12	5	1	33
chlorothalonil	1193	28	42	20	43	19	76	11	29	1	0
chlorpyrifos	1384	29	14	19	20	22	52	10	3	2	4
chlortoluron	942	35	0	25	0	20	4	14	1	1	33
cyproconazole	878	35	1	26	0	19	0	15	8	1	0
cyprodinil	1189	30	23	21	23	16	40	11	12	1	0
ddt	2190	42	1	51	2	0	0	7	0	0	0
deltaméthrine	1109	28	0	24	0	21	0	3	0	1	0
diazinon	765	40	1	29	0	13	0	17	2	0	0
dichlobenil	575	44	15	39	0	12	64	5	0	0	0
dichlorvos	851	31	1	26	1	12	0	4	0	0	0
diclofop-méthyl	440	0	0	0	0	30	11	0	0	5	4
diflufenicanil	1031	32	2	23	3	11	2	13	5	0	0
diméthuron	150	32	0	0	0	0	0	68	1	0	0
diméthénamide	983	31	3	23	0	10	0	13	7	0	0
diméthoate	154	31	0	3	50	0	0	66	0	0	0
diméthomorphe	969	41	1	46	0	7	34	6	0	0	0
dinocap	133	24	9	0	0	74	3	0	0	0	0
diphénylamine	150	32	81	0	0	0	0	68	64	0	0
diuron	978	36	7	25	3	12	8	13	11	1	17
endosulfan	1110	29	36	22	47	10	47	12	38	0	0
époxiconazole	1095	28	3	20	1	9	0	12	7	1	0
ethiofencarbe	150	32	10	0	0	0	0	68	15	0	0
ethion	150	32	2	0	0	0	0	68	0	0	0
ethofumesate	615	42	16	36	0	16	9	5	0	0	0
éthoprophos	438	42	1	51	0	0	0	7	0	0	0
éthoxyquine	150	32	2	0	0	0	0	68	6	0	0
fenazaquin	708	27	0	31	0	7	0	4	0	0	0
fenhexamide	52	8	0	0	0	92	52	0	0	0	0
fenoxaprop-p-éthyl	928	33	1	27	0	13	2	3	0	0	0
fenpropidine	876	33	19	24	11	18	23	14	31	1	0
fenpropimorphe	1189	28	25	20	28	15	6	10	37	1	0
fipronil	162	30	0	7	92	0	0	63	0	0	0
fludioxonil	583	37	4	38	0	20	32	5	0	0	0
flurochloridone	656	28	0	34	0	0	0	5	0	0	0
flusilazole	1193	28	5	20	2	10	12	11	4	1	0
folpel	1023	26	36	24	39	21	96	4	17	1	83
heptachlore	150	32	6	0	0	0	0	68	12	0	0
hexaconazole	1094	28	2	20	0	15	5	12	4	1	25
iprodione	52	0	0	0	0	92	33	0	0	0	0
isoproturon	1092	34	2	21	0	17	1	12	9	1	0
isoxaben	111	0	0	0	0	60	18	0	0	11	0
kresoxim méthyl	1037	30	15	22	8	14	59	16	4	0	0
lambda											
cyhalothrine	835	23	0	29	1	14	0	4	0	1	0
lénacile	327	38	3	0	0	30	1	31	0	0	0
lindane	2028	39	52	28	42	24	45	10	69	1	100
linuron	567	33	0	39	0	12	3	5	0	2	25
malathion	848	31	0	26	0	12	0	4	0	0	0
mcpa	327	38	1	0	0	30	0	31	3	0	0
mcpp	150	32	2	0	0	0	0	0	0	0	0
métaxalaxyl	202	50	0	0	0	24	75	50	0	0	0
métazachlore	1141	18	3	13	9	10	5	7	1	1	0
metconazole	111	0	0	0	0	60	7	0	0	11	0
méthabenzthiazuro	699	33	0	32	0	10	6	19	0	2	8
métobromuron	588	40	2	38	0	0	0	22	2	0	0

**Les substances les plus présentes sur les sites** ayant fait l'objet du plus grand nombre de campagnes peuvent être extraites du tableau 5. Ce sont celles qui présentent un pourcentage de prélèvement par type de site<sup>1</sup> d'au moins 10 % et un pourcentage de détection supérieur à 30 %.

Le Tableau 6 liste les substances les plus retrouvées dans les zones urbaines, rurales, viticoles et péri-urbaines et en gras les substances les plus fréquemment mesurées à fortes concentrations (issues du Tableau 3).

<sup>1</sup> C'est à dire, pour chaque substance, le nombre de prélèvement pour un type de site divisé par le nombre total de prélèvements pour cette substance, le tout multiplié par 100.

**Tableau 6 : Substances les plus retrouvées dans les zones étudiées (pourcentage de prélèvement par site >10%) et substances les plus fréquemment mesurées à fortes concentrations (pourcentage de détection >30%). Les substances indiquées en gras sont listées dans le Tableau 3.**

**Type : F : Fongicides ; H : Herbicides ; I : Insecticides.**

	Zone urbaine	Zone rurale	Zone viticole	Zone peri-urbaine	Type
<b>Alachore</b>		x	x		<b>H</b>
<b>Chlorothalonil</b>	x	x	x		<b>F</b>
<b>Chlorpyrifos</b>			x		<b>I</b>
Dichlobenil			x		<b>H</b>
Diphénylamine	x			x	<b>F</b>
<b>Endosulfan</b>	x	x		x	<b>I</b>
Fenhexamide			x		<b>F</b>
Fenpropidine				x	<b>F</b>
Fipronil		x			<b>I</b>
Fludioxonil			x		<b>F</b>
<b>Folpel</b>	x	x	x		<b>F</b>
Iprodione			x		<b>F</b>
<b>Kresoxim methyl</b>			x		<b>F</b>
Lindane	x	x	x	x	<b>I</b>
Métalaxyl			x		<b>F</b>
<b>Oxadiazon</b>	x				<b>H</b>
<b>Parathion</b>					<b>I</b>
<b>Pendiméthaline</b>	x	x	x	x	<b>H</b>
Prosulfocarbe	x			x	<b>H</b>
Pyriméthanil		x			<b>F</b>
Spiroxamine			x		<b>F</b>
Terbutylazine			x		<b>H</b>
Tétraconazole			x		<b>F</b>
Tolyfluanide		x			<b>F</b>
Trifloxystrobine		x			<b>F</b>
<b>Trifluraline</b>	x	x	x		<b>H</b>
Vinchozoline			x		<b>F</b>



On constate que sur ces 27 substances, plus de la moitié sont des fongicides, un peu plus de 18% des herbicides et 26% des insecticides. Considérons en parallèle les chiffres d'utilisation des pesticides en France<sup>2</sup> : les fongicides représentent 49% du volume de pesticides utilisés, les herbicides 34%, les insecticides 3% et les produits divers 14%. On en déduit donc que les mesures des insecticides semblent sur-représentées dans la base de données (plus ciblés par les mesures, plus facilement prélevés et analysés, ou plus présents dans l'air) par rapport à celles des fongicides et herbicides.

On note également :

- Deux substances qui ont été retrouvées sur les 4 types de zones (le lindane et la pendiméthaline).
- Trois substances retrouvées sur 3 types de zones (le chlorothalonil, l'endosulfan, le folpel et la trifluraline).
- C'est en zone viticole qu'on retrouve le plus grand nombre de substances.

La comparaison des Tableaux 3 et 6 montre de surcroît que huit substances ont été mesurées à fortes concentrations (>10 ng/m<sup>3</sup>) et par au moins 4 AASQA mais ne sont pas particulièrement fréquentes dans les zones listées dans le Tableau 6. Ce sont le cyprodinyl, le dichlorvos, le diflufenicanil, le fenpropimorphe, le flusilazole, la lambda cyhalothrine, le malathion, le tébutame.

---

<sup>2</sup> Aubertot, J. N., J.M. Barbier, J., Carpentier, A., Gril, J.-J., Guichard, L., Lucas, P., Savary, S., Savini, I., et Voltz, M., eds. (2005). « Pesticides, agriculture et environnement Réduire l'utilisation des pesticides et en limiter les impacts environnementaux ». Expertise scientifique collective. Synthèse du rapport d'expertise réalisé par l'INRA et le Cemagref.

## **5. CONCLUSION**

Ce document constitue une première étape dans l'examen du contenu de la base de données « Pesticides ». Il présente les principales informations à retirer des différentes campagnes de mesures effectuées par les AASQA. Ces informations sont limitées en terme de représentativité nationale et temporelle aux seules données transmises à fin 2006.

La base de données contient 88598 résultats de recherches de substances actives dans l'air ambiant et correspond à 1361 prélèvements réalisés sur l'ensemble du territoire.

**Les normes NF X 43 058 et NF X 43 059 décrivent des procédures de prélèvement et d'analyse des substances actives dans l'air. Il est parfois utile de prendre connaissance des limites des méthodologies mises en œuvre lors de l'interprétation des données.**

Sur les 156 substances recherchées, 33% n'ont jamais été détectées. On peut en conclure que les substances recherchées par les AASQA sont plutôt bien ciblées mais qu'elles ne sont pas toutes présentes en même temps au moment des campagnes dans l'air ambiant .

La détection des pesticides est fortement corrélée à des phénomènes saisonniers. Ceux-ci sont probablement liés à des épisodes de traitements.

Il apparaît que les substances détectées sont sensiblement plus nombreuses lorsque leurs constantes de Henry sont supérieures à  $10^{-5}$  Pa.m<sup>3</sup>/mol. La constante de Henry semble donc être un critère pertinent à prendre en compte pour prévoir la probabilité de présence des substances phytosanitaires dans l'air ambiant.

Seuls 10,5 % des résultats de mesure donnent lieu à une quantification de la concentration atmosphérique en pesticides, environ :

- 41 % ont été mesurées à des concentrations inférieures au ng/m<sup>3</sup>,
- 33 % à des concentrations comprises entre 1 et 10 ng/m<sup>3</sup>,
- 24 % ont des concentrations supérieures à 10 ng/m<sup>3</sup>.

Pour ce qui est des considérations métrologiques :

- le préleveur Partisol fonctionne généralement sur une durée de prélèvement d'une semaine. Dans les prélèvements réalisés avec ce matériel, les éventuels pics de concentration se trouvent lissés et les résultats moyennés par rapport aux épisodes de concentration les plus élevés.
- le préleveur Digital permet sans doute de mieux détecter la plupart des substances du fait de son débit d'aspiration plus important permettant la collecte d'une quantité de matière plus importante. Il conduit également, en raison d'une durée de prélèvement réduite (principalement 24 h) à des estimations plus proches des concentrations atmosphériques instantanées.
- l'influence de la coupure granulométrique sur les résultats de mesures n'a pu être mise en évidence.

Les molécules les plus fréquemment mises en évidence par les AASQA se limitent à une vingtaine. Ces substances présentent une fréquence de détection et des niveaux de concentration maximum nettement supérieurs aux autres.

On note des fréquences de détection assez importantes lorsque les campagnes de mesures ont ciblé un faible nombre de substances sur peu de prélèvements. Les campagnes de type « screening » avec un nombre de prélèvements important sont judicieuses quand elles couvrent une longue période de l'année et respectent les recommandations méthodologiques de prélèvement et d'analyse.

On constate que les substances détectées ont été pour l'essentiel recherchées en zone urbaine.

En regard de ces observations, on peut considérer que les données de la base se rapportent principalement à des mesures en milieu urbain et peuvent donc refléter la nature des substances auxquelles une large proportion de la population urbaine peut être exposée. Ce constat sera cependant à confirmer lors de l'exploitation ultérieure de la base complétée des données transmises en 2007.

De plus, l'examen de la base de données fournit des éléments pour affiner les listes de surveillance des pesticides dans l'air.

En 2007, le format de la base (notamment les intitulés de colonne et commentaires insérés) sera légèrement modifié afin d'en faciliter le renseignement, la lecture et l'exploitation.

Le contenu de la base sera également complété en 2007 des données des dernières campagnes de mesures des AASQA. Cette première exploitation sera donc mise à jour et approfondie périodiquement.

## **Annexe 1**

### **NOTE RECAPITULATIVE CONCERNANT LA CONSTITUTION D'UNE BASE DE DONNEES NATIONALE**

## Actions communes AFSSET-INERIS dans le cadre de l'ORP

Les AASQA ont initié des mesures dans l'air depuis environ 5 ans. Ces actions ont été suivies, jusqu'en 2004, au sein du groupe utilisateurs « pesticides ». Ce groupe de travail animé par l'ADEME réunissait les AASQA, le LCSQA et ponctuellement des experts extérieurs. Il a travaillé sur le choix des substances, l'accompagnement métrologique et l'harmonisation des pratiques. Jusqu'à présent, les données collectées par les AASQA étaient conservées au sein de chacune.

L'INERIS mène des travaux sur la thématique des pesticides dans le cadre du LCSQA et de façon plus générale, pour le compte du MEDD et du MAP.

L'AFSSET a été chargée d'assurer la coordination scientifique et technique de l'Observatoire des résidus des pesticides (ORP, <http://www.observatoire-pesticides.gouv.fr>) dans le cadre de l'application du plan National Santé Environnement (Action 36 du PNSE).

Les missions de l'ORP sont :

- de rassembler, en vue de leur valorisation : les informations et résultats des contrôles et mesures de résidus de pesticides dans différents milieux et produits consommés par l'homme ;
- d'organiser l'exploitation des données existantes pour estimer les niveaux d'exposition des populations aux pesticides ;
- d'identifier les actions de progrès pouvant être mises en place sur les systèmes d'information et notamment la nature et le format des données collectées.

Ces missions ont été assignées à l'ORP par son COPIL où siègent les ministères chargés de l'environnement, de l'agriculture, des consommateurs et de la santé.

Le CORPEN (Comité d'Orientation pour des Pratiques agricoles respectueuses de l'Environnement, ([http://www.ecologie.gouv.fr/rubrique.php?id\\_rubrique=1086](http://www.ecologie.gouv.fr/rubrique.php?id_rubrique=1086)) est une instance d'analyse, d'expertise et une force de proposition fondées sur la validation scientifique et technique. Le CORPEN élabore et diffuse des recommandations concernant les pratiques agricoles contribuant à la réduction des pollutions et permettant une meilleure prise en compte des enjeux environnementaux. Le CORPEN est sous la double tutelle des ministères chargés de l'environnement et de l'agriculture.

Le groupe de travail Air Phyt a été créé à l'automne 2005 au sein du CORPEN pour réaliser une synthèse des connaissances sur le transfert des produits phytosanitaires vers l'air en prenant en compte les méthodes d'application utilisées en agriculture. Cette synthèse doit aboutir à un conseil agronomique (bonnes pratiques agronomiques, recherches de méthodes d'utilisation alternatives, choix et précaution selon les substances...). L'INERIS, l'ORP, Air Parif, Atmo Nord Pas de Calais et Lig'Air participent à ce groupe avec d'autres experts (CNRS, Arvalis, CEMAGREF, MSA...).

## **Déroulement des actions en cours relatives à l'exploitation nationale des données pesticides des AASQA.**

Afin de répondre à une attente du MEDD, de l'ADEME et des AASQA, le LCSQA a été chargé en 2005 de réaliser un bilan des travaux des AASQA en matière de mesures de pesticides dans l'air, selon les recommandations du groupe utilisateur « pesticides ». Cela nécessitait de rassembler les données « pesticides » des AASQA dans une base qui, initialement, devait être intégrée dans ANADEME<sup>3</sup>. Les premiers développements informatiques ont été réalisés dans ce sens.

Un formulaire permettant le transfert de données entre les fichiers des AASQA et ANADEME a été conçu en liaison avec l'ADEME. Toutefois, en 2006, l'ADEME a préféré ne plus alimenter ANADEME avec les données pesticides mais envisage plutôt de centraliser ces données dans une base adossée à la BDQA.

En mai 2006, le LCSQA proposait un formulaire de saisie des données à toutes les AASQA pour avis. Ce formulaire, sous format Excel, devait éviter aux AASQA les ressaisies futures de leurs données. En revanche, les données historiques doivent être saisies manuellement. Cet outil a été ajusté en prenant en compte les remarques des AASQA. Le nouveau formulaire a été retransmis aux AASQA en juin 2006.

Parallèlement, lors des réunions du groupe de travail Air Phyt du CORPEN (décembre 2005, mars 2006, juin 2006), il était décidé de rédiger un document de vulgarisation des connaissances sur la présence des pesticides dans l'air à l'échelle nationale, basé sur les données récentes des AASQA. Il a également été acté que ce travail serait en partie réalisé par l'AFSSET, et ce en concertation avec l'INERIS.

En complément à ces actions, une convention de travail est en cours de rédaction entre l'INERIS et l'AFSSET, au titre de l'ORP. Par cette convention, il est prévu de poursuivre la mise à disposition des données des AASQA une fois rassemblées dans une base, par le LCSQA, dans le cadre des travaux de l'ORP et selon les demandes du MEDD.<sup>4</sup>

### **Où en est-on aujourd'hui ?**

- Huit AASQA ont envoyé des données avec le formulaire proposé à l'INERIS qui a commencé la réalisation de la base de données.
- Les travaux de l'ORP sur le bilan basé sur les publications des AASQA sont bien avancés. Ces travaux ont conduit à une compilation des données de 11 AASQA, sous forme d'une base de données Access intermédiaire. Un tableau récapitulatif des différents travaux conduits devrait être publié prochainement sur le site de l'ORP. Afin d'aller plus loin, dans la compréhension et l'interprétation de ces données, l'ORP a besoin d'informations complémentaires (objectifs de chaque campagne, méthodes de prélèvements et d'analyse, critères qui ont guidé les choix des molécules suivies...). Ces informations ont été demandées aux AASQA sous la forme d'un courrier (09 octobre 2006) et de contacts téléphoniques depuis.
- Le groupe Air Phyt a réparti les tâches de rédaction entre les différents participants au cours de la réunion du 17 octobre. Les documents seront proposés pour relecture à l'ensemble du groupe début janvier 2007.

---

<sup>3</sup> ANADEME : base de données globale d'analyses (de sols, en particulier) développée par l'ADEME.

<sup>4</sup> D'autres travaux seront également financés dans le cadre de cette convention (niveaux de contamination de l'air intérieur, biomarqueurs d'exposition aux pesticides, impact des installations industrielles, évaluation des pesticides utilisés en bordure des voies de circulation routière)

## **En conclusion**

- La base rassemblée par l'ORP aura rempli son objectif d'ici fin décembre. Elle n'a pas vocation à être pérennisée ni utilisée en dehors des travaux de l'ORP et du CORPEN. Un rapport final sera rédigé par l'ORP pour le grand public. L'objectif est de le mettre en ligne sur le site de l'ORP, parallèlement aux publications des AASQA. Une partie de ce rapport sera utilisé dans les documents du groupe Air Phyt.
- La base de données en construction dans le cadre du LCSQA contiendra les résultats de mesures des pesticides qu'ont transmis les AASQA. L'objectif est de rendre cette base pérenne en l'alimentant année après année avec les nouvelles mesures de pesticides des AASQA, soit en la maintenant au sein de l'INERIS, soit en la transférant à terme à l'ADEME (BDQA).
- Le document d'information rédigé par le groupe Air Phyt sera disponible courant 2007. Des versions préliminaires circuleront au sein du groupe au début de l'année 2007.

L'ensemble de ces travaux est réalisé en étroite collaboration entre l'INERIS et l'AFSSET au titre de l'ORP. Les AASQA sont tenues informées de l'avancement de ces travaux, soit de par leur participation directe (groupe Air Phyt), soit par le biais du LCSQA.





## **PARTIE 2**

### **TESTS METHODOLOGIQUES**



## **6. VALIDATION METHODOLOGIQUE**

### **6.1 EXTENSION DE LA LISTE DES SUBSTANCES TESTEES**

Initiés en 2001, les premiers travaux méthodologiques de validation reposaient sur une liste d'une trentaine de molécules constituée sur avis d'experts au regard de divers critères tels que le type de pesticide, la volatilité, le tonnage utilisé, la toxicité,... Les AASQA actives dans le domaine de la mesure des pesticides dans l'air ambiant étaient alors peu nombreuses. Depuis, la liste des AASQA amenées à mesurer les substances phytosanitaires s'est considérablement élargie, et avec elle le nombre de molécules recherchées qui dépasse aujourd'hui les 170.

Il était donc nécessaire de faire évoluer la liste de molécules qui est reprise dans l'annexe B1 de la norme XP X 43058 en la complétant des molécules recherchées par les AASQA. Cette démarche a été engagée en 2006 et a été poursuivie en 2007. En 2006 la liste étudiée regroupait une vingtaine des substances parmi les plus recherchées par les AASQA (Mesure des pesticides dans l'air ambiant, Décembre 2006, F. MARLIERE, INERIS-DRC-06-74728-AIRE-n°813-FMr). La liste de substances 2007 est issue des résultats de la hiérarchisation effectuée par l'outil Sph'Air à partir des données nationales. Les molécules comprises entre les rangs 1 à 15 ont été conservées et triées en fonction de leur constante de Henry ( $H < 10^{-5}$ ), des possibilités d'analyse et des rendements d'extraction. Ce tri a conduit aux molécules listées 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.

NB : on note la présence de quelques substances dont les constantes de Henry sont supérieures à  $10^{-5} \text{ Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$ . Elles ont été introduites afin de vérifier si l'efficacité de piégeage médiocre des substances volatiles ne connaissait pas quelques exceptions.

Molécule	TR	technique	LQ (en ng piégé)	Cste Henry (Pa.m <sup>3</sup> /mol)
haloxyfop éthoxy éthyl	81	GC / MS	40	3,2.10 <sup>-2</sup>
linuron	83	LC / MS-MS	100	2.10 <sup>-4</sup>
dicofol	66	GC / MS	60	2,4.10 <sup>-7</sup>
ethoprophos	70	GC / MS	175	1,61.10 <sup>-2</sup>
difénoconazole	89	GC / MS	500	8,9.10 <sup>-7</sup>
alphaméthrine	87	GC / MS	65	6,9.10 <sup>-2</sup>
bétacyfluthrine	92	GC / MS	150	8,1.10 <sup>-3</sup>
clodinafop propargyl	118	GC / MS	50	2,79.10 <sup>-4</sup>
fluquinconazole	76	GC / MS	150	2,09.10 <sup>-6</sup>
chlortoluron	90	LC / MS-MS	50	5,3.10 <sup>-5</sup>
esfenvalérate	102	GC / MS	50	4,92.10 <sup>-4</sup>
fipronil	64	GC / MS	50	3,8.10 <sup>-5</sup>
metconazole	76	GC / MS	500	3.10 <sup>-5</sup>
mévimphos	63	GC / MS	160	6,3.10 <sup>-6</sup>
norflurazon	74	GC / MS	125	3,5.10 <sup>-5</sup>
propachlore	67	GC / MS	40	3,7.10 <sup>-3</sup>
propyzamide	82	GC / MS	50	7,6.10 <sup>-4</sup>
quilazofop éthyl	92	GC / MS	80	1,1.10 <sup>-3</sup>
flufenacet	96	GC / MS	75	9.10 <sup>-4</sup>
isophenphos	69	GC / MS	45	4.10 <sup>-3</sup>
mercaptodiméthur	76	LC / MS-MS	50	1,2.10 <sup>-4</sup>

**Tableau 1 : liste des molécules semi-volatiles testées  
(TR : taux de récupération en %)**

## 6.2 CONDITIONS D'ESSAIS

Les essais de migration et perçage de supports de piégeage ont été réalisés sur les préleveurs Digitel (haut débit) et Partisol (bas débit) préconisés dans la norme X PX 43058.

Ces essais ont été effectués sous air ambiant afin de se placer dans les conditions réelles du terrain. Les essais sous air zéro ont été abandonnés en raison des résultats divergeant fréquemment obtenus en comparaison avec l'air ambiant.

Ces essais consistent à simuler le prélèvement des composés semi-volatils sur filtres en quartz et mousses PUF (polyuréthane).

Les prélèvements réalisés sur Digitel DA80 en air ambiant comprenaient des essais avec des débits de 30 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> et 15 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> associés aux durées de 24 et 48h, et des dopages équivalents aux concentrations de 1 ng.m<sup>-3</sup> et 10 ng.m<sup>-3</sup>. La plupart des essais ont été triplés afin d'étudier la répétabilité.

Les prélèvements réalisés sur Partisol 2000 ont duré 1 semaine. Deux concentrations ont été testées ( $1 \text{ ng.m}^{-3}$  et  $10 \text{ ng.m}^{-3}$ ). Dans la mesure du possible, 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. Quelques essais sous air de zéro ont également été effectués.

Les solutions de dopage nous ont été fournies par l'Institut d'Analyses et d'Essais en Chimie de l'Ouest (IANESCO).

Les filtres ont été dopés à l'aide de seringues micrométriques. Les solutions sont déposées sur le filtre en plusieurs points répartis sur l'ensemble de la surface. Ces opérations de dopage sont réalisées immédiatement avant la mise en place des supports dans les préleveurs.

Dès que le prélèvement est terminé, les échantillons (filtre + mousse) sont emballés séparément sous film aluminium calciné et sachet plastique puis stockés à une température  $< -18 \text{ °C}$  en attendant leur expédition groupée au laboratoire IANESCO-Chimie sous emballage réfrigéré (température inférieure à  $4 \text{ °C}$ ). Ce laboratoire d'analyse a également maintenu ces échantillons à température inférieure à  $-18 \text{ °C}$  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 ou liquide couplée à la spectrométrie de masse suivant les molécules 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 %.

### **6.3 RESULTATS DES ESSAIS**

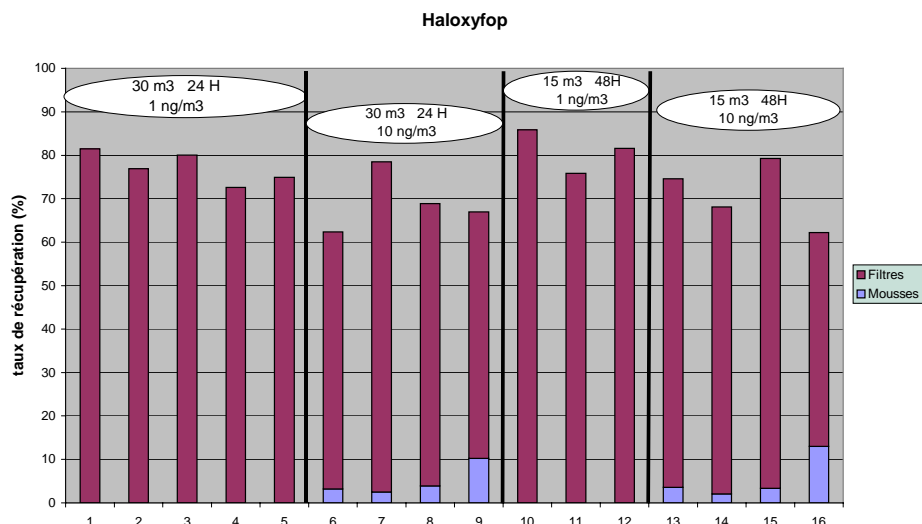
Les résultats des essais sont présentés sur les graphiques ci-dessous substance par substance, pour les 2 niveaux de concentrations retenus ( $1$  et  $10 \text{ ng/m}^3$ ).

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 à une vitesse d'air variant d'un facteur  $2$ .

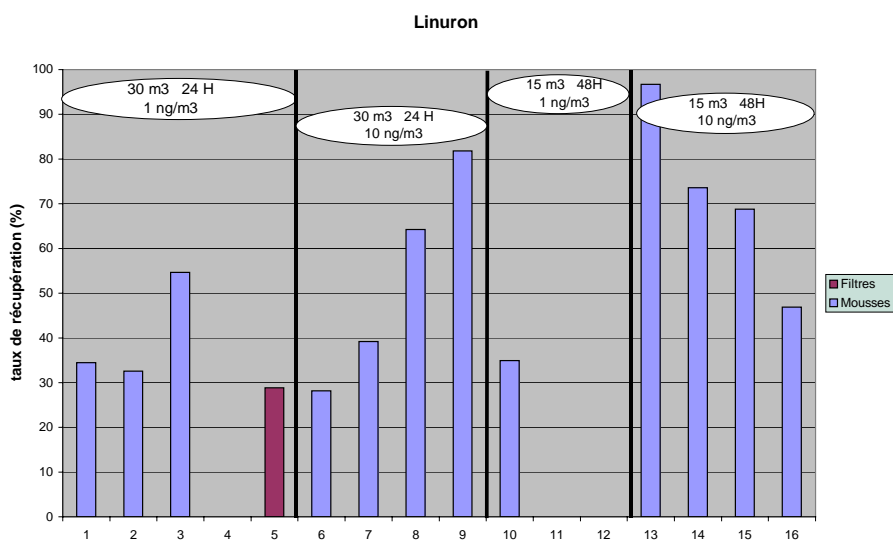
Les essais sur Partisol ont été menés sur une durée de  $7$  jours à  $1 \text{ m}^3/\text{h}$ .

#### **6.3.1 HAUT DEBIT**

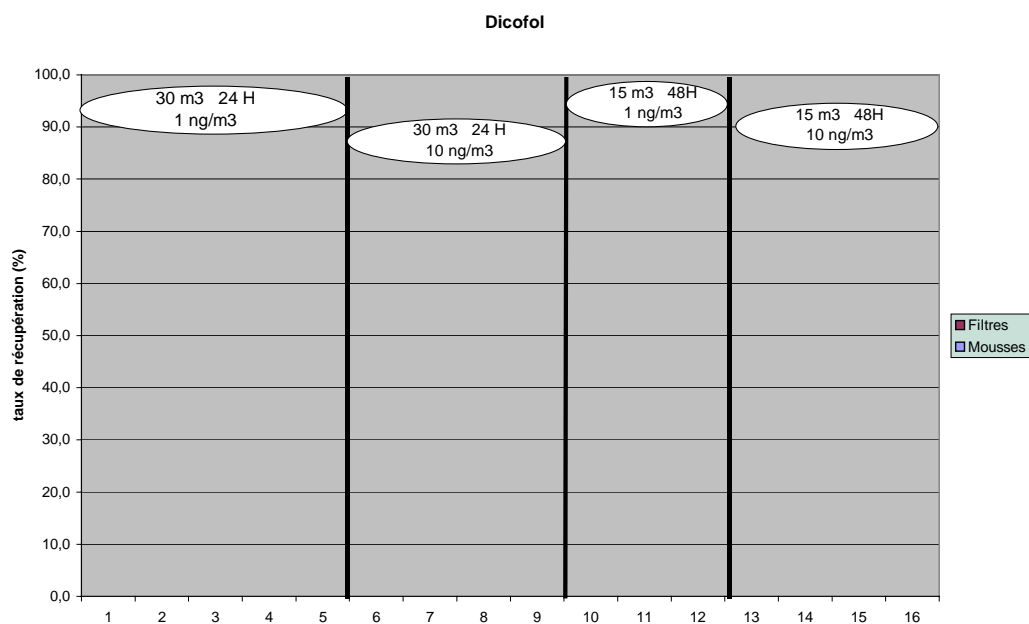
Les résultats des essais de dopages dynamiques sur préleveur « grand volume » sont représentés ci-dessous, par substance et pour les deux niveaux de concentration.



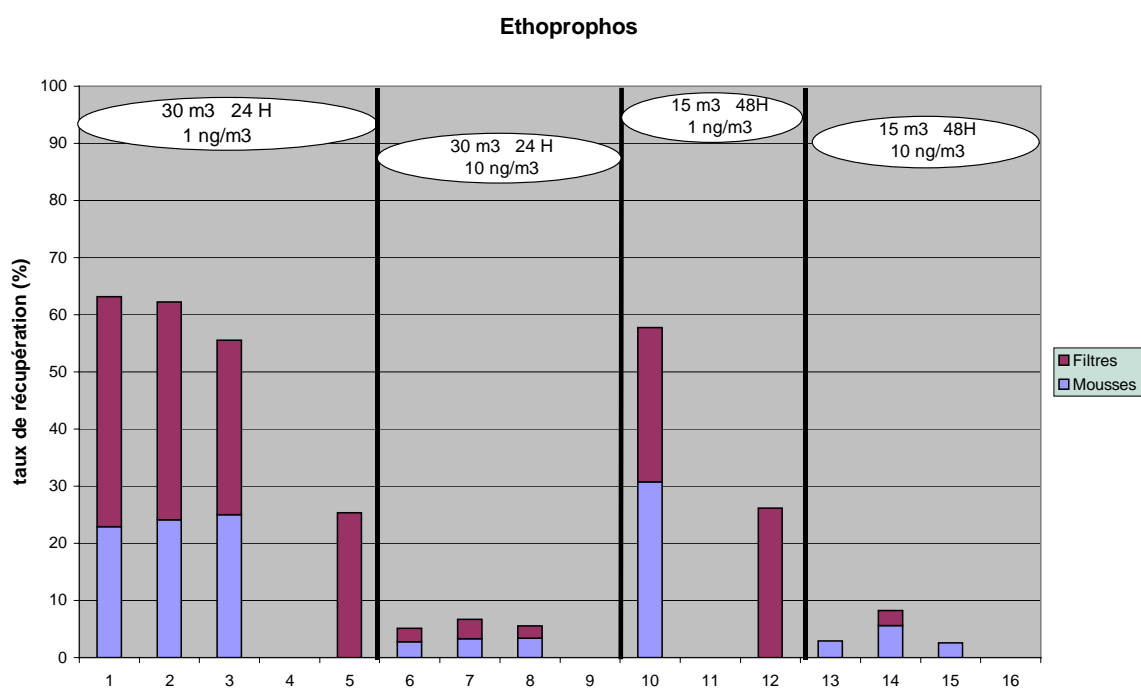
• **Haloxyfop ethoxy ethyl** : Cette substance est récupérée en quasi-totalité sur le filtre. Dans le cas d'une quantité dopée plus élevée, on remarque qu'une partie de la substance déposée sur le filtre, migre vers la mousse. Sa constante de Henry ( $3,2 \cdot 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) la classe parmi les volatils alors que son comportement se rapprocherait plus des peu volatils. **Les résultats dépassent dans tous les cas les 60 % requis par la norme 43058.**



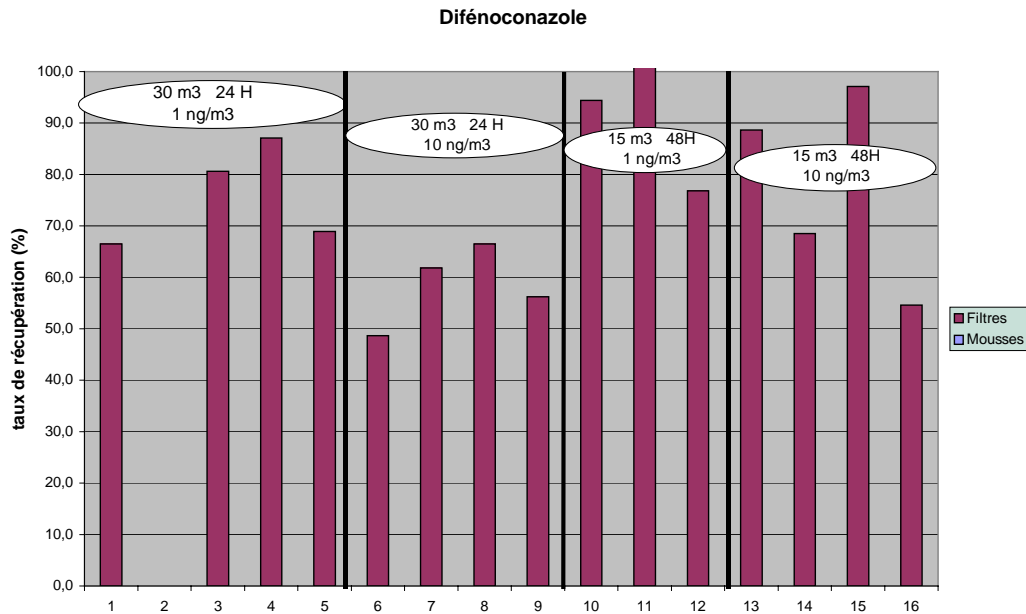
• **Linuron** : Ce composé est essentiellement retenu sur la mousse, d'autant mieux que la concentration est élevée. Les taux de récupération à  $1 \text{ ng/m}^3$  ne dépassent pas les 60 % minimum requis. Par contre pour **une concentration de  $10 \text{ ng/m}^3$ , les taux de récupération sont satisfaisants.** Il semble qu'un débit de prélèvement de  $15 \text{ m}^3/\text{h}$  convienne mieux au piégeage de cette substance.



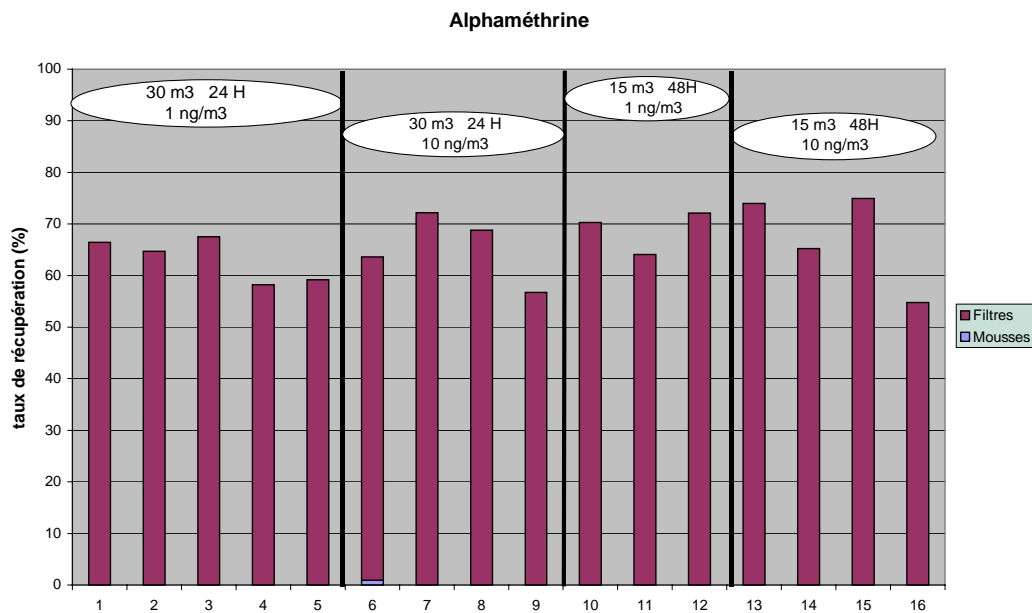
• **Dicofol** : Cette substance n'est pas retenue sur les filtres et mousses dans les conditions opératoires mises en œuvre. On notera qu'avec une constante de Henry de  $2.4 \cdot 10^{-7}$ , le dicofol est supposé être peu volatil et donc correctement piégé sur les supports habituels.



• **Ethoprophos** : Ce composé se répartit entre le filtre et la mousse. Il semble mieux piégé à faible concentration. **Les taux de récupération observés sont peu répétables et ne satisfont pas aux critères de validation de la norme NF X 43058.**



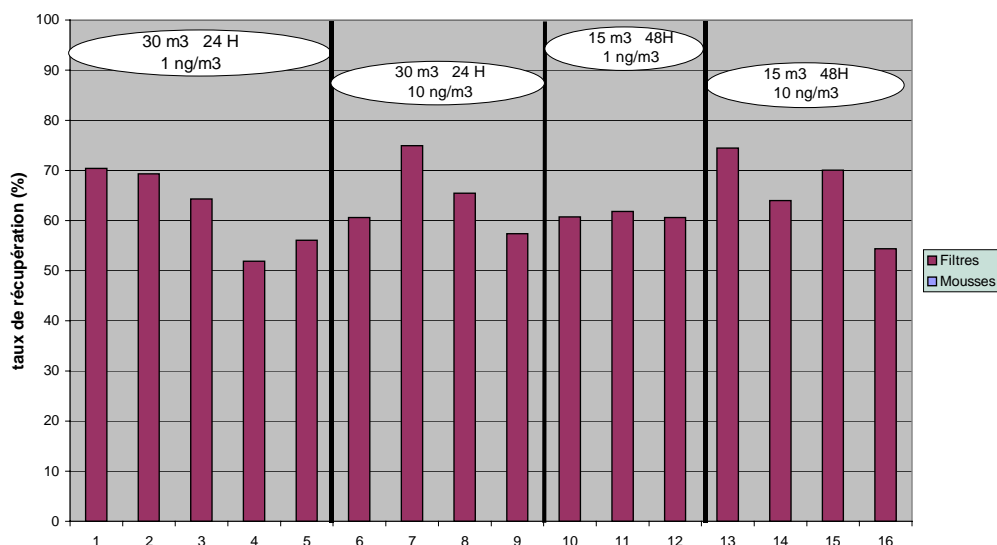
• **Difénoconazole** : Cette substance présente des taux de récupération très satisfaisants dans les différentes conditions de concentrations et de balayage d'air. Son piégeage s'effectue uniquement sur le filtre.



• **Alphaméthrine** : Cette substance présente des taux de récupération très répétables dans les différentes conditions de concentrations et de balayage d'air. Son piégeage s'effectue uniquement sur le filtre. Les valeurs de taux de récupération (60 % en moyenne) se situent à la limite inférieure de la fourchette d'acceptation de la norme NF X 43058 mais permettent de considérer que la méthodologie de prélèvement est validée. On notera que cette substance présente une constante de Henry proche de celles des composés volatils.

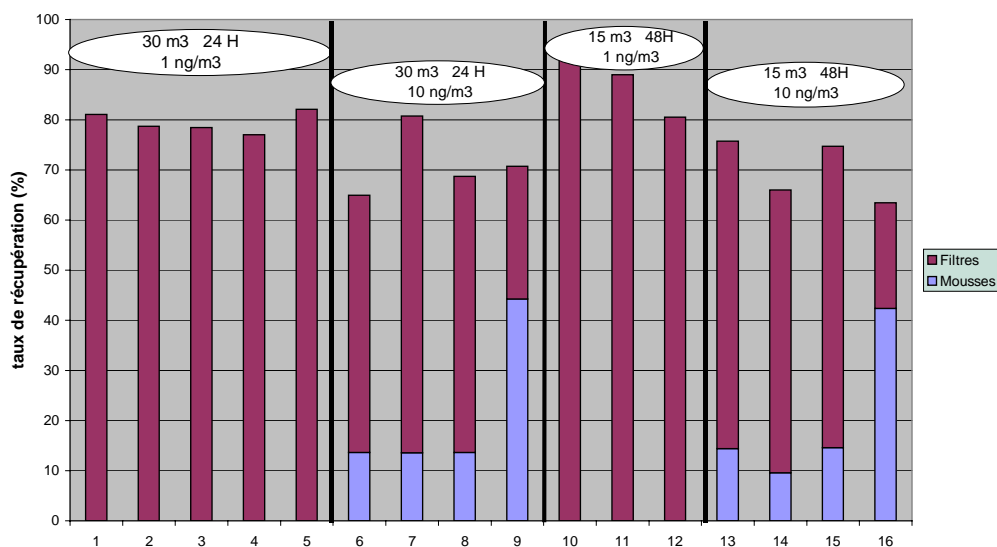


### Bétabéta cyfluthrine



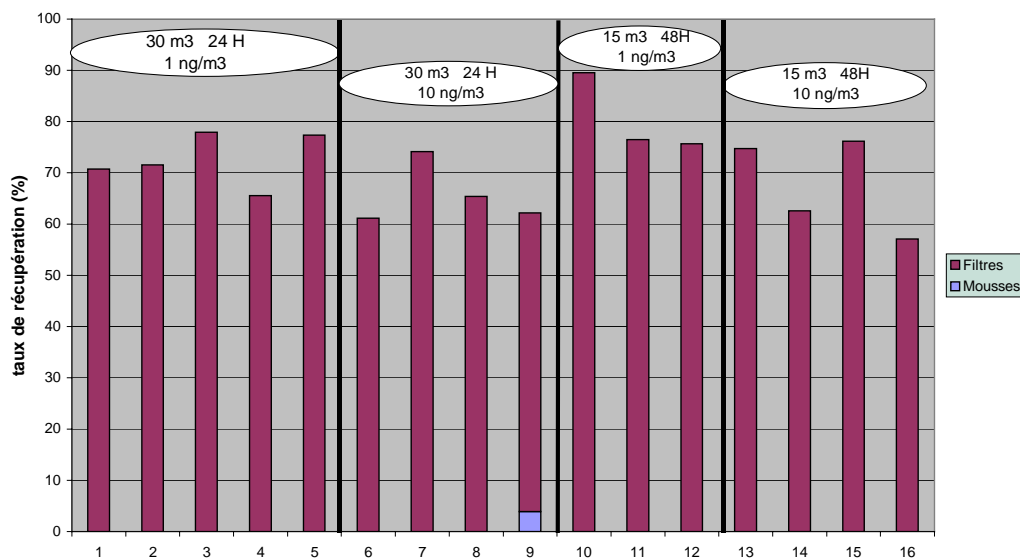
- **Bétacyfluthrine** : Cette substance présente des taux de récupération très répétables dans les différentes conditions de concentrations et de balayage d'air. Son piégeage s'effectue uniquement sur le filtre. Les valeurs de taux de récupération (60 % en moyenne) se situent à la limite inférieure de la fourchette d'acceptation de la norme NF X 43058 mais permettent de considérer que la méthodologie de prélèvement est validée. On notera que cette substance présente une constante de Henry proche des composés volatils

### Clodinafop



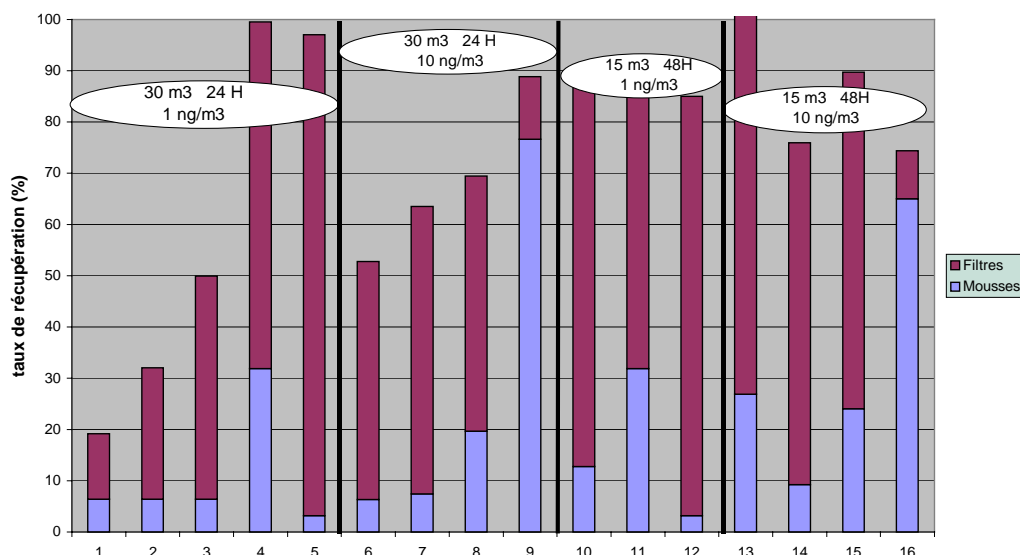
- **Clodinafop Propargyl** : Cette substance présente un comportement différent suivant la concentration de dopage. A faible concentration, la substance est totalement récupérée sur le filtre. A plus haute concentration, une grande partie de la substance a migré sur la mousse. **Le taux de récupération global est de l'ordre de 70 %.**

### Fluquinconazole

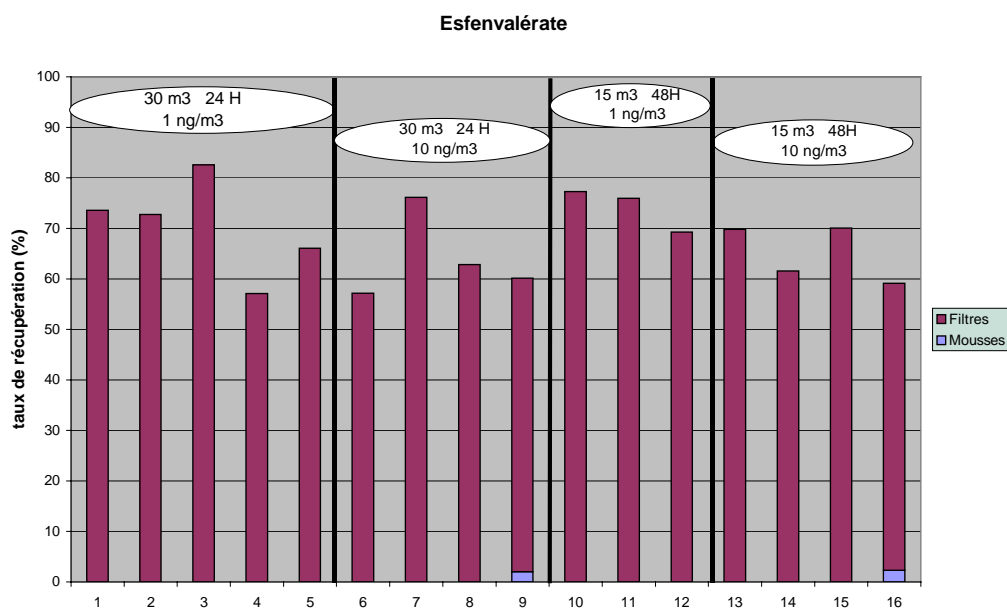


• **Fluquinconazole** : Cette substance présente des taux de récupération très répétables dans les différentes conditions de concentrations et de balayage d'air. Son piégeage s'effectue uniquement sur le filtre. Les valeurs de taux de récupération (70 % en moyenne) permettent de considérer que la méthodologie de prélèvement est adaptée.

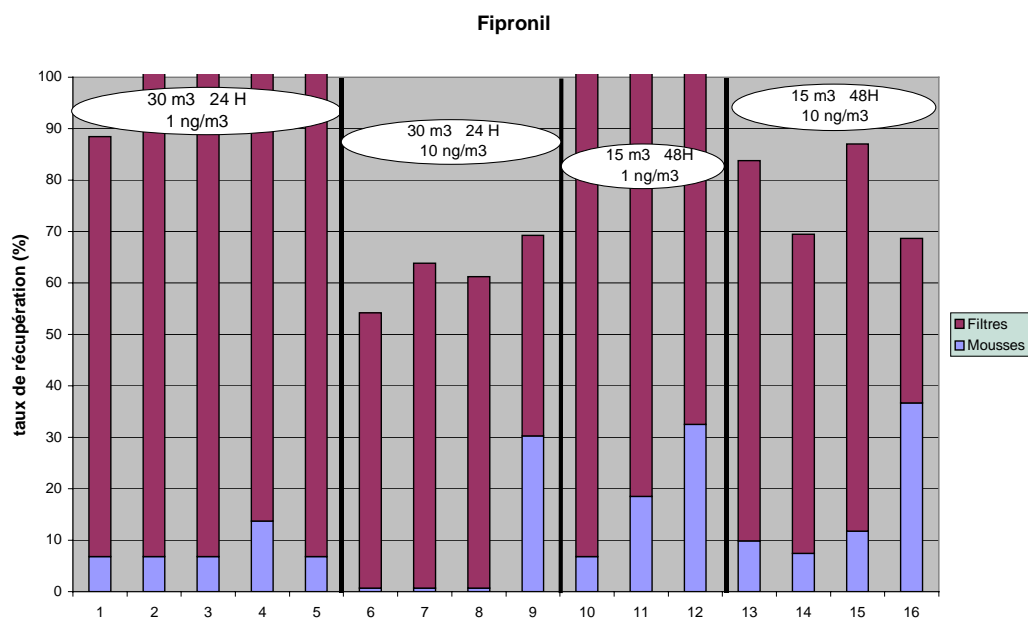
### Chlortoluron



• **Chlortoluron** : Ce composé présente des résultats assez dispersés . Il semble cependant que les essais réalisés à débit plus faible conduisent à une meilleure répétabilité. En moyenne, **les taux de récupération sont satisfaisants.**

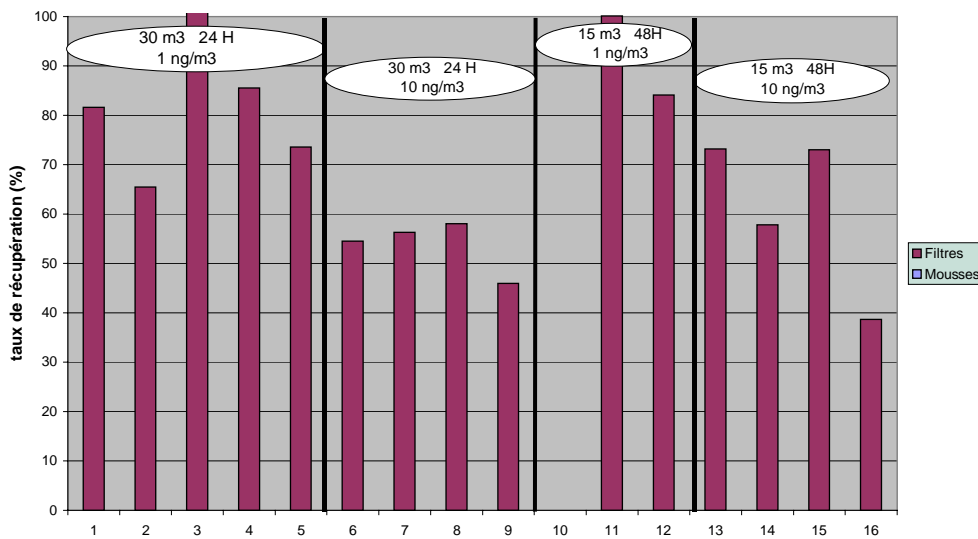


- **Esfenvalérate** : Cette substance présente des taux de récupération très répétables dans les différentes conditions de concentrations et de balayage d'air. Son piégeage s'effectue uniquement sur le filtre. Les valeurs de taux de récupération (60 % en moyenne) se situent à la limite inférieure de la fourchette d'acceptation de la norme NF X 43058 mais permettent de considérer que la méthodologie de prélèvement est adaptée.



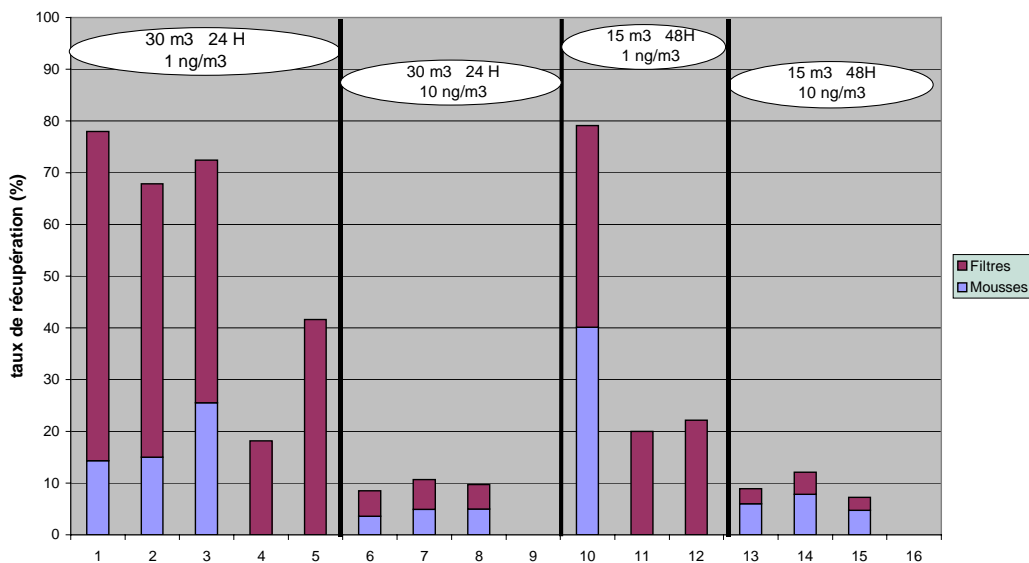
- **Fipronil** : Les taux de récupération observés sont satisfaisants au regard des critères de la norme NF X 43058. On note des taux légèrement inférieurs à plus forte concentration sans toutefois remettre en question la validité du piégeage.

### Metconazole



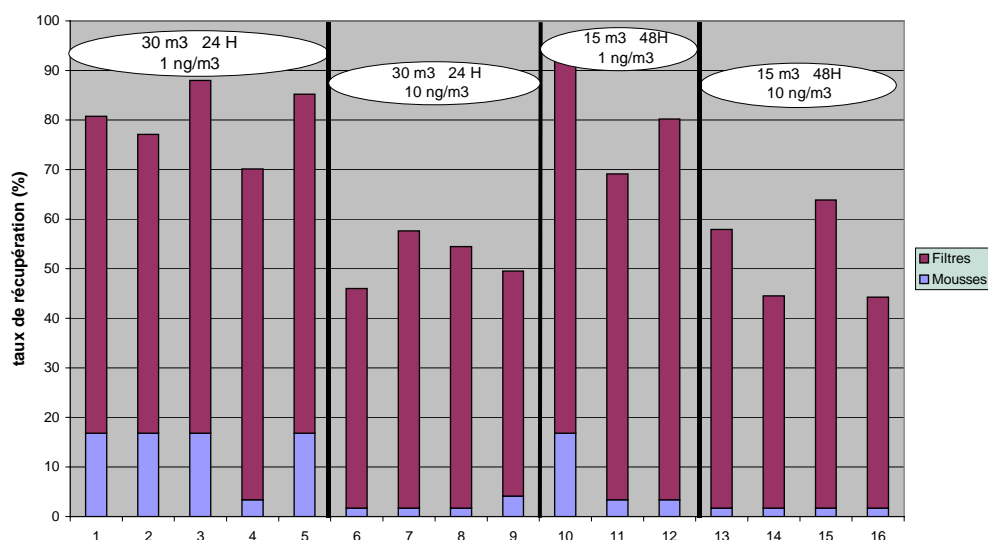
- **Metconazole** : Les taux de récupération observés sont satisfaisants au regard des critères de la norme NF X 43058. On note des taux de récupération inférieurs à forte concentration qui tendent à préconiser la méthode de prélèvement pour caractériser de faibles niveaux de concentration (<10 ng/m<sup>3</sup>).

### Mévimphos



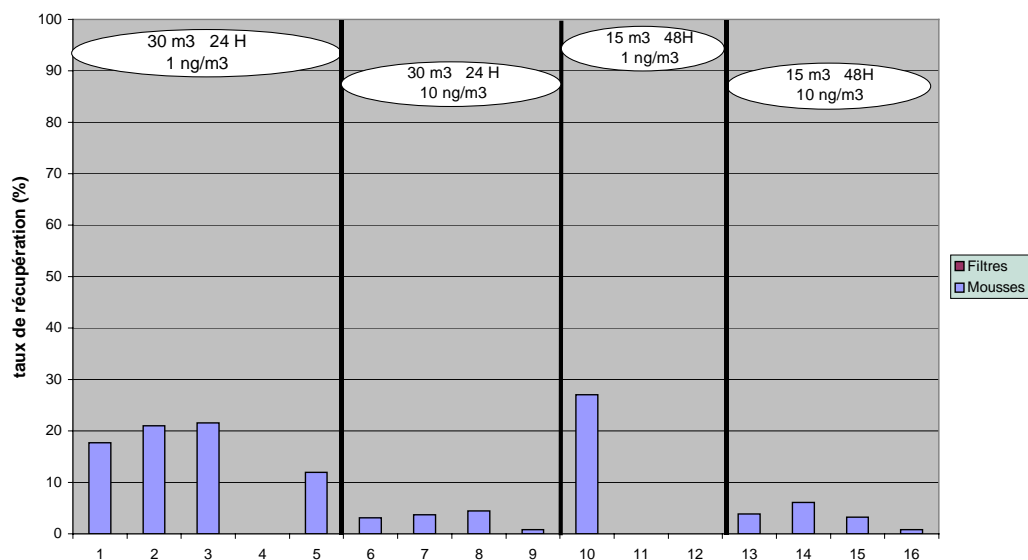
- **Mévimphos** : On observe que le comportement de cette substance varie avec la quantité de dopage. A faible concentration, le filtre et la mousse captent chacun une quantité importante de matière. A concentration plus élevée, les quantités retenues par le filtre et ayant migrée sur la mousse sont environ dix fois moins importante. Ceci semble indiquer la capacité du filtre et de la mousse à piéger une quantité limitée de matière. **Les taux de récupération sont de l'ordre de 70 % pour une quantité de dopage de 1 ng.m<sup>-3</sup>.**

### Norflurazon



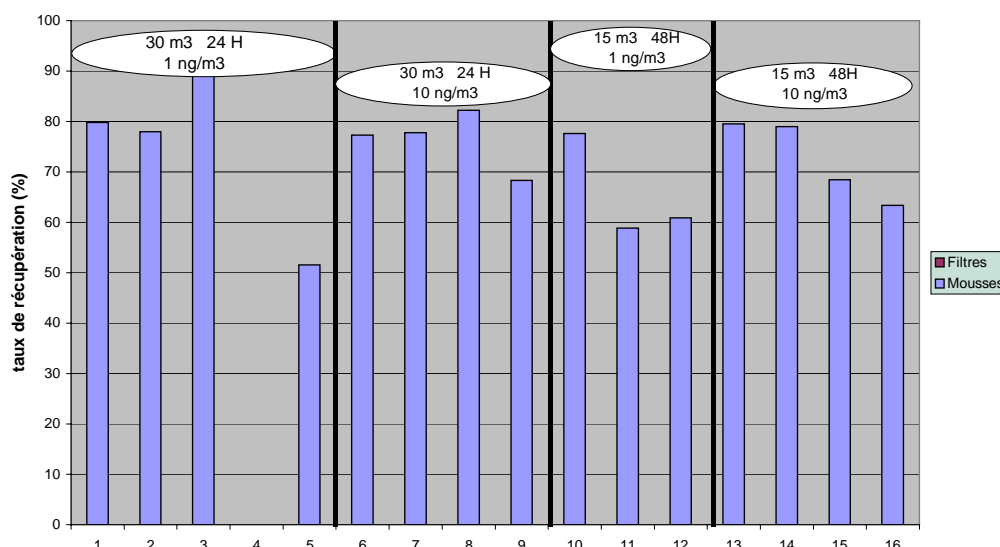
- **Norflurazon** : Les taux de récupération observés sont satisfaisants au regard des critères de la norme NF X 43058. On note des taux de récupération inférieurs à forte concentration qui tendent à préconiser cette méthode de prélèvement uniquement pour caractériser de faibles niveaux de concentration (<10 ng/m<sup>3</sup>).

### Propachlore



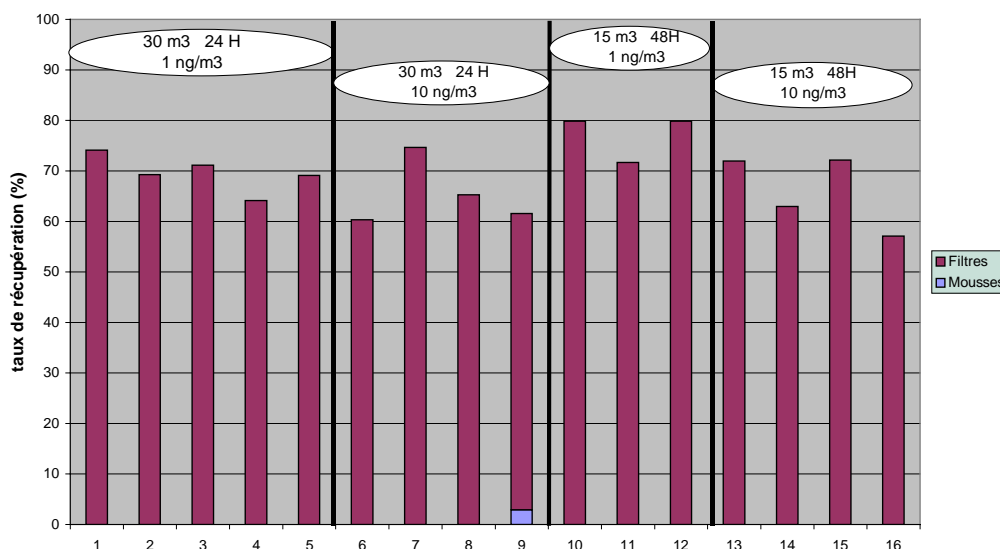
- **Propachlore** : Cette substance n'est pas retenue sur les filtres et très peu sur les mousses dans les conditions opératoires mises en œuvre. La constante de Henry de  $3.7 \cdot 10^{-3}$  permet de classer ce composé parmi les substances plutôt volatiles.

### Propyzamide

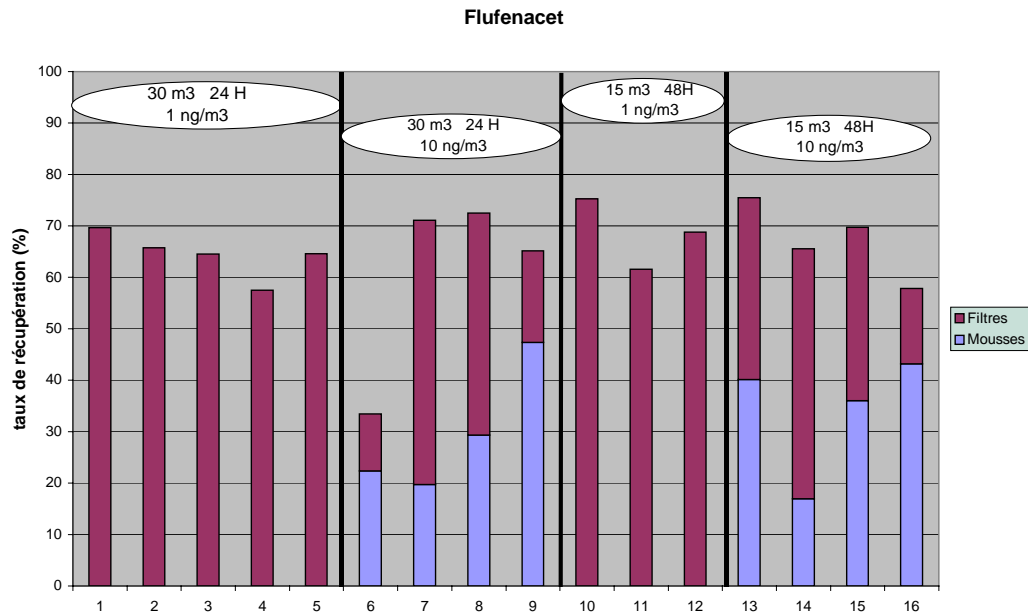


• **Propyzamide** : On note que la substance migre totalement du filtre vers la mousse pour les deux concentrations. Sa constante de Henry ( $7,6 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) la classe parmi les composés semi-volatils ; pourtant les résultats traduisent un comportement plus proche des composés assez volatils. **Les résultats obtenus pour chaque essai, en terme de taux de récupération, sont assez répétables et atteignent en moyenne les 75 %.**

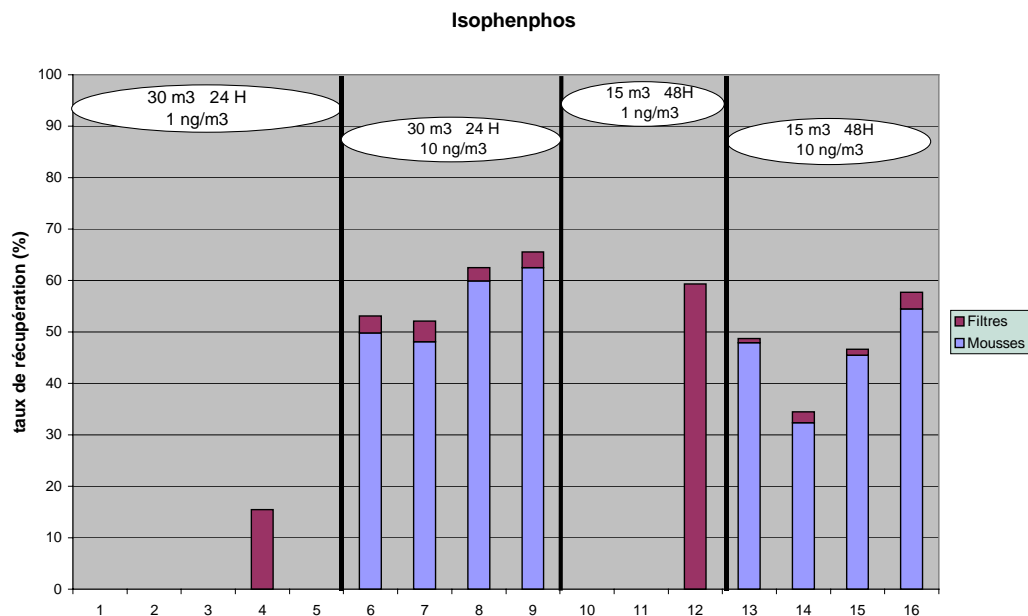
### Quilazofop éthyl



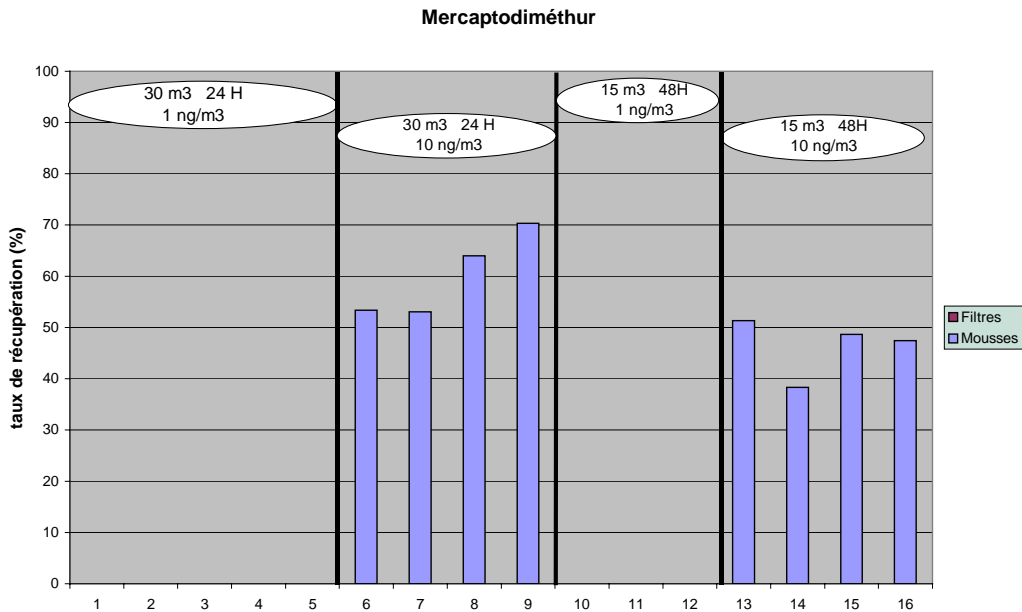
• **Quilazofop éthyl** : Les résultats pour cette substance sont assez répétables. Celle-ci est entièrement récupérée sur le filtre, elle n'est pas présente en phase gazeuse, quelle que soit la concentration de dopage. Ceci traduirait plutôt le comportement d'une substance peu volatile, alors que sa constante de Henry ( $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) la range parmi les composés volatils. **Les taux de récupération sont en moyenne de 65 % pour l'ensemble des essais.**



- **Flufenacet** : Les taux de récupération observés (65 % en moyenne) montrent une bonne efficacité de piégeage à faible comme à forte concentration. On note la migration vers la mousse d'une partie de la substance à plus forte quantité de dopage.

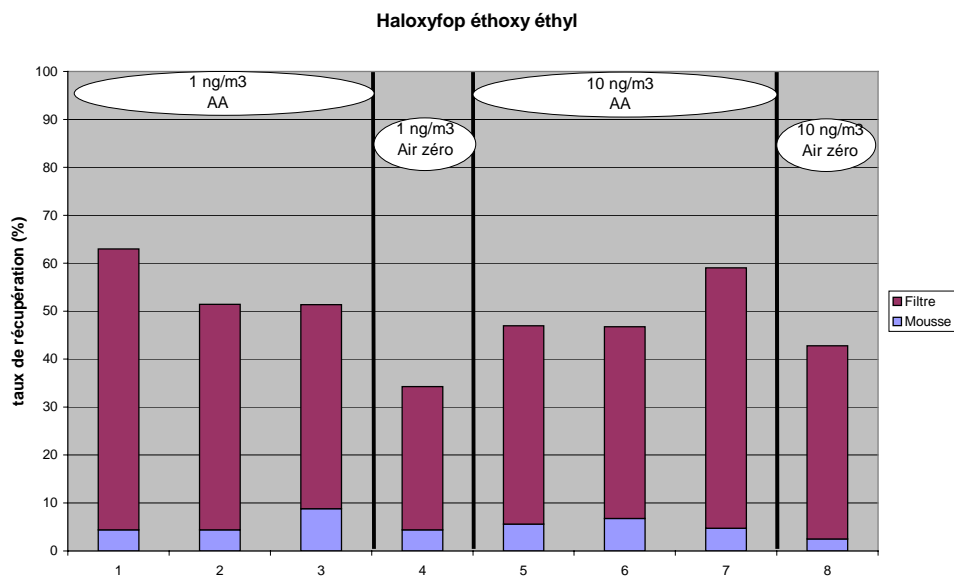


- **Isophenphos** : La substance n'est pas piégée à faible quantité dopée. Les taux de récupération sont meilleurs pour les dopages plus importants mais ne permettent pas en moyenne de respecter les critères de la norme NF X 43058.



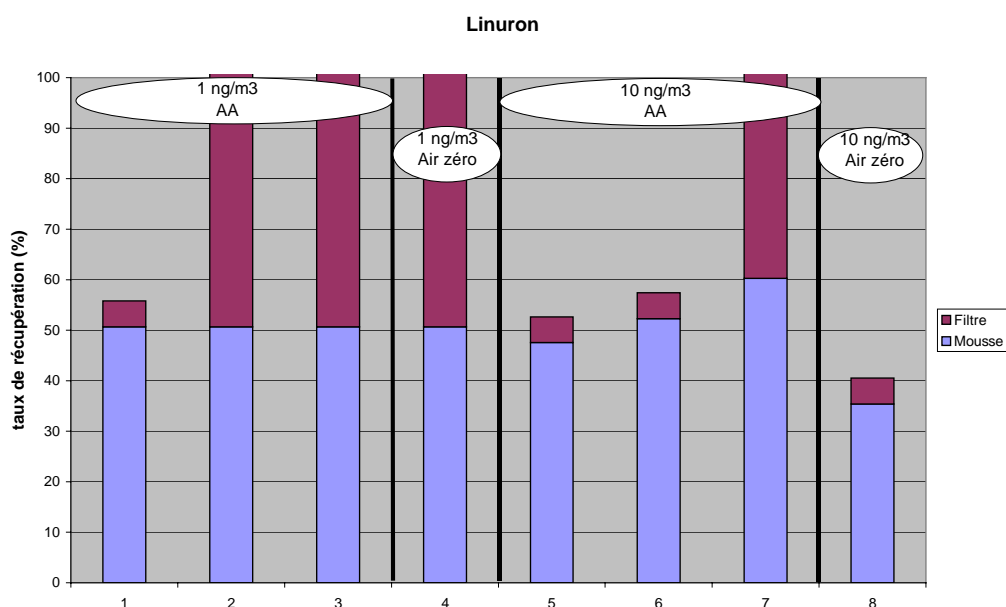
• **Mercaptodiméthur** : Les résultats de cette substance sont assez dispersés. Cette substance migre totalement du filtre pour être retenue sur la mousse. Pour une faible quantité de dopage, cette substance n'est pas retenue par les supports filtre et mousse, et perdue totalement. **Les taux de récupération n'atteignent pas les 60% requis par la norme NF X 43058 même dans le cas d'une importante quantité de dopage.**

### 6.3.2 BAS DEBIT

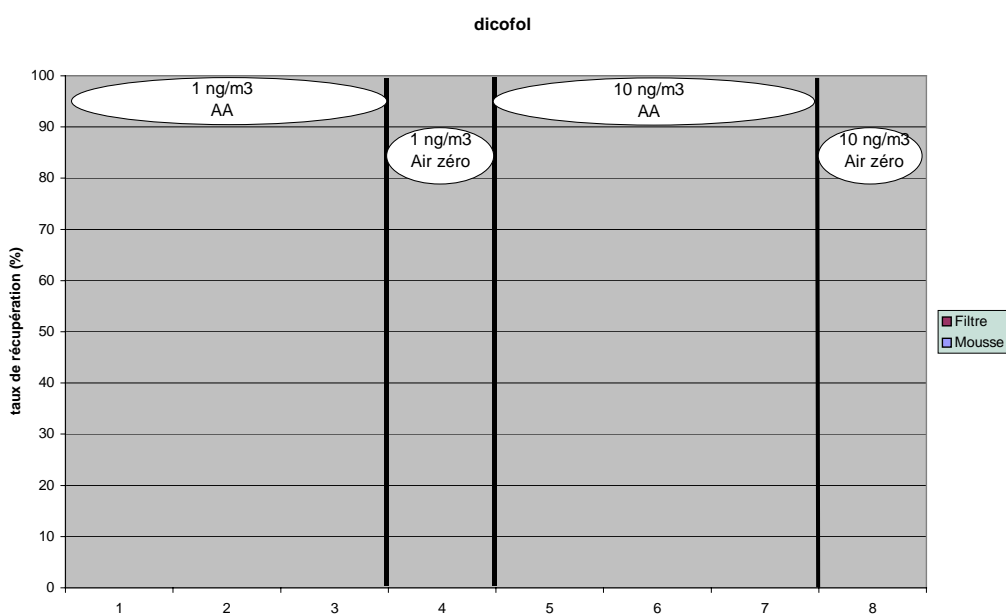


• **Haloxypop ethoxy ethyl** : Cette substance est récupérée en quasi-totalité sur le filtre. Sa constante de Henry ( $3,2 \cdot 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) la classe parmi les volatils alors que son comportement se rapprocherait plus des peu volatils. **Les taux de récupération n'atteignent pas les 60 % requis par la norme 43058.**



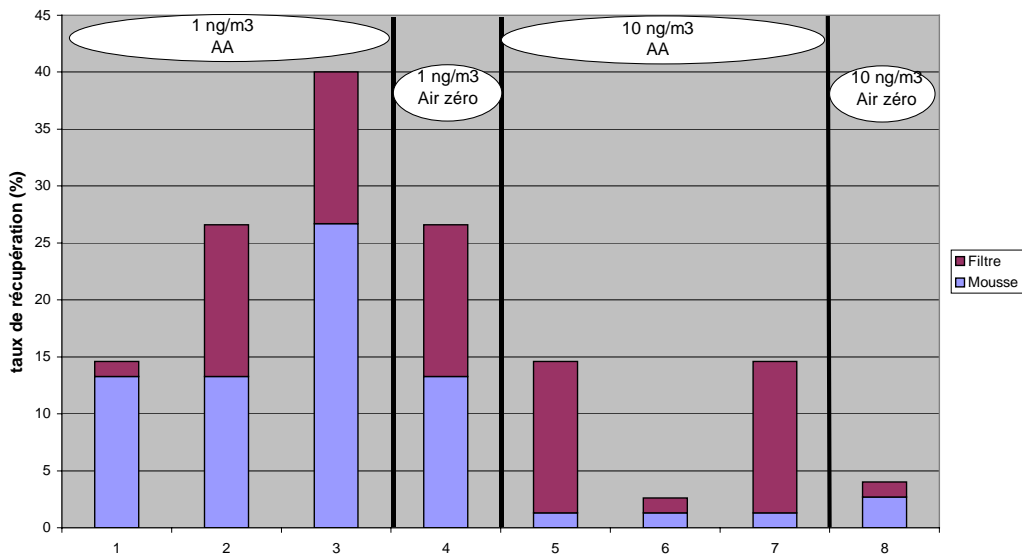


• **Linuron** : Les essais sont peu répétables. On observe le piégeage de la substance soit à part égale entre le filtre et la mousse soit majoritairement sur la mousse. **Les taux de récupération observés sont soit inférieurs soit largement supérieurs à 60 %.** Au global, la méthode de prélèvement peut être considérée comme adaptée.



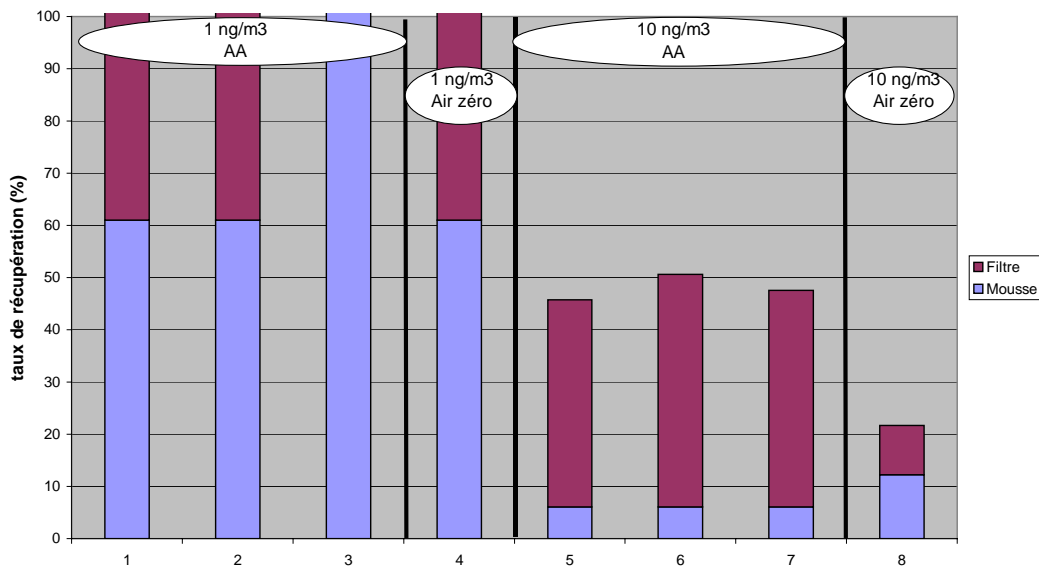
• **Dicofol** : Cette substance n'est pas retenue sur les filtres et mousses dans les conditions opératoires mises en œuvre. On notera qu'avec une constante de Henry de  $2.4 \cdot 10^{-7}$ , le dicofol est supposé être peu volatil et donc correctement piégé sur les supports habituels.

### ethoprophos



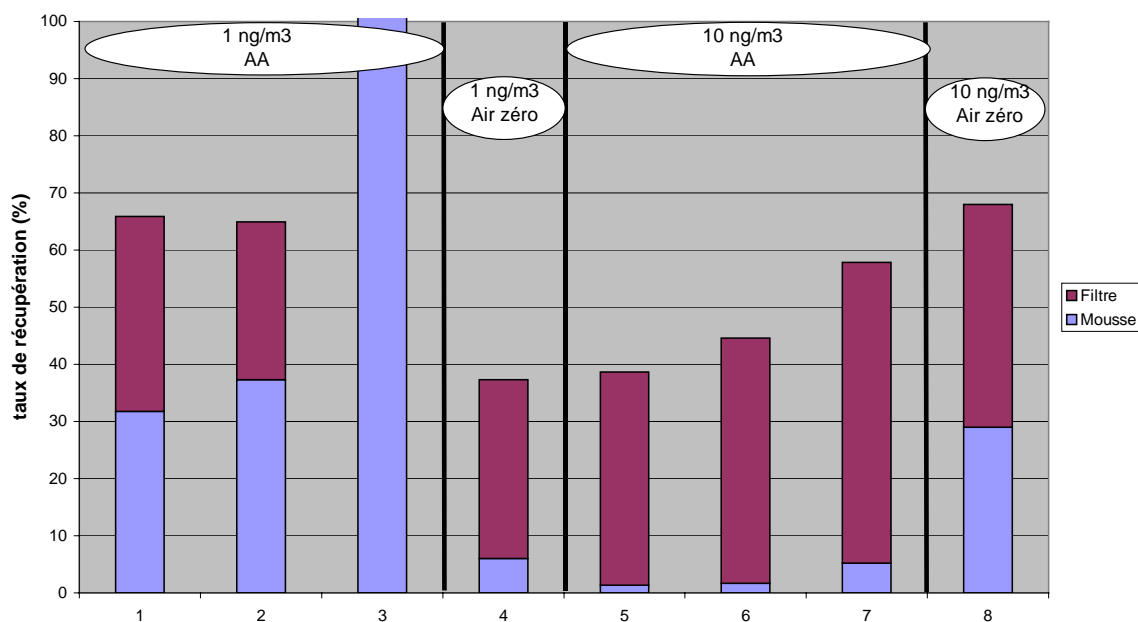
- Ethoprophos : Les taux de récupération observés ne satisfont pas aux critères de validation de la norme NF X 43058.

### difénoconazole



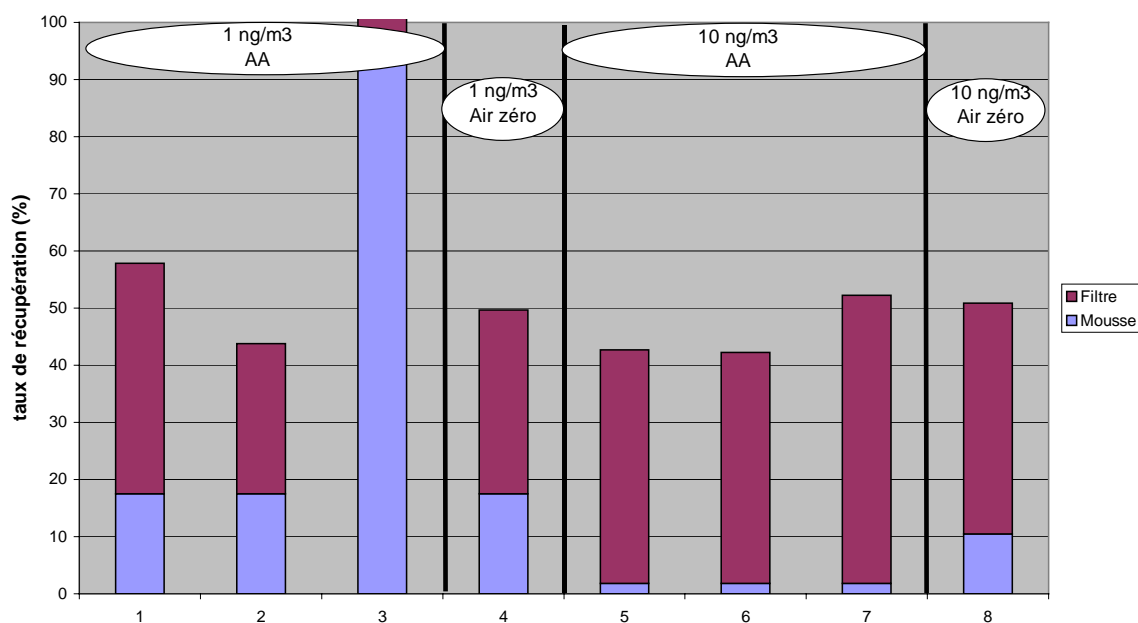
- Difénoconazole : Les taux de récupération sont supérieurs aux 60% requis pour de faibles quantités de dopage (<10 ng/m<sup>3</sup>).

### alpha méthrine



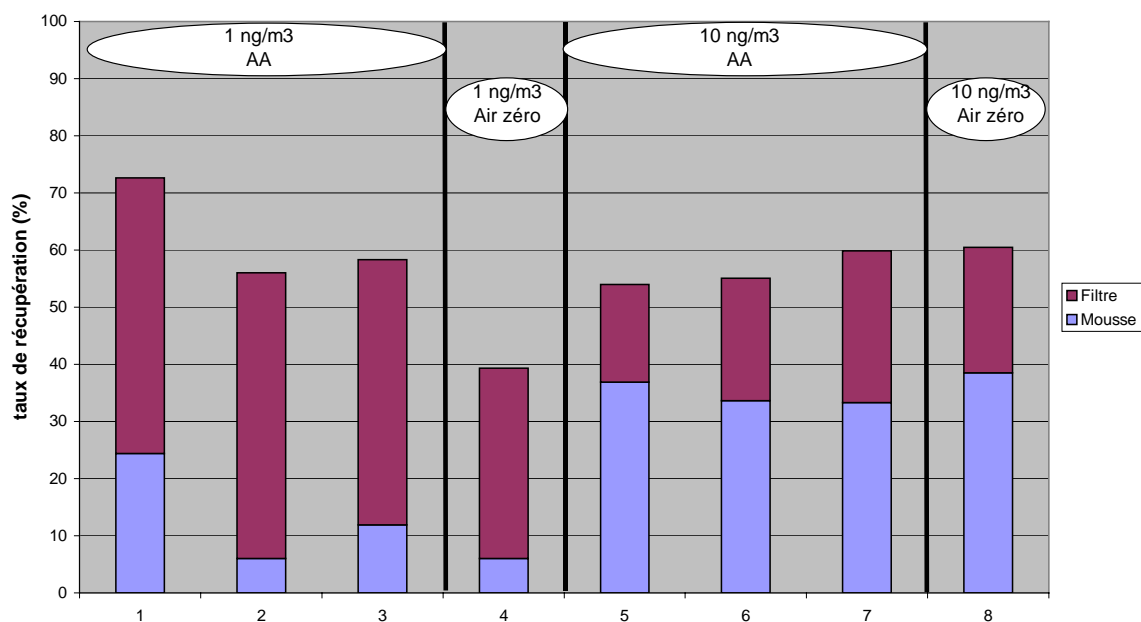
- **Alphaméthrine** Les taux de récupération sont supérieurs aux 60% requis pour de faibles quantités de dopage (<10 ng/m<sup>3</sup>).

### béta cyfluthrine



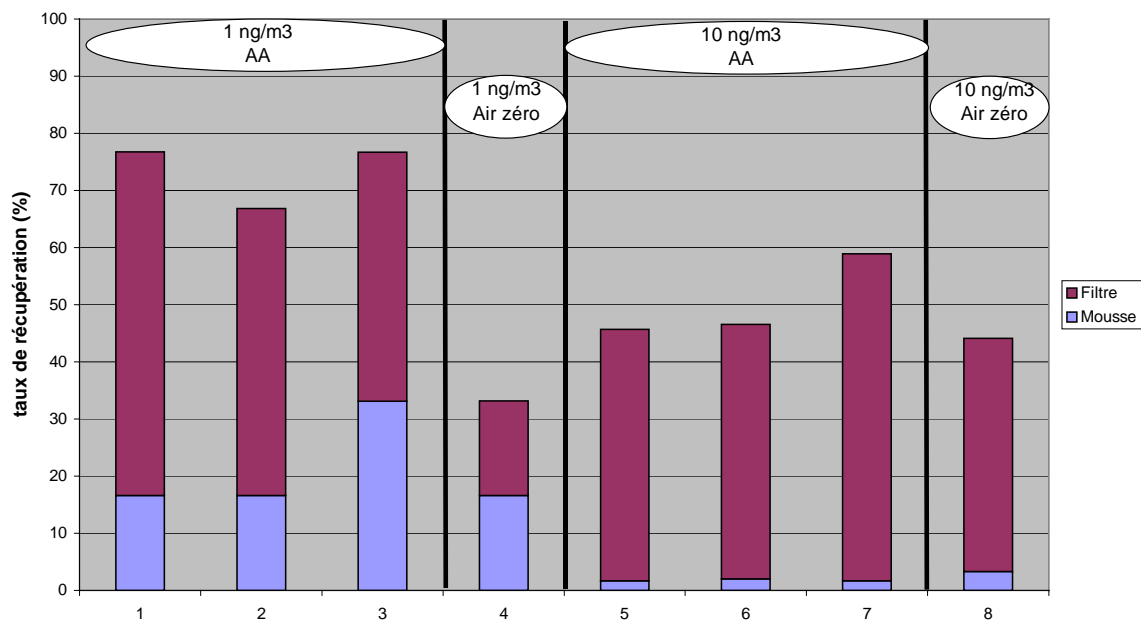
- **Bétacyfluthrine** : Cette substance présente des taux de récupération proches mais en moyenne inférieurs à 60 % dans les différentes conditions de concentrations et de balayage d'air.

### clodinafop propargyl

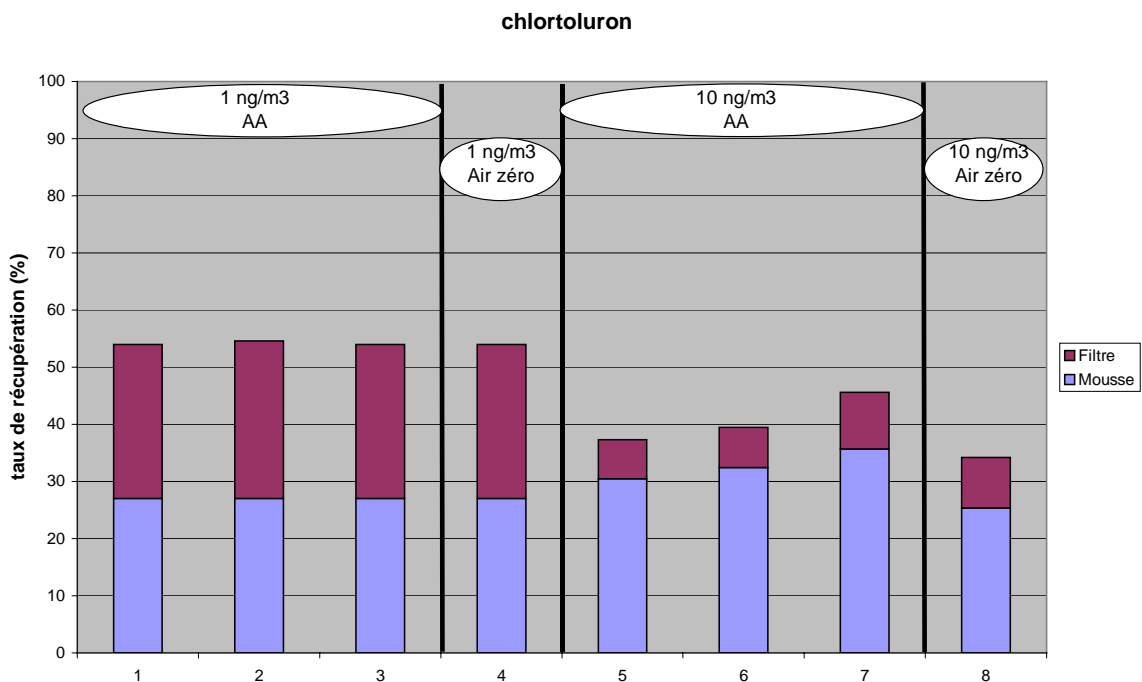


• **Clodinafop Propargyl** : Cette substance présente des taux de récupération très proches de 60 % dans les différentes conditions de concentrations et de balayage d'air. Compte-tenu des incertitudes analytiques on peut considérer que la méthodologie de prélèvement est adaptée.

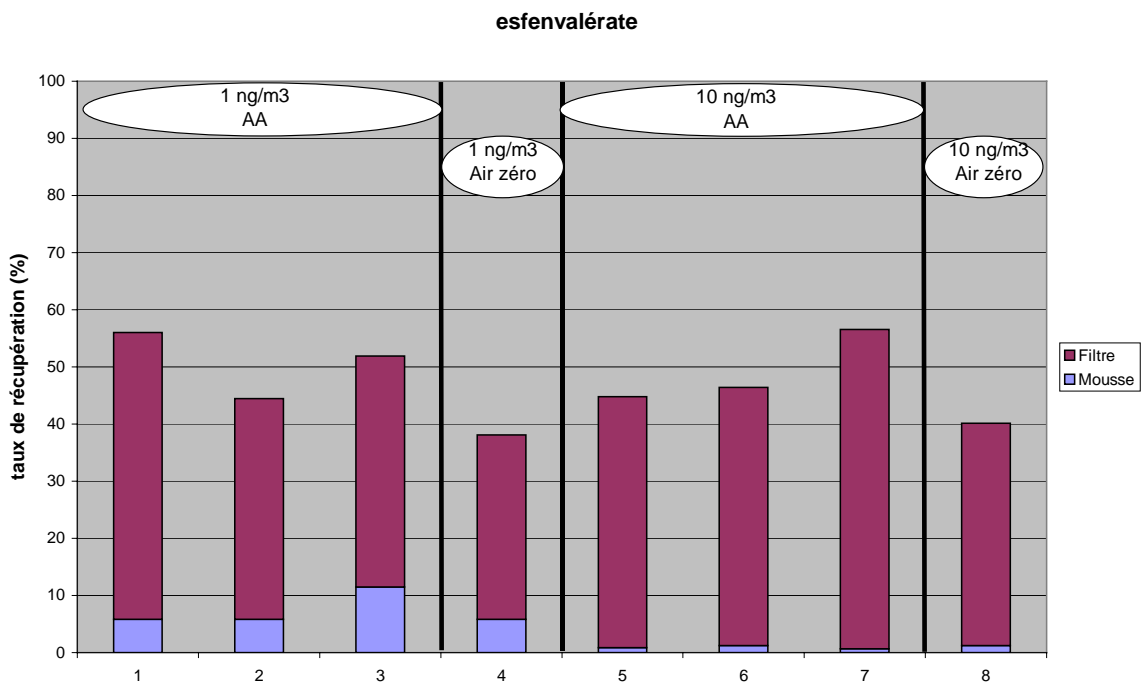
### fluquinconazole



• **Fluquinconazole** : Les valeurs de taux de récupération (70 % en moyenne) permettent de considérer que la méthodologie de prélèvement est adaptée pour les faibles niveaux de concentration (<10 ng/m<sup>3</sup>).

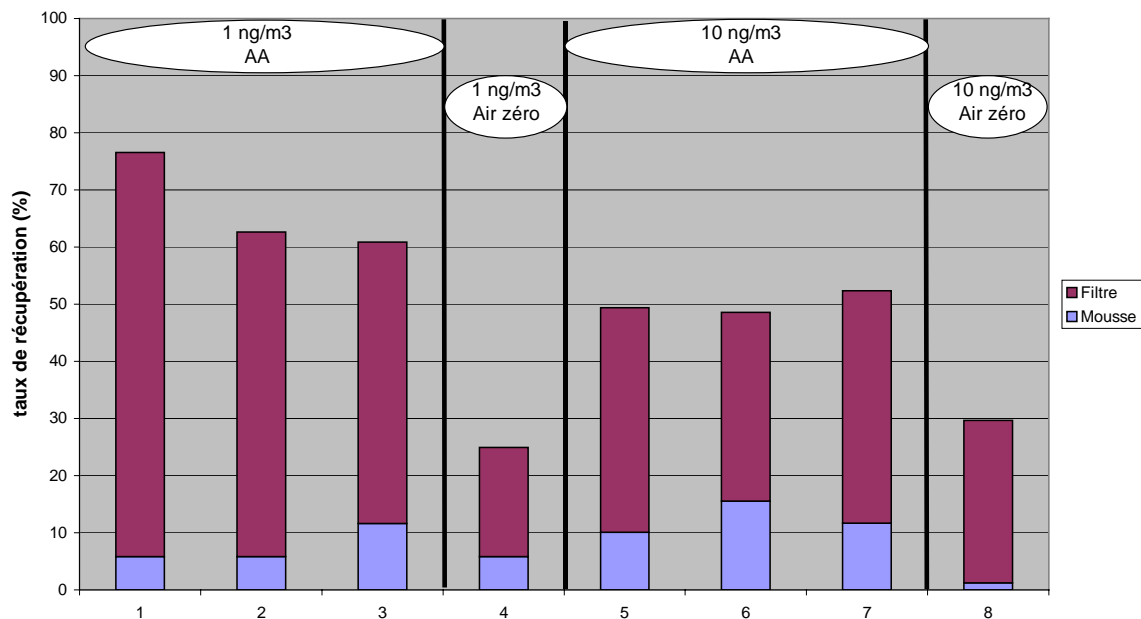


- **Chlortoluron** : La méthode de prélèvement n'est pas adaptée à ce composé. Les taux de récupération sont dans tous les cas inférieurs aux 60% requis.



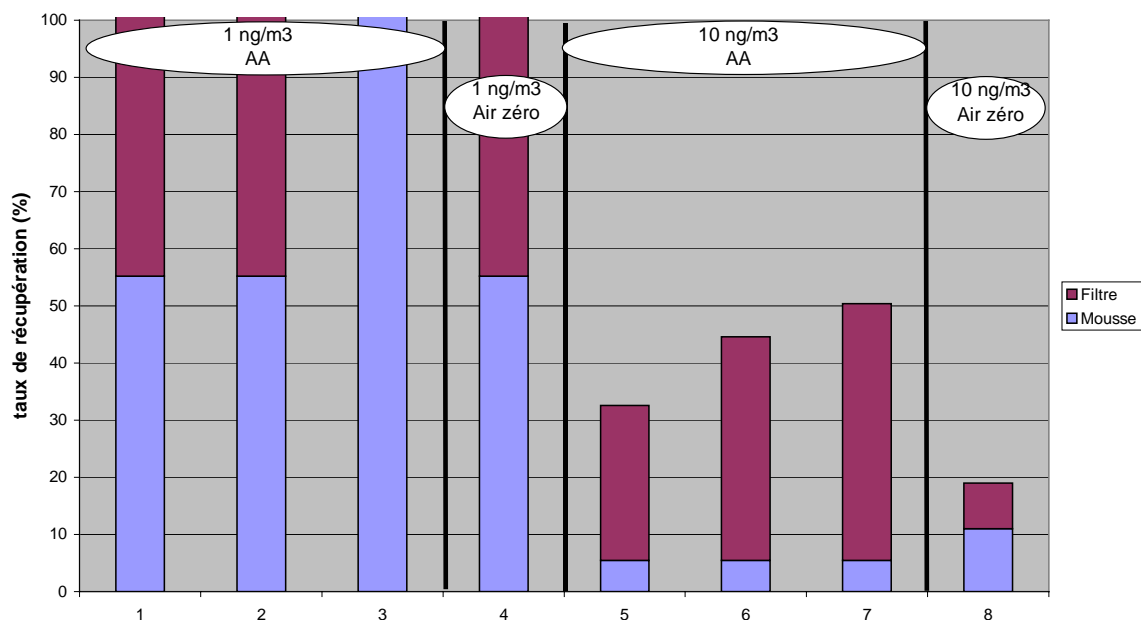
- **Esfenvalérate** : Cette substance est retenue par le filtre. Les taux de récupération sont inférieurs aux 60 % demandés, la méthode de prélèvement n'est pas adaptée à ce composé.

### fipronil



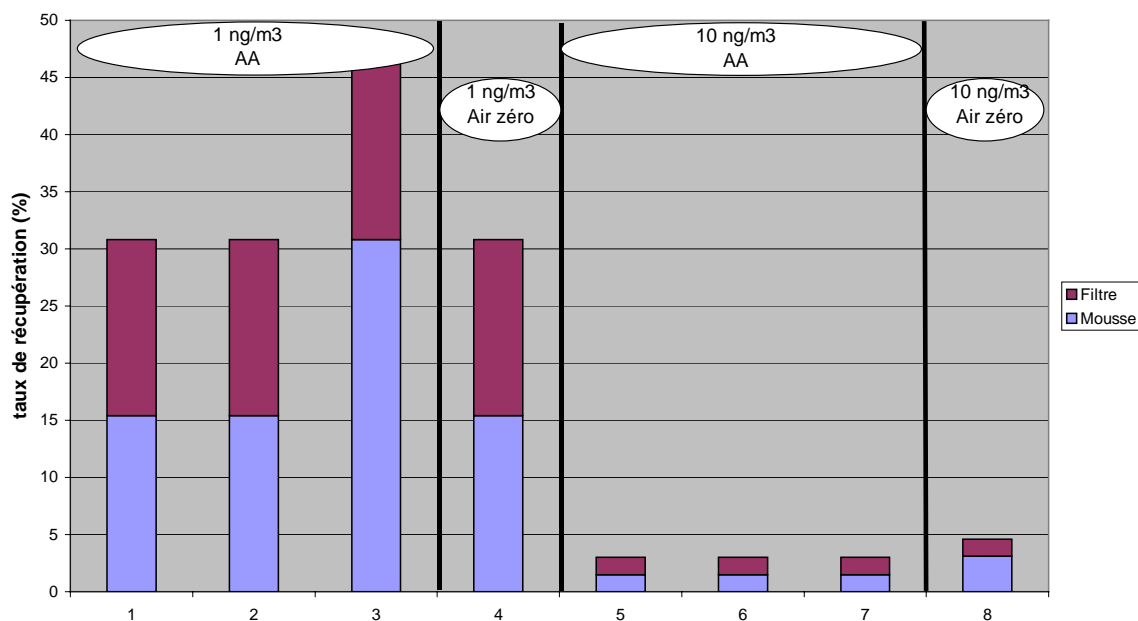
• **Fipronil** : Majoritairement retenue sur le filtre, cette substance présente des taux de récupération satisfaisant les critères de la norme NF X 43058 pour de faibles niveaux de concentration (<10 ng/m<sup>3</sup>).

### metconazole



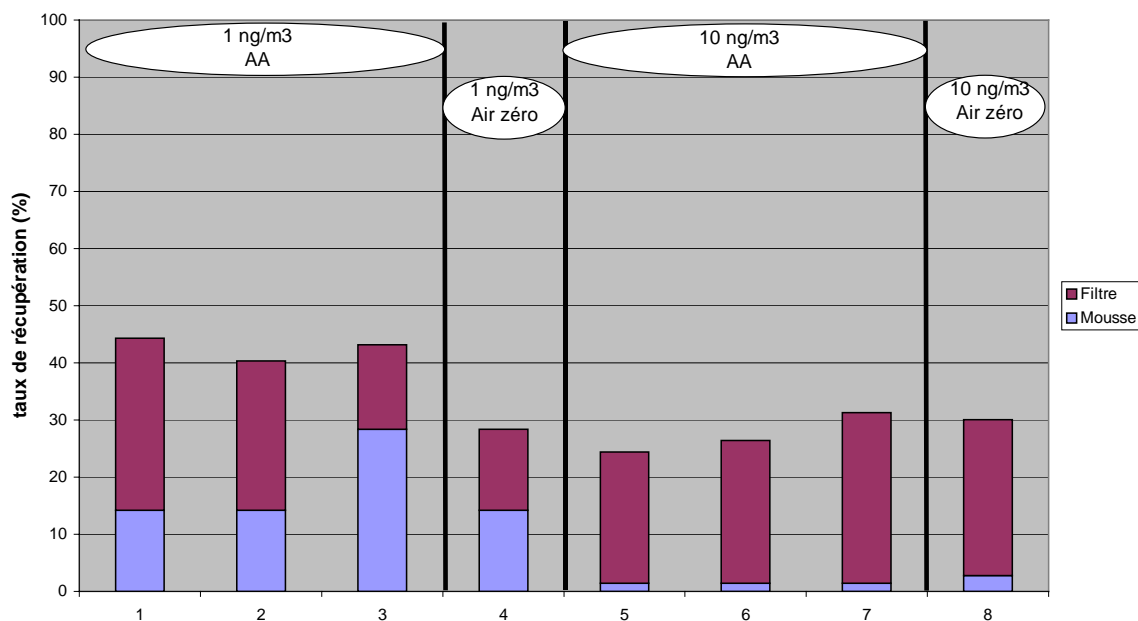
• **Metconazole** : Les taux de récupération observés pour un dopage à 1 ng/m<sup>3</sup> sont satisfaisants au regard des critères de la norme NF X 43058. On note des taux de récupération inférieurs (40 %) à plus forte concentration qui tendent à préconiser la méthode de prélèvement pour caractériser de faibles niveaux de concentration (<10 ng/m<sup>3</sup>).

### mévimphos



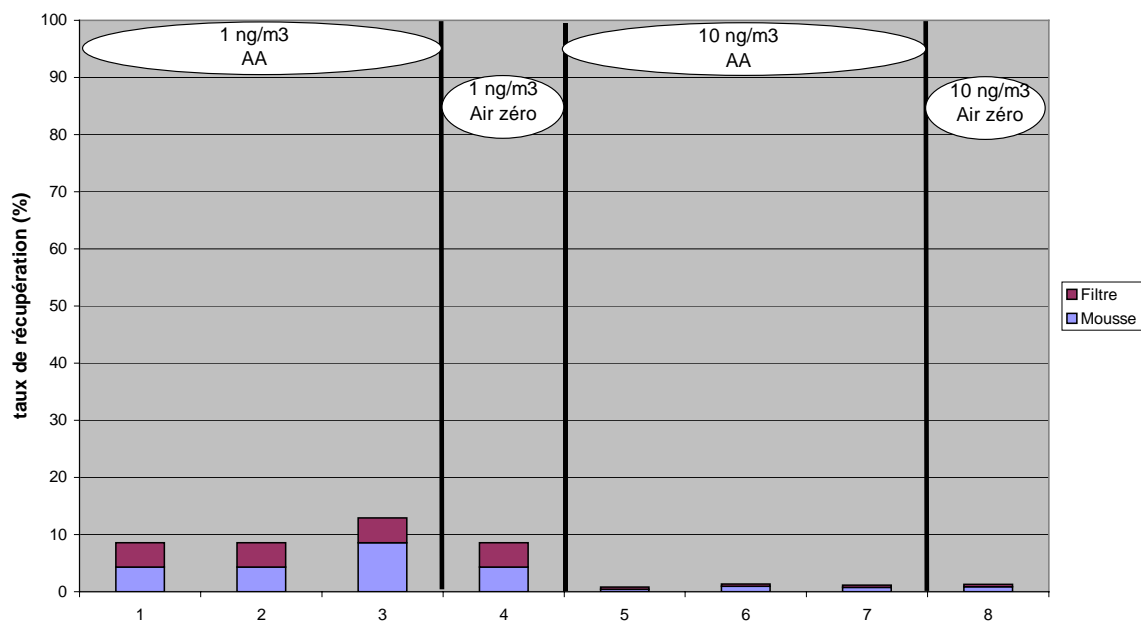
• **Mévimphos** : Quelle que soit la quantité de dopage, les taux de récupération sont inférieurs à 50 % et ne permettent pas de préconiser cette méthode de prélèvement pour ce composé.

### norflurazon



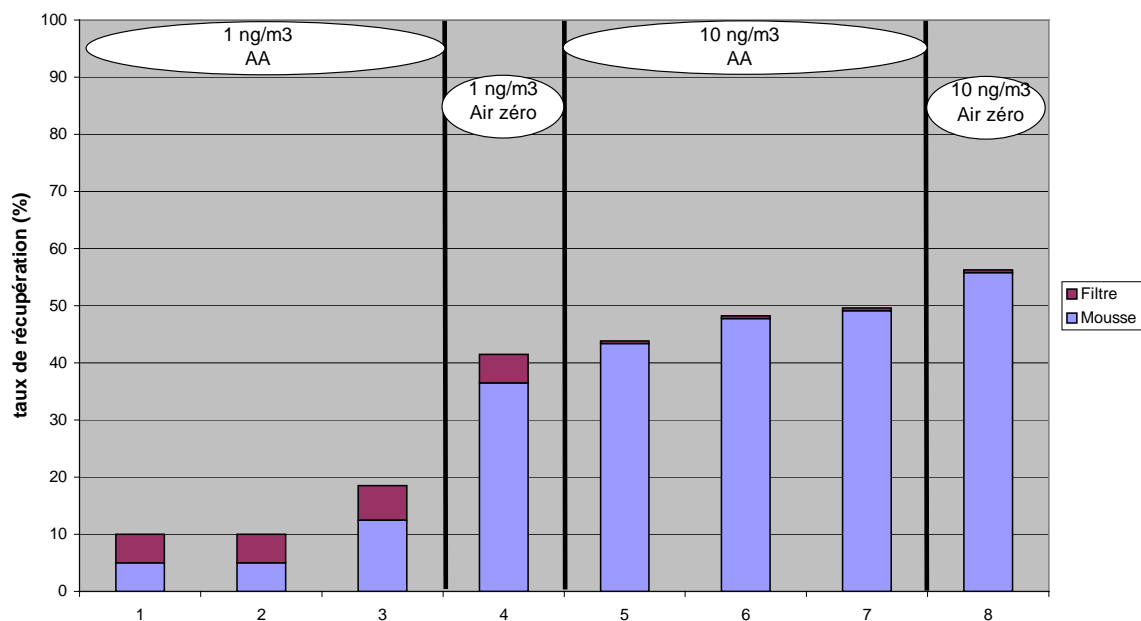
• **Norflurazon** : Les taux de récupération sont de l'ordre de 40 % et ne permettent pas de préconiser cette méthode de prélèvement pour ce composé.

### propachlore



- **Propachlore** : Les taux de récupération sont de l'ordre de 20 % et ne permettent pas de préconiser cette méthode de prélèvement pour ce composé

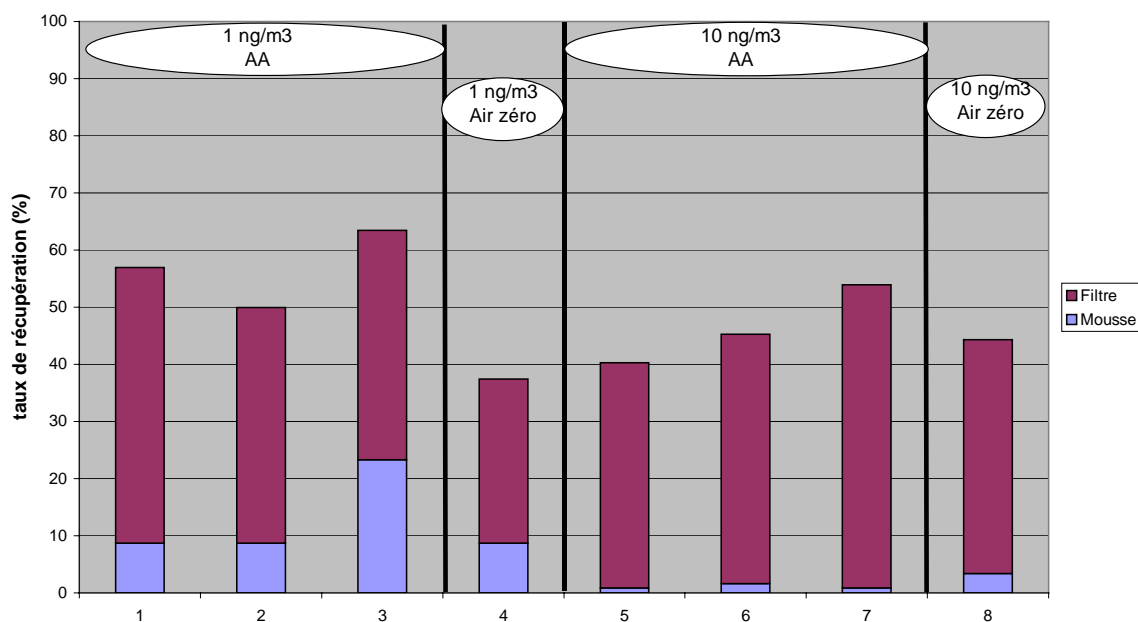
### propyzamide



- **Propyzamide** : Les taux de récupération sont respectivement inférieurs à 20 % et 50 % pour les dopages à 1 et 10 ng/m<sup>3</sup>.

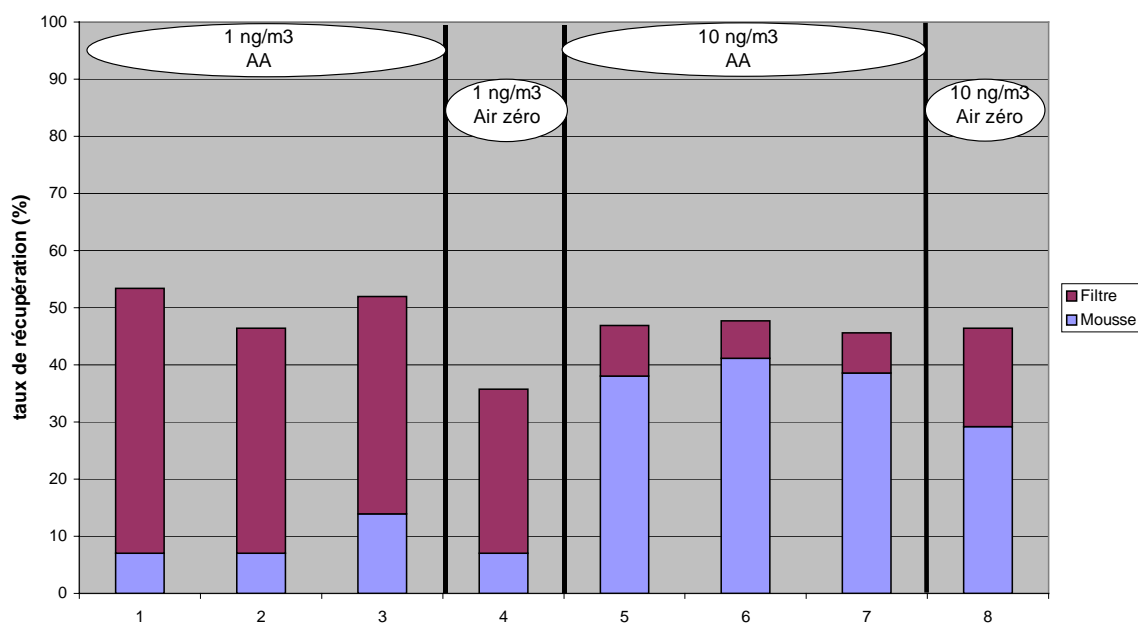


### quilazofop éthyl



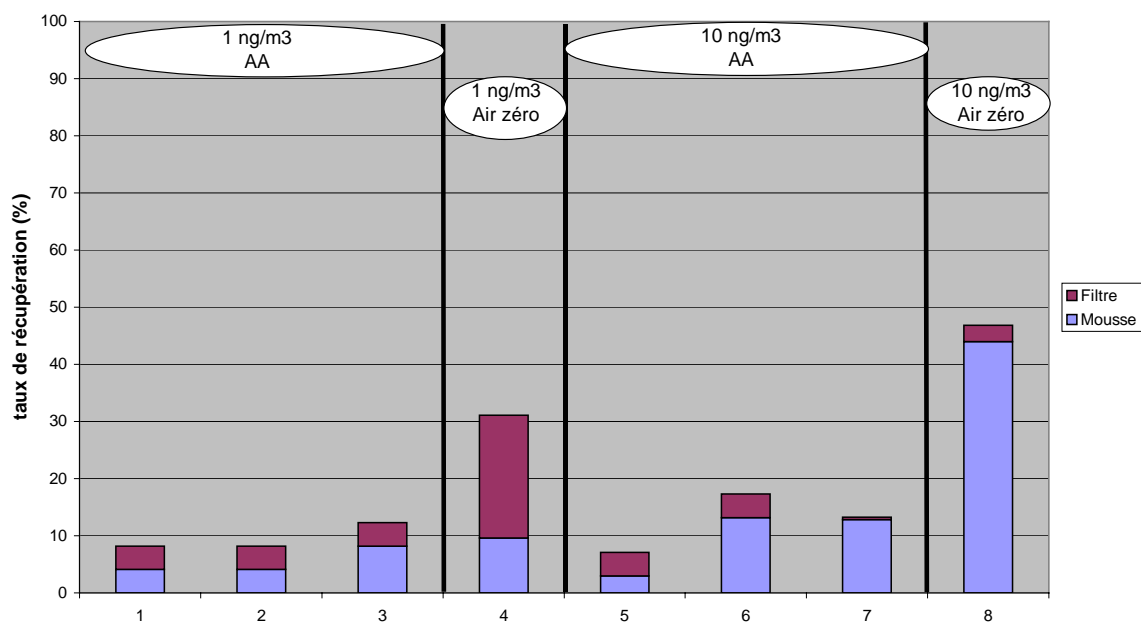
- **Quilazofop éthyl** : Les résultats obtenus tendent à préconiser la méthode de prélèvement uniquement pour de faibles niveaux de concentration où le taux de récupération est de l'ordre de 60 %. A niveau plus élevé, le taux de récupération est inférieur à 50%.

### flufenacet



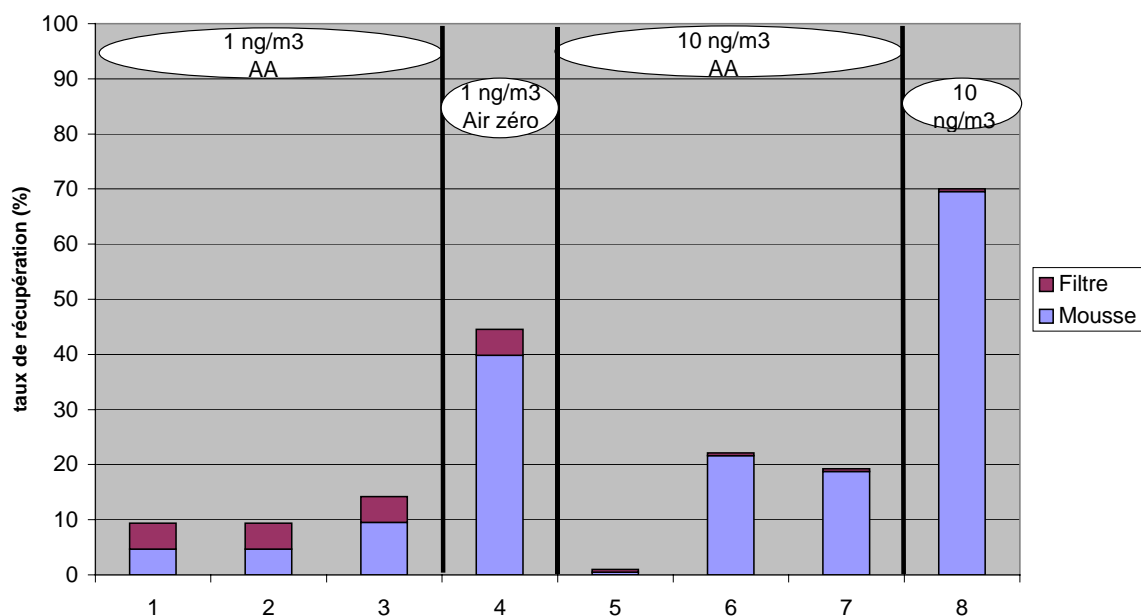
- **Flufenacet** : Piégé sur le filtre à basse concentration, et majoritairement sur la mousse à concentration plus élevée, ce composé présente des taux de récupération inférieurs à 50 % en moyenne.

### isophenphos



• **Isophenphos** : La substance est mal piégée à faible comme à forte quantité dopée. Les taux de récupération sont de l'ordre de 20% en moyenne.

### mercaptodiméthur



• **Mercaptodiméthur** : La substance est mal piégée à faible comme à forte quantité dopée. Les taux de récupération sont de l'ordre de 20% en moyenne.

## 6.4 BILAN DE LA VALIDATION METHODOLOGIQUE

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 le type de préleveur mis en œuvre et la quantité de substance de dopage.

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 dans l'ensemble 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 la prise en compte des résultats de mesure est conditionnée à une gamme de concentration. Dans ces deux derniers cas, on notera que les données de mesure ne présenteront qu'un caractère indicatif en raison de leur sous-estimation.**

**On remarquera que de nombreux 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 utilisant un préleveur « haut volume » s'avère adaptée à quelques composés présentant une volatilité élevée tels que l'Haloxypop éthoxy éthyl, l'Alphaméthrine, la Bétacyfluthrine, ou encore le Quilazofop éthyl. A l'inverse, elle ne s'applique pas au Dicofol dont la volatilité est très faible.**

**Ce constat confirme une nouvelle fois que le seul critère de la constante de Henry ne suffit pas à prédire le comportement d'une substance vis-à-vis de sa capacité à être piégée par les supports de prélèvements.**

**Quant au préleveur « bas volume », il se révèle peu adapté au prélèvement d'une large majorité de substances.**

**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**

MOLECULES	Cste de Henry	Haut Volume	Bas Volume
HALOXYFOP ETHOXY ETHYL	3.2 10 <sup>-2</sup>	Oui	Non
LINURON	2 10 <sup>-4</sup>	Oui si C>10 ng/m <sup>3</sup>	Oui
DICOFOL	2.4 10 <sup>-7</sup>	Non	Non
ETHOPROPHOS	1.61 10 <sup>-2</sup>	Non	Non
DIFENOCONAZOLE	8.9 10 <sup>-7</sup>	Oui	Oui si C<10 ng/m <sup>3</sup>
ALPHAMETHRINE	6.9 10 <sup>-2</sup>	Oui	Oui si C<10 ng/m <sup>3</sup>
BETACYFLUTHRINE	8.1 10 <sup>-3</sup>	Oui	Non
CLODINAFOP PROPARGYL	2.79 10 <sup>-4</sup>	Oui	Oui
FLUQUINCONAZOLE	2.09 10 <sup>-6</sup>	Oui	Oui si C<10 ng/m <sup>3</sup>
CHLORTOLURON	5.3 10 <sup>-5</sup>	Oui	Non
ESFENVALERATE	4.92 10 <sup>-4</sup>	Oui	Non
FIPRONIL	3.8 10 <sup>-5</sup>	Oui	Oui si C<10 ng/m <sup>3</sup>
METCONAZOLE	3 10 <sup>-5</sup>	Oui si C<10 ng/m <sup>3</sup>	Oui si C<10 ng/m <sup>3</sup>
MEVINPHOS	6.3 10 <sup>-6</sup>	Oui si C<10 ng/m <sup>3</sup>	Non
NORFLURAZON	3.5 10 <sup>-5</sup>	Oui si C<10 ng/m <sup>3</sup>	Non
PROPACHLORE	3.7 10 <sup>-3</sup>	Non	Non
PROPYZAMIDE	7.6 10 <sup>-4</sup>	Oui	Non
QUILAZOFOP ETHYL	1.1 10 <sup>-3</sup>	Oui	Oui si C<10 ng/m <sup>3</sup>
FLUFENACET **	9 10 <sup>-4</sup>	Oui	Non
ISOPHENPHOS	4 10 <sup>-3</sup>	Non	Non
MERCAPTODIMETHUR	1.2 10 <sup>-4</sup>	Non	Non

**Tableau 2: résultats des prélèvements des composés semi-volatils**

## **7. OPTIMISATION METHODOLOGIQUE ADAPTEE AUX COMPOSES VOLATILS**

Engagés en 2006 suite à la mise en évidence de l'inadaptation de la méthodologie de prélèvement décrite dans la norme X 43058 pour un certain nombre de substances présentant des caractéristiques de volatilité prononcées, ces travaux ont conduit, sur la base de quelques essais statiques et dynamiques, à la sélection de supports solides permettant d'améliorer le piégeage de composés volatils. Ils ont été poursuivis en 2007 par la réalisation d'un programme de validation portant 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 avec leur constante de Henry et leur rendement d'extraction moyen selon les supports de piégeage.

Molécule	TR XAD2	TR XAD4	technique	LQ (en ng piégé)	Cste Henry (Pa.m3/mol)
dichlorvos	67,6	45,7	CG-TSD	50	0,19
trifluraline	70,2	56,5	CG-TSD	50	16,8
tebutame	74,6	65,0	CG-TSD	50	0,015
simazine	84,9	84,3	CG-TSD	50	9,5.10 <sup>-10</sup>
diazinon	76,8	66,0	CG-TSD	50	1,15.10 <sup>-2</sup>
chlorpyrifos-methyl	77,4	62,7	CG-TSD	50	0,235
vinclozolin	79,8	66,8	CG-TSD	50	5,6.10 <sup>-5</sup>
chorpyrifos-éthyl	79,8	68,4	CG-TSD	50	1,75
fenpropimorph	24,9	53,8	CG-TSD	50	0,16
parathion éthyl	85,6	77,3	CG-TSD	50	1,3.10 <sup>-3</sup>
pendimethalin	79,9	72,8	CG-TSD	50	2,72
metazachlor	90,8	86,5	CG-TSD	50	5,74.10 <sup>-5</sup>
lindane	71,5	55,1	CG-ESD	3	0,98
chlorothalonil	nd	nd	HPLC-UV	100	3,4.10 <sup>-2</sup>
diflufenican	87,7	99,5	HPLC-UV	100	3,3.10 <sup>-2</sup>
deltamethrin	88,6	88,8	HPLC-UV	100	3,1.10 <sup>-2</sup>
cypermethrin	97,5	106,7	HPLC-UV	100	2,4.10 <sup>-2</sup>

NB : Quelques composés moins volatils ont également été introduits dans la liste.

Suite aux essais préliminaires réalisés en 2006 sur différents supports (charbon actif, résines, tamis moléculaire), les supports suivants ont été retenus en raison des résultats satisfaisants obtenus (rendements de piégeage et d'extraction compris entre 60 et 120 % pour une majorité de substances) :

- **les résines Amberlite XAD2 et XAD4.**

Etant donné leur efficacité complémentaire pour certaines substances et les impératifs de perte de charge qui s'imposent pour le fonctionnement correct des prélévateurs, ces résines ont été utilisées en mélange.

Les résines XAD2 et XAD4 diffèrent par leur granulométrie : le diamètre des billes de résine XAD4 est supérieur à celui de la XAD2.

Avant utilisation, la résine doit être purifiée (conditionnement). Celle-ci subit trois phases successives de lavage à l'ASE 300. Lors du premier cycle, le solvant de lavage est de l'acétone. Puis, un second cycle identique est effectué avec un mélange 25/75 d'hexane/acétone. Enfin, un mélange 50/50 hexane/acétone termine le conditionnement.

- **le tamis moléculaire de porosité 0,5 A.**

Le tamis moléculaire est un adsorbant qui a la capacité de retenir certaines molécules à l'intérieur de ses micropores. Il possède des pores de dimensions équivalentes à celles des molécules cibles ce qui permet de les piéger. Il est habituellement utilisé pour filtrer les gaz et les liquides, comme par exemple l'élimination de l'eau dans les solvants organiques ou dans l'air. Les tamis sont caractérisés par la taille de leurs pores (0.3 à 1 nm pour ceux testés pour le piégeage des pesticides), par la forme du tamis (en perles ou en bâtonnets) et par le diamètre de ces perles ou bâtonnets.

Le tamis moléculaire VWR / prolabo réf : 28465298 (en bâtonnets ou billes) n'a pas besoin d'être conditionné avant son utilisation.

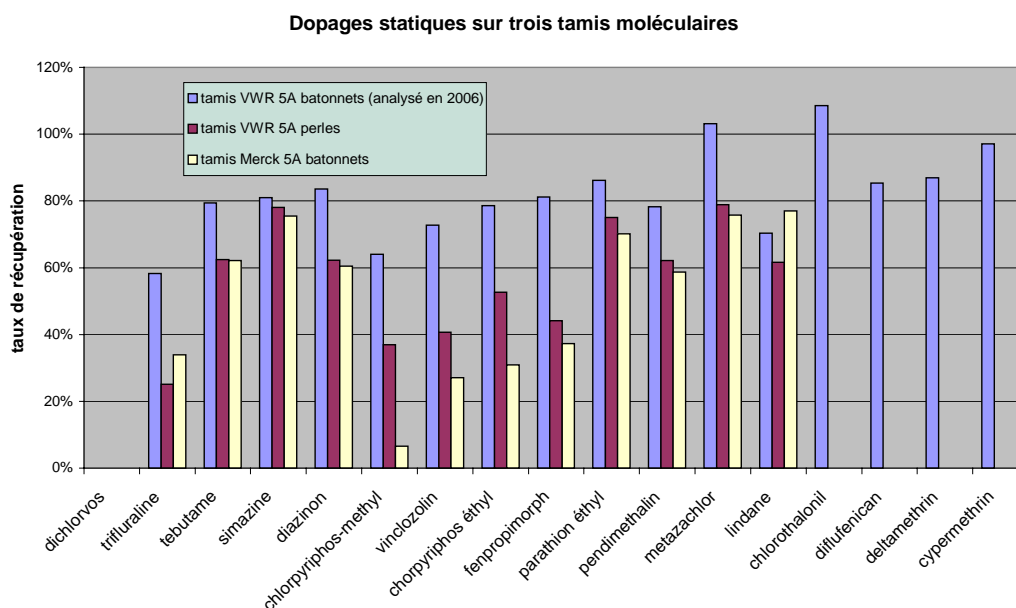
## 7.1 ESSAIS STATIQUES

Le tamis moléculaire 0,5 nm en bâtonnets de VWR a été sélectionné en 2006 pour réaliser les essais de prélèvements de composés volatils. Cependant la fabrication de ce tamis ayant été interrompue en cours d'année, les prélèvements ont dû être effectués sur un tamis de caractéristiques identiques mais conditionné sous forme de bille. A priori, l'efficacité de ce support devait être identique sous les différentes formes de conditionnement.

Des essais statiques ont donc été réalisés de nouveau sur les tamis moléculaires 0,5 nm de VWR en perles, ainsi que le tamis 0,5 nm de Merck en bâtonnets.

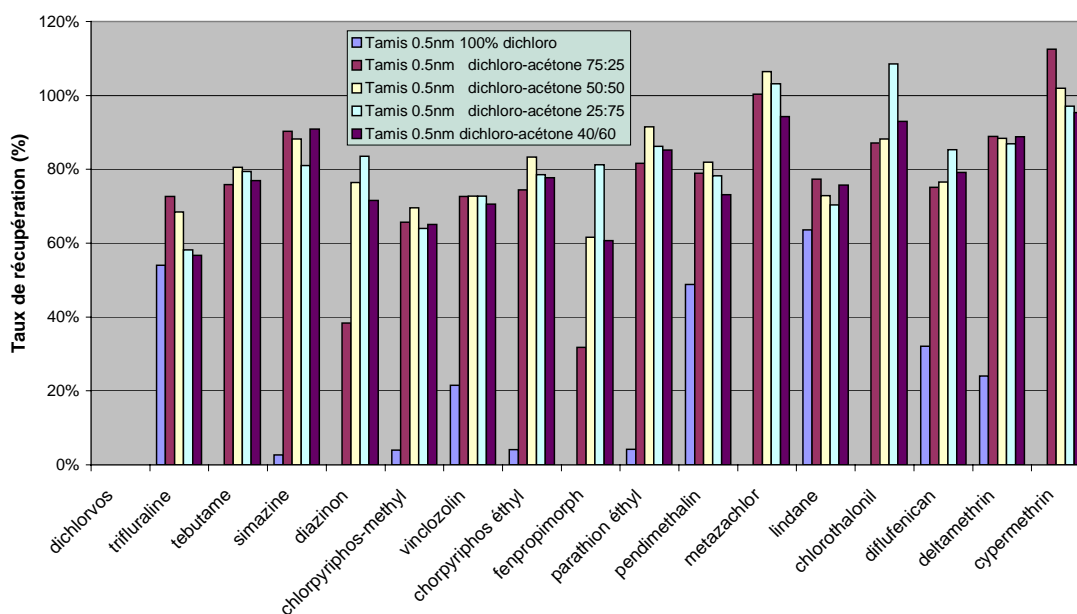
Ils ont consisté à doper les supports directement dans les cellules de l'ASE 300 avec une solution de concentration connue puis à réaliser immédiatement l'extraction au solvant et l'analyse du support. Un bilan de matière permet de déterminer le taux de récupération du support en condition statique.

La figure suivante regroupe les résultats des différents supports testés. Les quatre dernières molécules n'ont pas été analysées sur les deux nouveaux tamis. On constate que les taux de récupération des nouveaux tamis testés sont inférieurs à ceux obtenus avec l'ancien tamis.



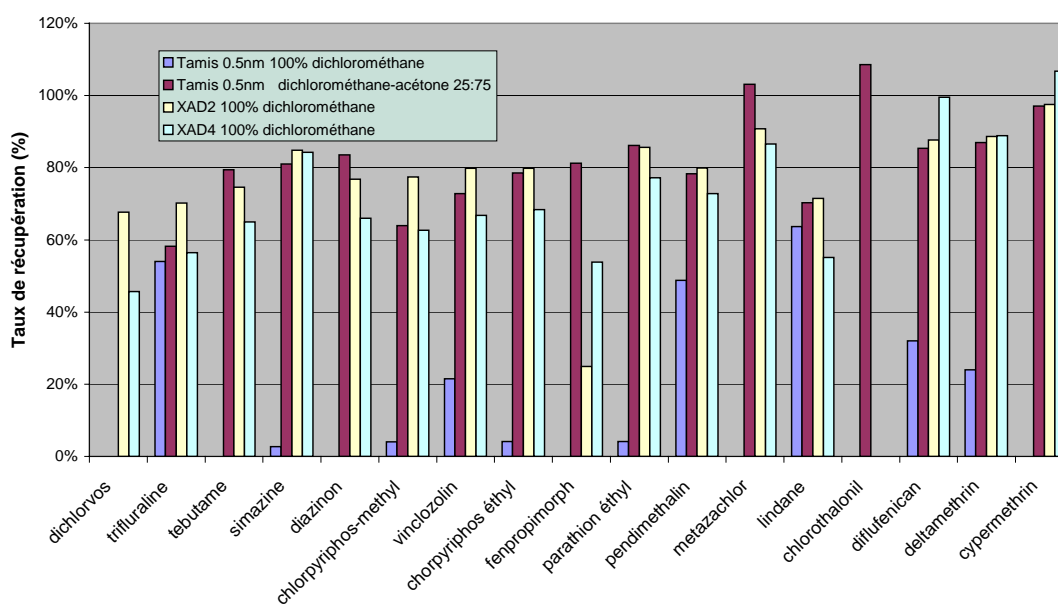
Nous avons toutefois retenu le tamis VWR en bâtonnets pour la suite des essais. Il a été recherché de nouvelles conditions d'extraction afin de tenter de se rapprocher des rendements d'extraction des résines. La figure suivante illustre les différents essais de solvant d'extraction effectués. Le mélange dichlorométhane-acétone dans les proportions 25/75 présente les rendements les plus importants pour l'ensemble des substances testées. Ce mélange sera mis en œuvre dans la suite des essais lors des phases d'extraction des échantillons issus des essais dynamiques.

Essai d'extraction avec différents mélanges de solvants



A titre comparatif, la figure ci-dessous permet de constater que les résines présentent des rendements d'extraction avec le dichlorométhane comparables à ceux du tamis avec un mélange dichlorométhane-acétone 75/25.

Comparaison des rendements d'extraction des résines et tamis moléculaire



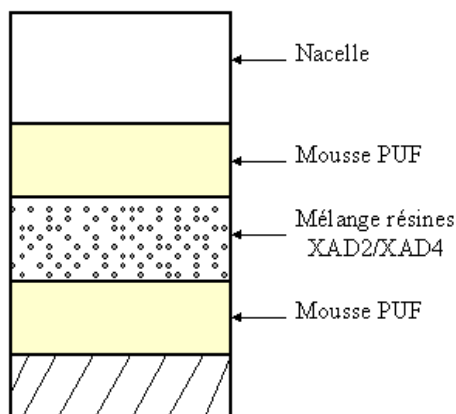
## 7.2 ESSAIS DYNAMIQUES

Les essais dynamiques consistent à reproduire une séquence de prélèvement. Contrairement à la méthode de prélèvement des composés semi-volatils, les supports utilisés pour piéger les composés volatils sont des mousses PUF couplées à des résines XAD2 et XAD4 ou du tamis moléculaire.

Dans le cas du Partisol, le prélèvement s'effectue dans les **conditions suivantes: 2 cm de mousse + 2 cm de support solide + 2 cm de mousse**. Les rondelles de 2 cm sont obtenues en coupant en 3 parties égales les cylindres habituellement mis en œuvre.

Le prélèvement sur Digital s'effectue **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.

Dans les deux cas, le support de piégeage de la phase gazeuse prend la forme d'un sandwich (voir photo ci-contre).



Pour ces prélèvements, une mousse de 2,5 cm de hauteur est insérée dans la nacelle, puis les résines sont ajoutées (environ 18 g). La résine XAD4 possédant les plus gros grains est ajoutée la première afin de limiter le phénomène de migration des billes entre les parois de la nacelle et la mousse inférieure (voir photo ci-dessous). Enfin une seconde mousse de 2.5 cm est mise en place.



Les filtres sont dopés à l'aide de seringues micrométriques juste avant la mise en place des supports dans les préleveurs.

Les prélèvements ont été réalisés sur Digital DA80 en air ambiant avec un mélange XAD4 / XAD2 en proportion 70/30. Ils comprennent des essais à deux débits,  $24 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  et  $12 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  correspondant à deux durées (24 et 48h) et deux concentrations équivalentes à  $1 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$  et  $10 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ . Les essais ont été doublés afin d'étudier la répétabilité.



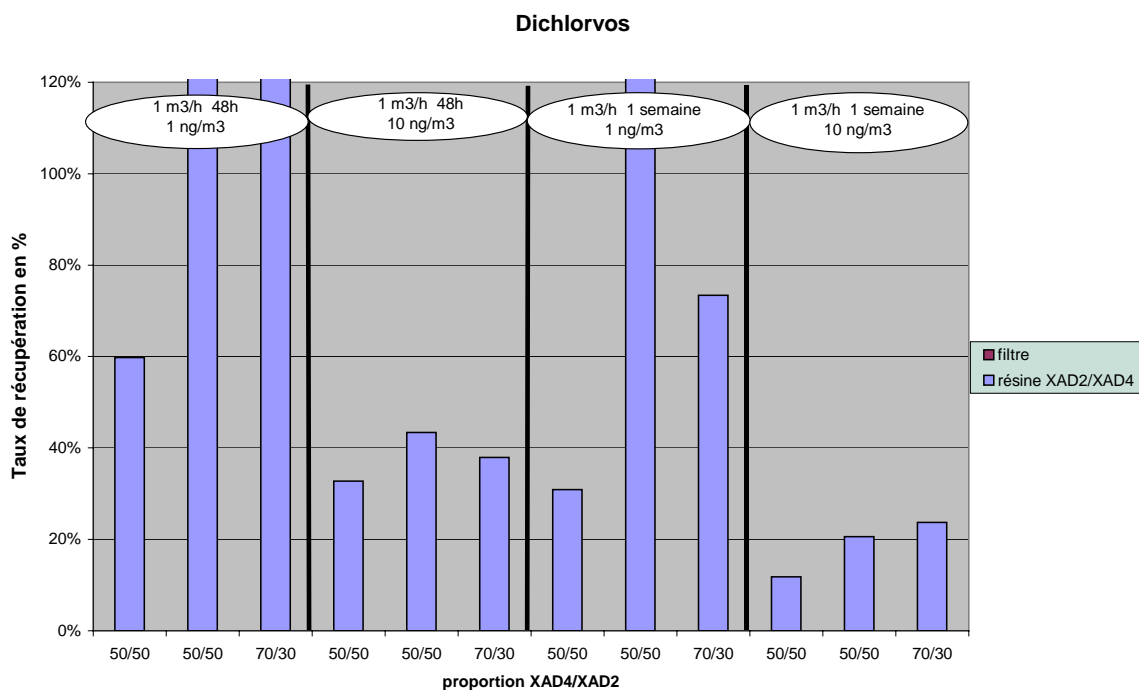
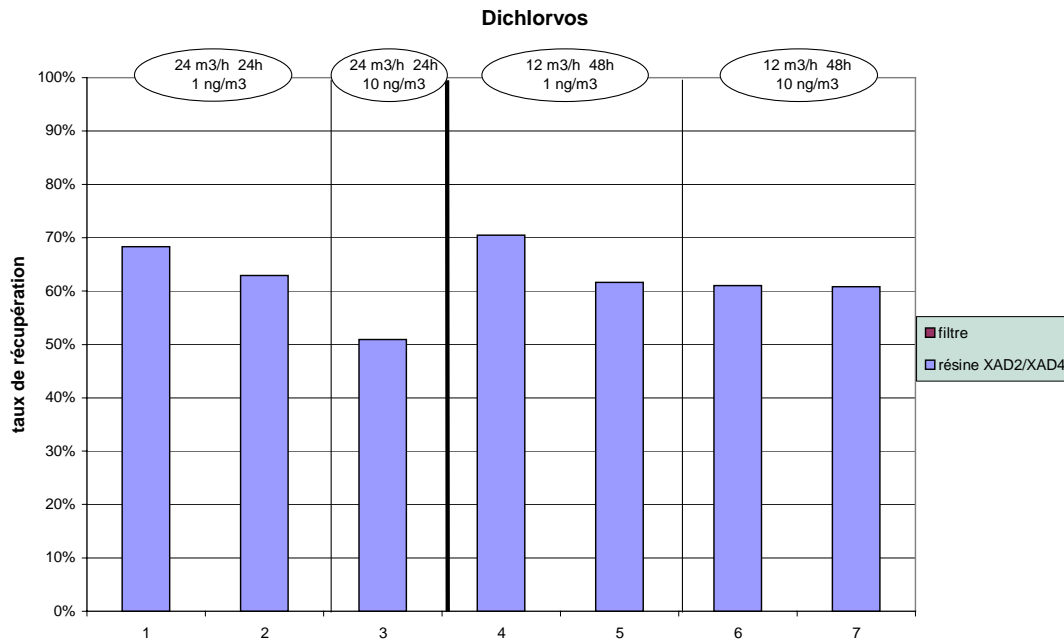
Pour les prélèvements « bas volume », différentes proportions de résine ont été testées : 50/50 et 70/30. Les essais en proportions 50/50 sont réalisés pour deux durées (48 h et 1 semaine), et à deux concentrations (1 ng.m<sup>-3</sup> et 10 ng.m<sup>-3</sup>). Les essais sur tamis à 1 ng/m<sup>3</sup> n'ont pu être réalisés faute de temps. Dans la plupart des cas, ils ont également été doublés afin d'étudier la répétabilité. Ceux, en proportions 70/30 sont réalisés pour les mêmes durées et les mêmes concentrations mais ils n'ont pas été doublés étant donné qu'ils étaient effectués à des fins de comparaison.

Les prélèvements effectués, les échantillons sont immédiatement transmis pour analyse. L'extraction des supports s'effectue à l'aide d'un ASE 300. Pour le mélange de résines, l'extraction se fait au dichlorométhane et pour les tamis moléculaires, un mélange 25/75 dichlorométhane / acétone est utilisé.

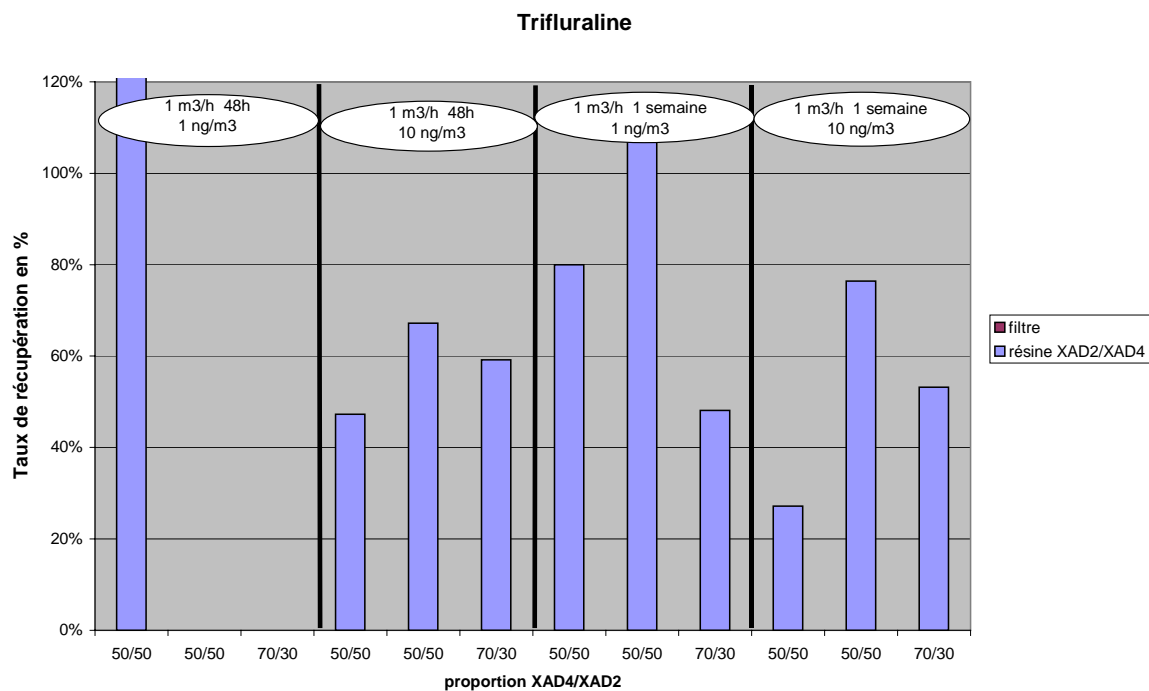
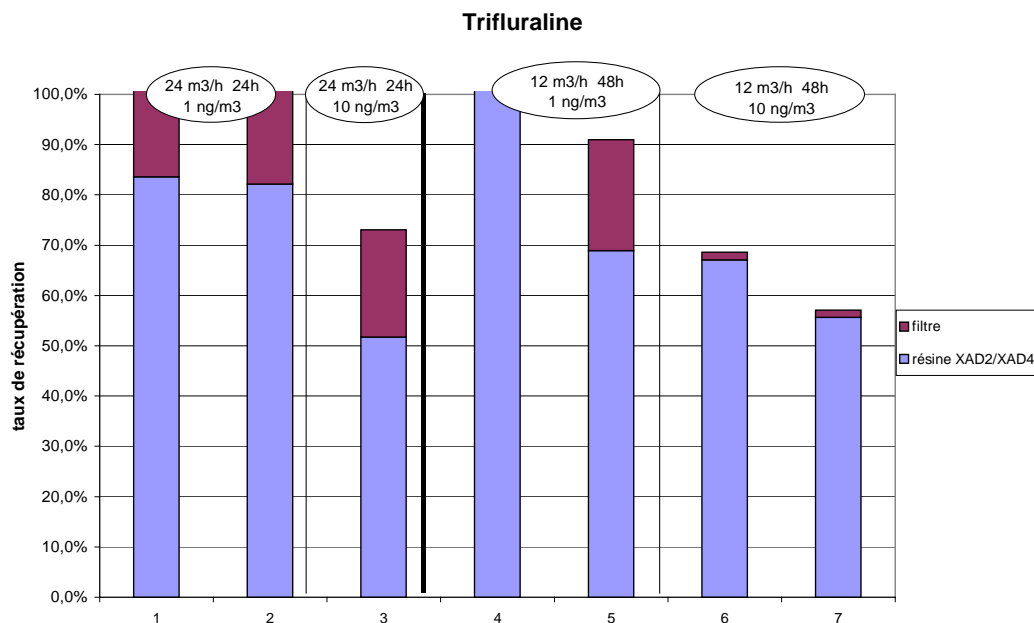
### **7.3 RESULTATS DES PRELEVEMENTS DES COMPOSES VOLATILS**

#### **7.3.1 MELANGE RESINES XAD2/XAD4**

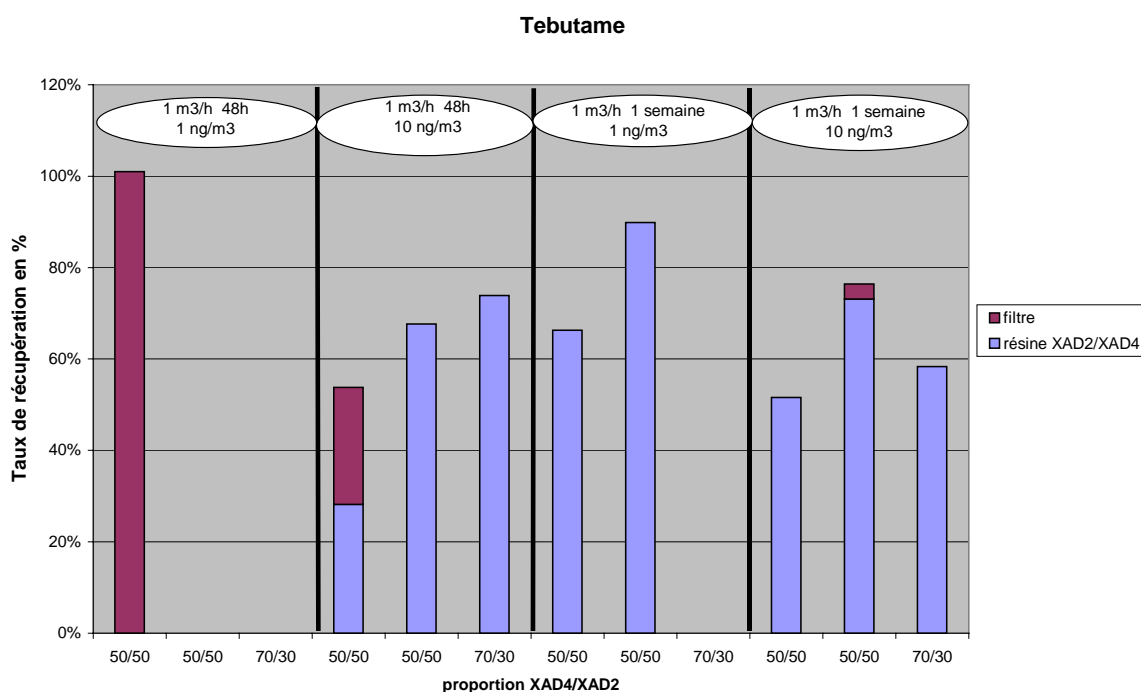
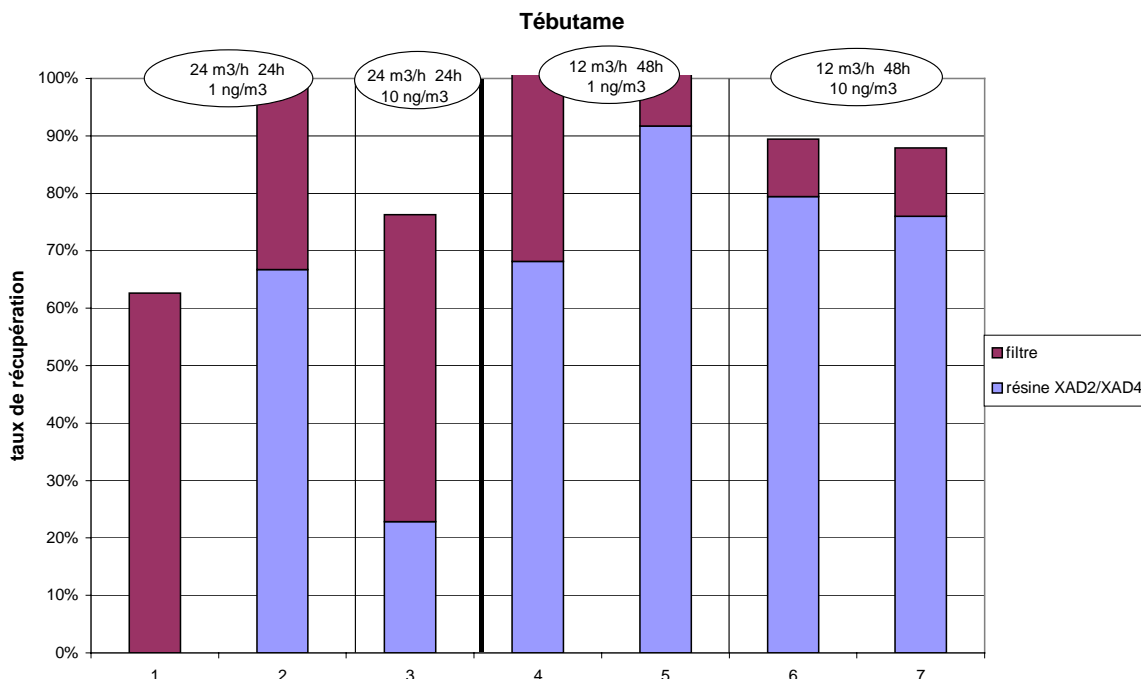
Les résultats des essais sur les composés volatils sont présentés sur les graphiques ci-dessous. Ils représentent les taux de récupération de chaque substance à deux niveaux de concentration et à deux débits pour les deux types de préleveurs. Pour chaque substance, les résultats des préleveurs « haut volume » se situent en haut de page et ceux des préleveurs « bas volume » en bas de page.



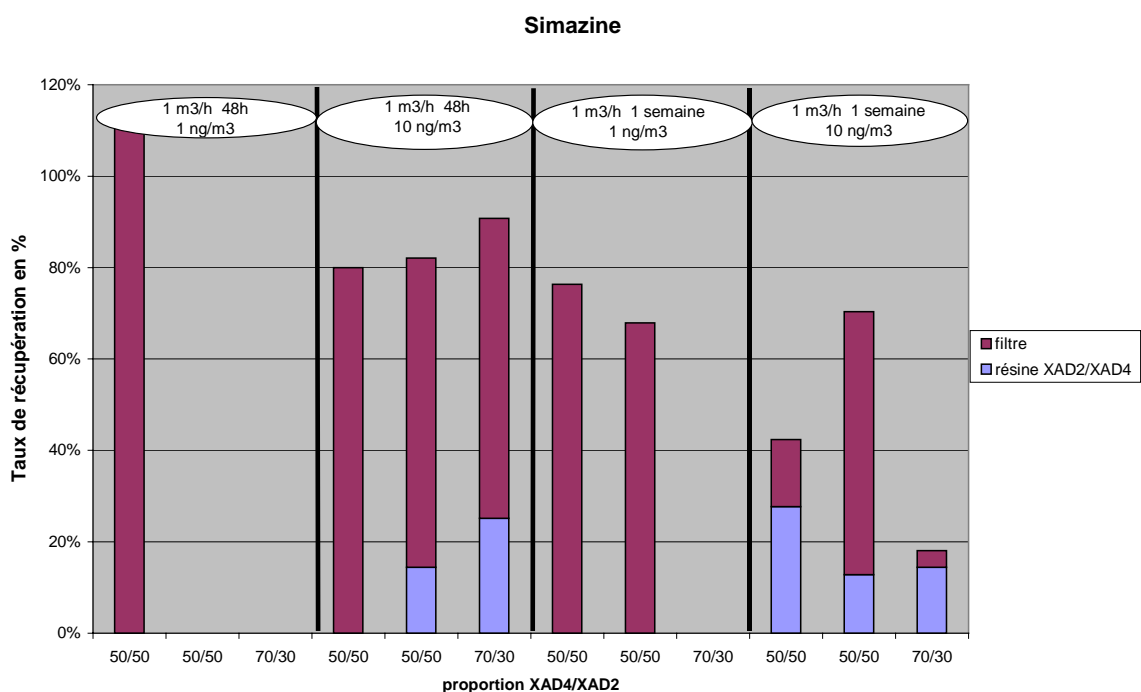
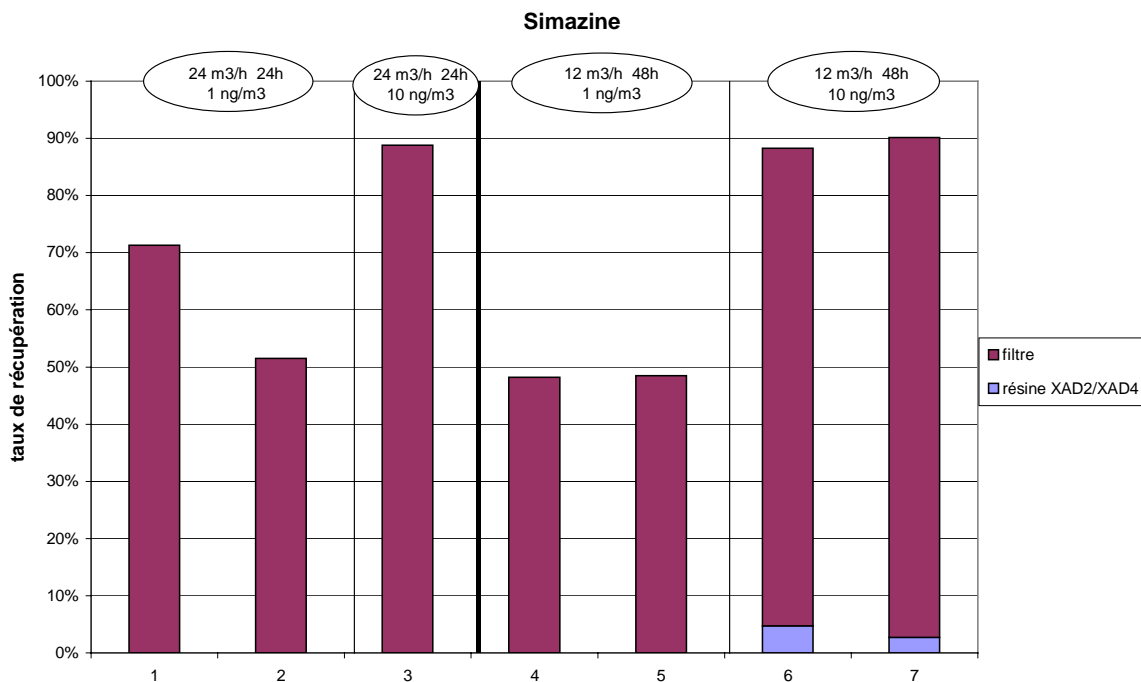
• **Dichlorvos** : Seule la résine est efficace dans le piégeage de cette substance quel que soit le type de préleveur. On note que sa constante de Henry ( $0,19 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ) est parmi celles des composés les plus volatils. **Avec les préleveurs « haut volume », la substance est bien piégée sur la résine ; les taux de récupération, homogènes dans l'ensemble, dépassent en moyenne la limite de 60 % requise par la norme AFNOR 43058. Avec les préleveurs « bas volume », on remarque une perte du taux de récupération entre 48 h et 1 semaine. Les taux de récupération sont faibles et n'atteignent pas dans l'ensemble les 60 % requis. Ces observations conduisent à conseiller ce type de support uniquement pour les faibles niveaux de concentrations (quelques  $\text{ng}/\text{m}^3$ ).**



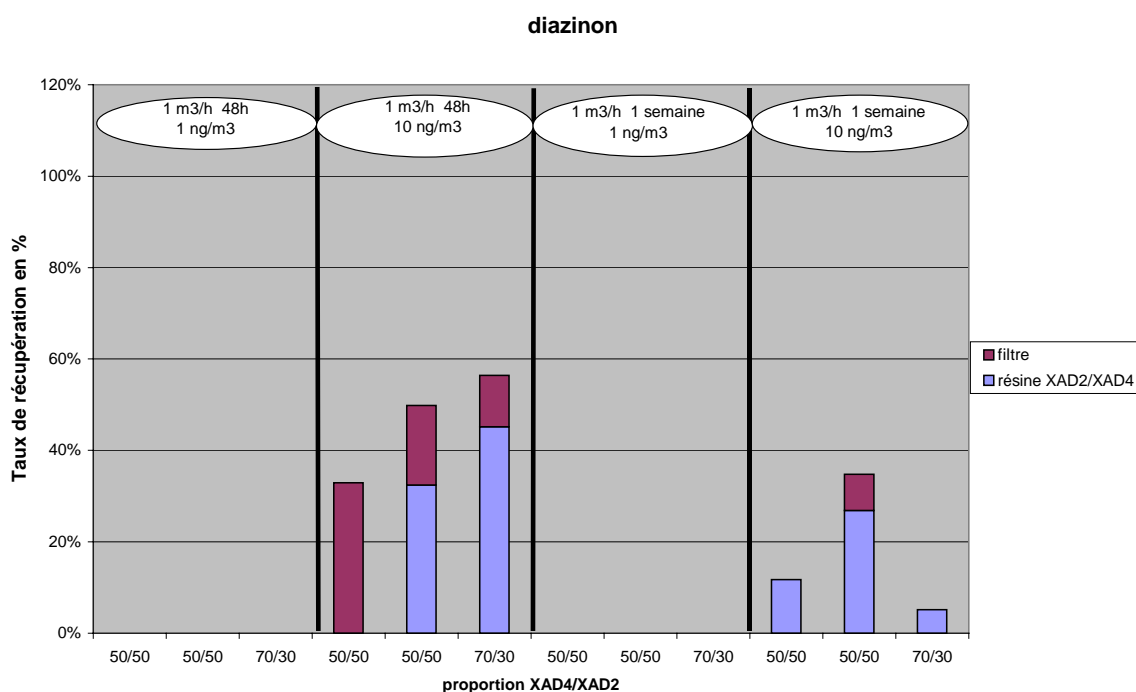
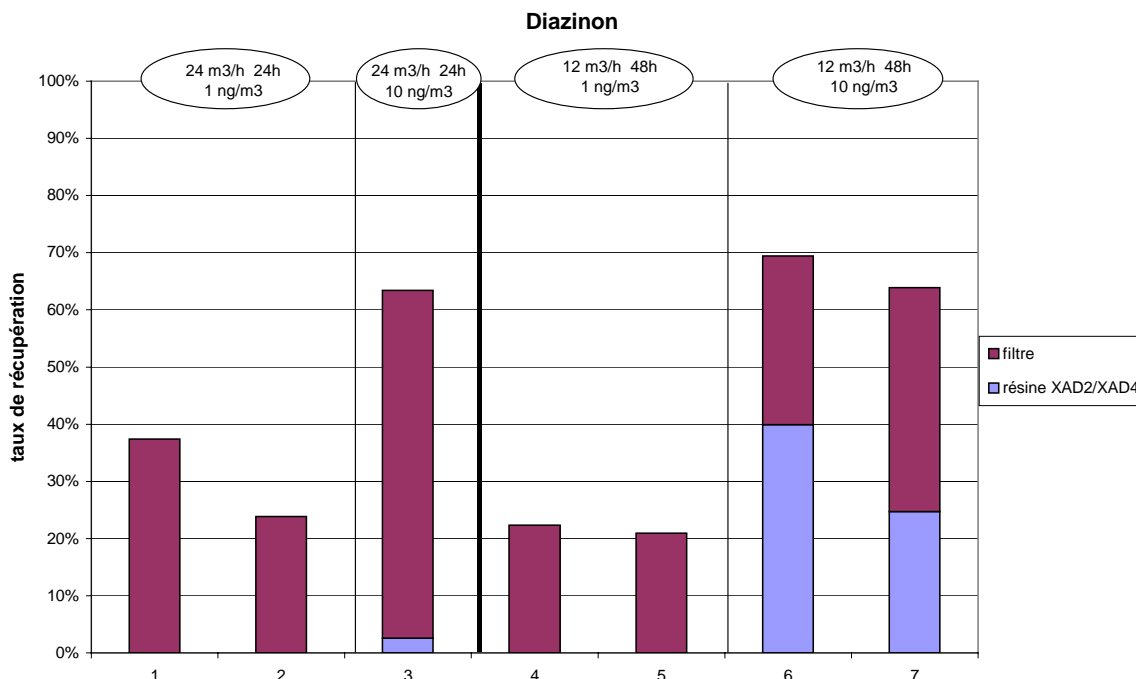
• **Trifluraline** : Sa constante de Henry ( $16,8 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ) place ce composé parmi les plus volatils. Pour les deux types de préleveurs, les taux de récupération sont meilleurs à faible niveau de dopage. **Pour les prélèvements sur Digitel DA80**, une petite quantité de composé est récupérée sur le filtre et le reste est piégé par la résine. La quantité présente sur le filtre diminue avec une durée de balayage plus élevée et une concentration de dopage plus importante. **Les résultats sont satisfaisants car les taux de récupération se situent en moyenne à 80 %.** Pour les prélèvements sur Partisol 2000, le composé présente des résultats peu répétables qui demandent à être confirmés. On note qu'il n'est présent que sur la mousse, et le taux de récupération atteint en moyenne les 60 % requis.



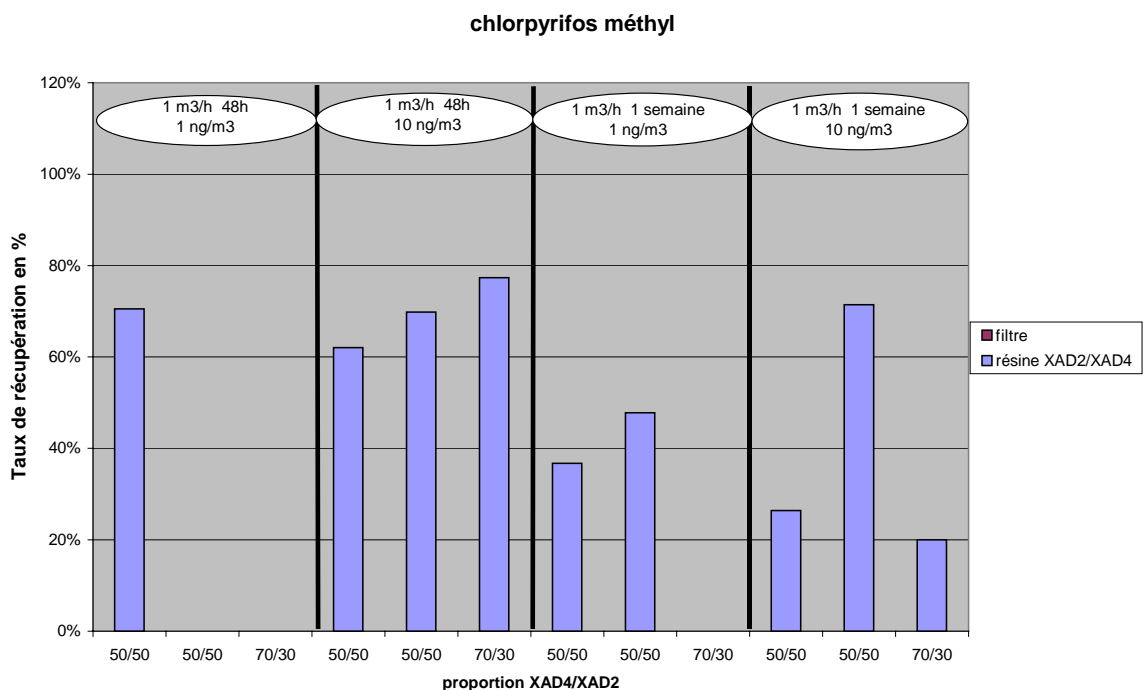
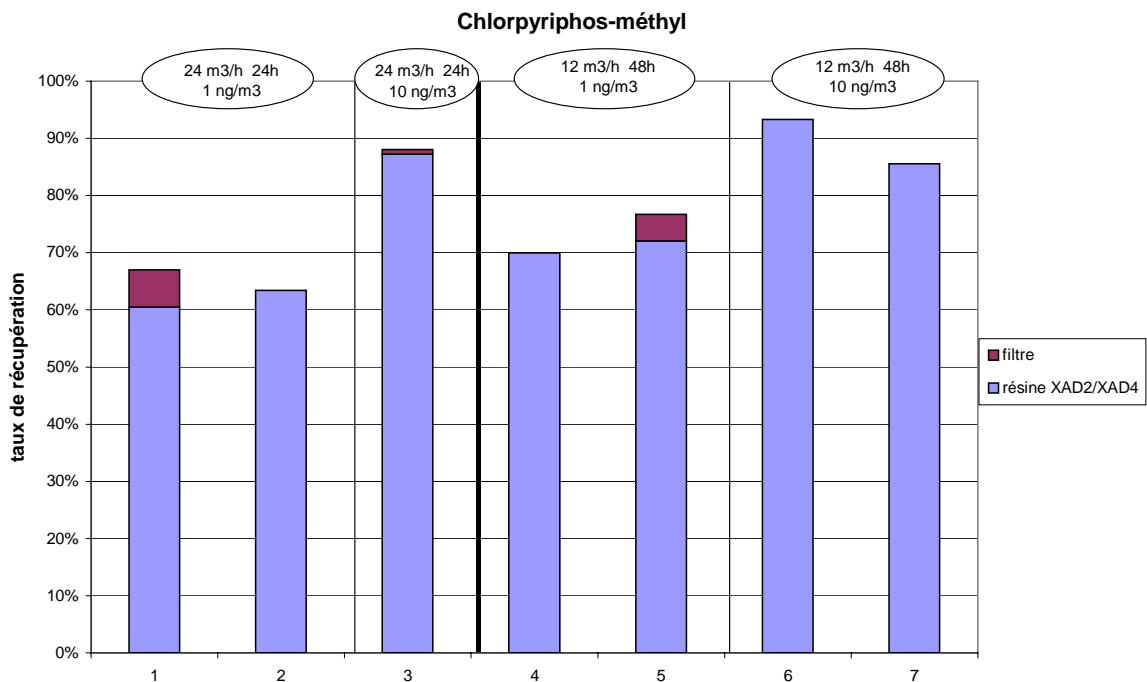
• **Tébutame** : Principalement retenu dans la partie mousse/résines, ce composé présente des taux de récupération compris entre 70 et 100 % sur préleveur « haut volume ». Sur préleveur « bas volume », la limite inférieure des 60 % requis par la norme NF X 43058 est atteinte en moyenne.



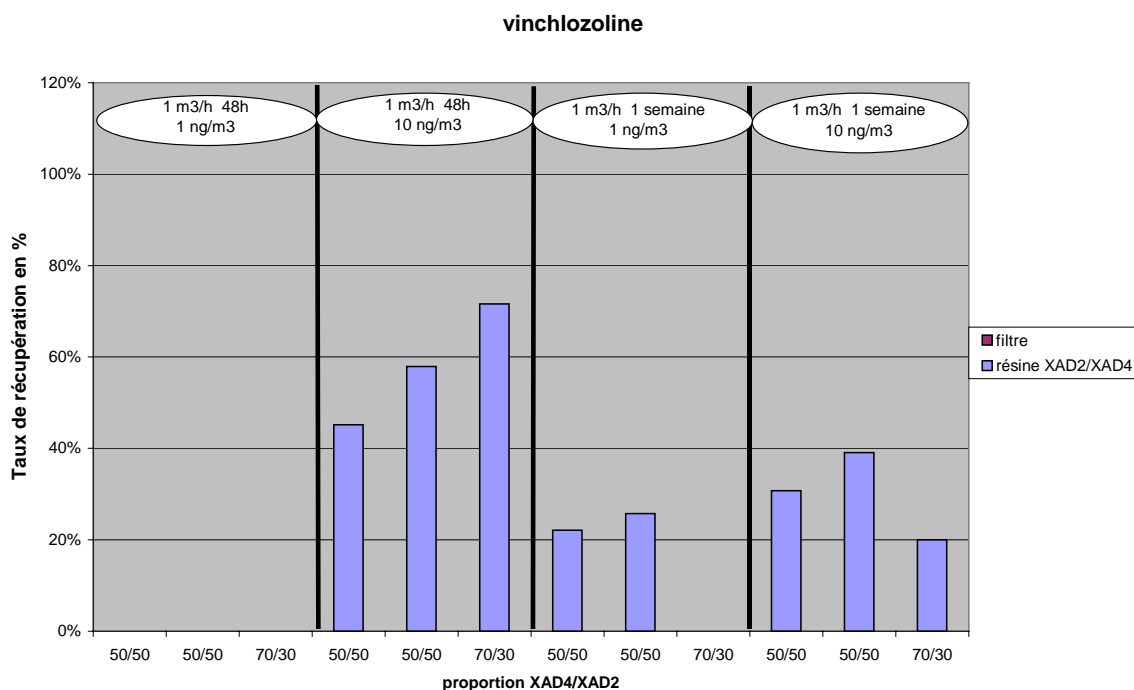
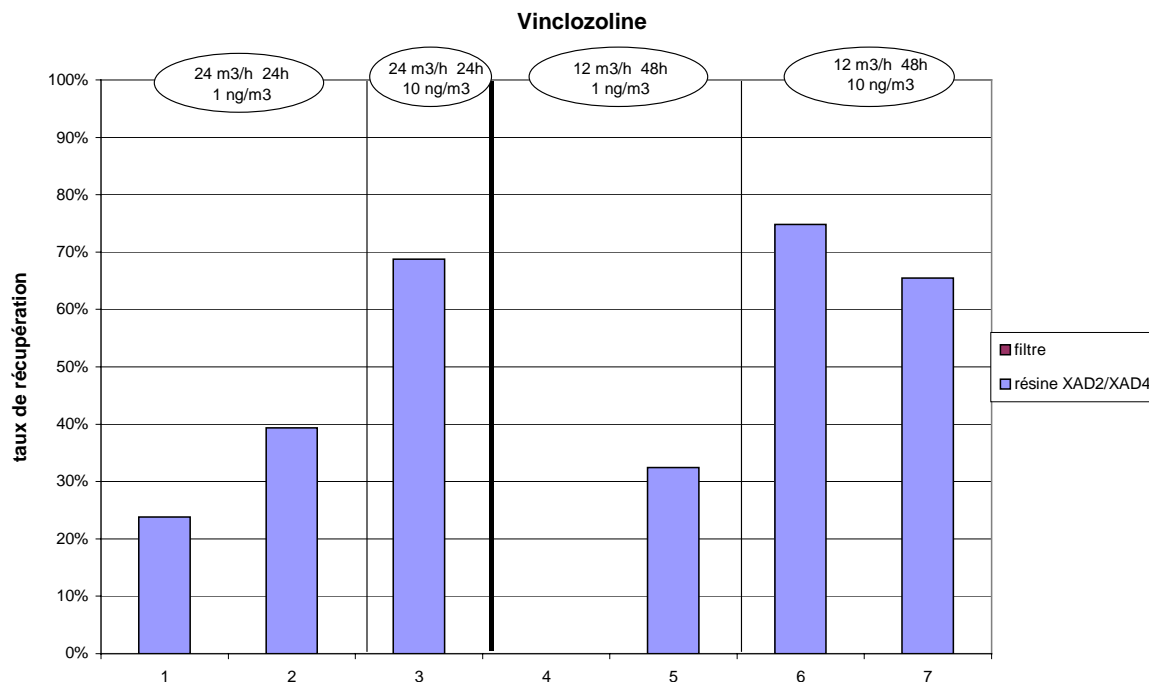
• **Simazine** : La simazine est principalement piégée sur le filtre. Sur préleveur « haut volume », les taux de récupération sont de l'ordre de 90 % pour une concentration élevée (10 ng/m<sup>3</sup>). Sur préleveur « bas volume », on note des taux de récupération peu répétables conduisant à un taux de récupération moyen d'environ 60 %. **Au global, l'efficacité de piégeage semble plutôt correcte.**



• **Diazinon** : Cette substance est principalement piégée sur le filtre lors d'un prélèvement « haut volume » et plutôt dans la partie mousse/résines lors d'un prélèvement « bas volume », ce qui traduit une migration de la substance au cours du temps. **Les taux de récupération sont de 60-70% pour une quantité de dopage de 10 ng/m<sup>3</sup> sur préleveur « haut volume ».** Ils ne représentent plus que 20-40% pour une quantité de dopage plus faible. **La méthode de piégeage n'est pas adaptée au prélèvement « bas volume ».**

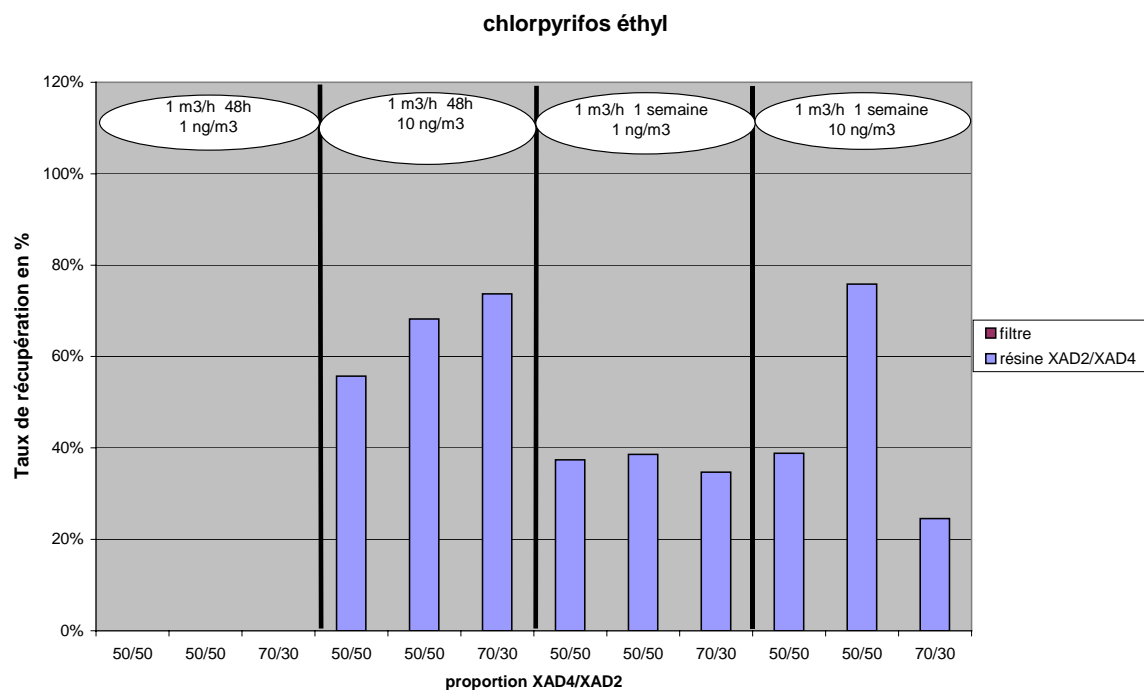
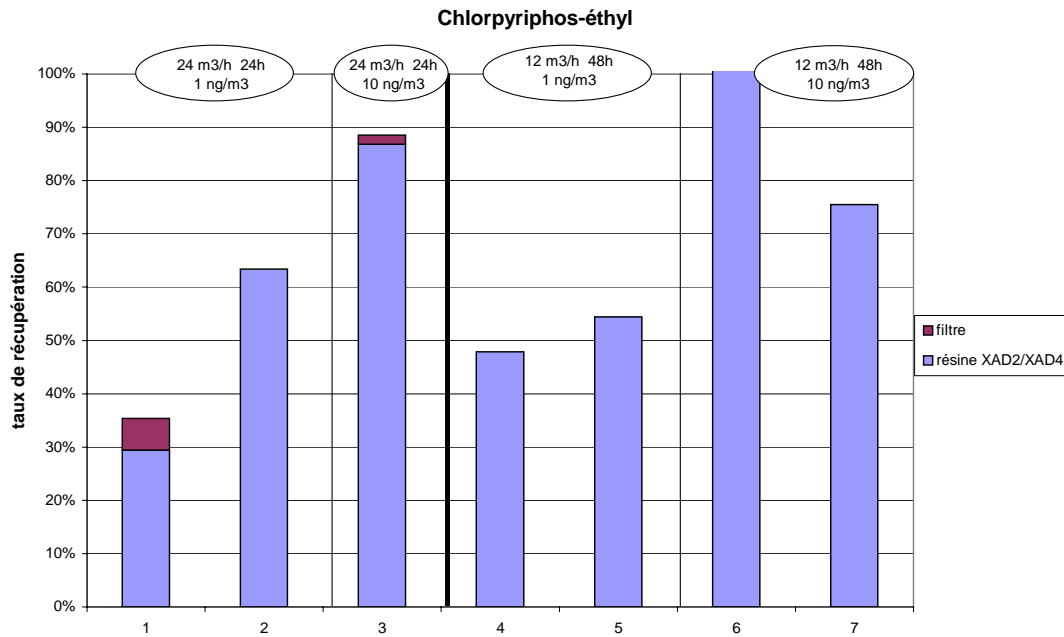


• **Chlorpyriphos-méthyl** : Sur préleveur « haut volume », à faible niveau de dopage, la majeure partie de la substance migre vers la résine, mais une partie reste piégée sur le filtre. A niveau plus élevé, la substance est totalement éluée du filtre et migre vers la résine qui remplit pleinement son rôle de piégeage. **Les taux de récupération sont satisfaisants au regard de la norme NF X 43058. Pour les préleveurs « bas volume », cette substance est uniquement présente sur la résine. Les résultats sont assez hétérogènes dans l'ensemble et n'atteignent pas en moyenne le critère minimal de 60 %.**

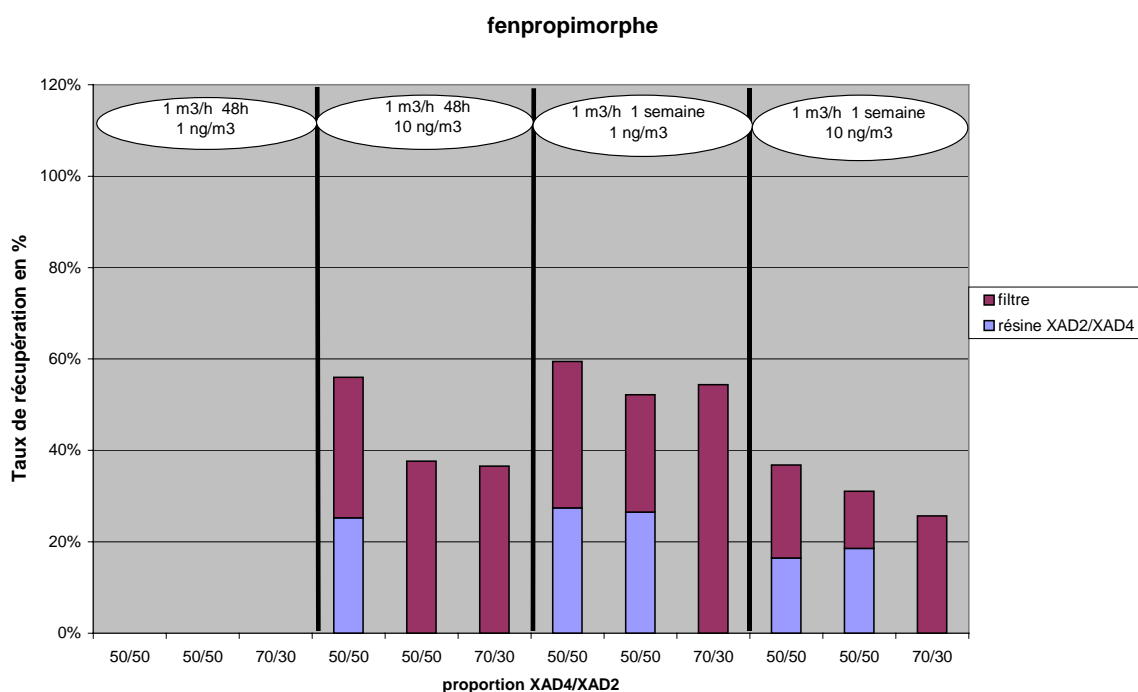
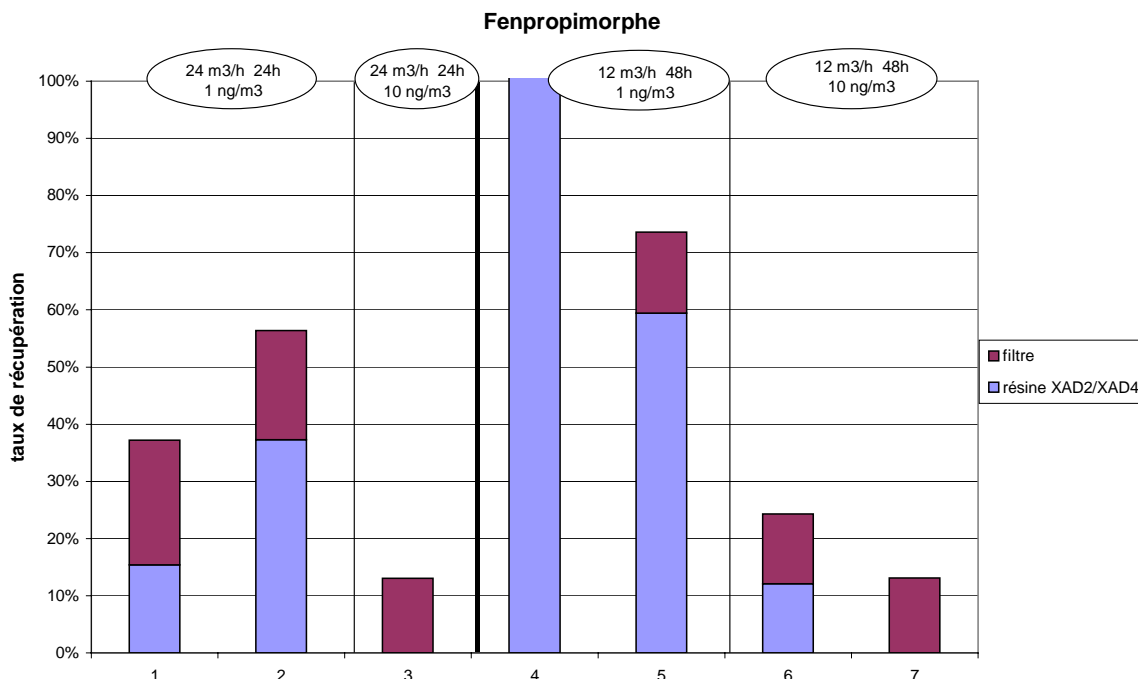


• **Vinchlozoline** : Cette substance est piégée sous forme gazeuse. **Seul le prélèvement « haut débit » associé à un niveau de dopage élevé permet de respecter les critères de validation de la norme NF X 43058. A plus faible niveau de dopage, le taux de récupération moyen descend à environ 25 %. Pour les prélèvements « bas volume », les résultats sont dispersés et conduisent à une valeur moyenne d'environ 40 %.**

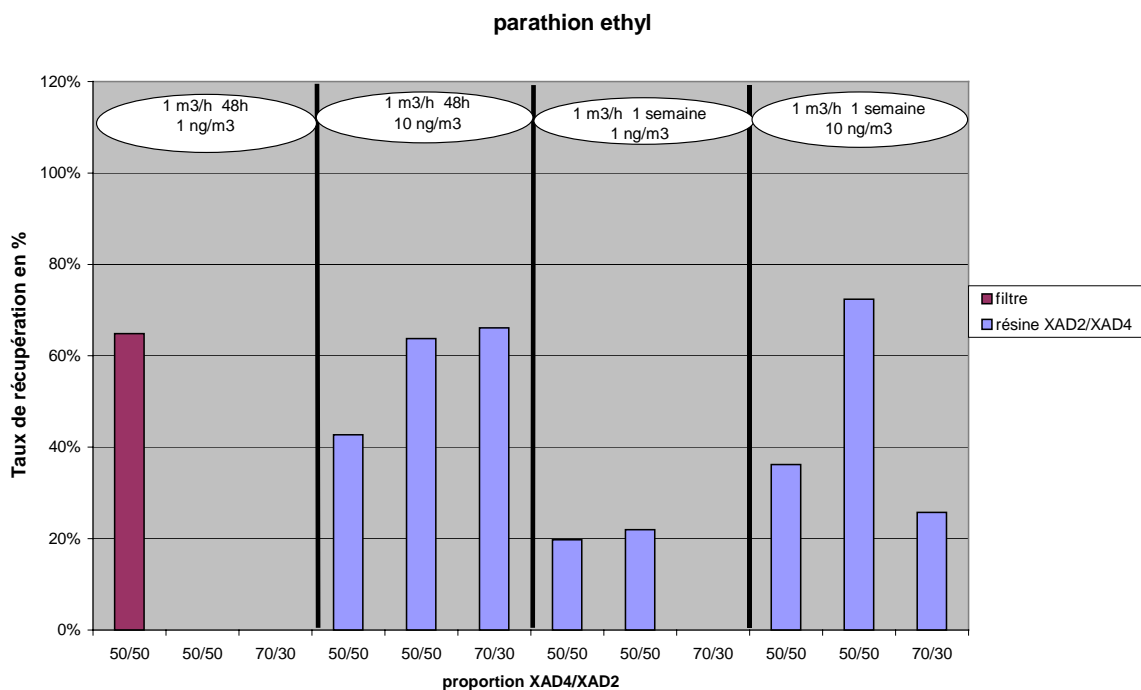
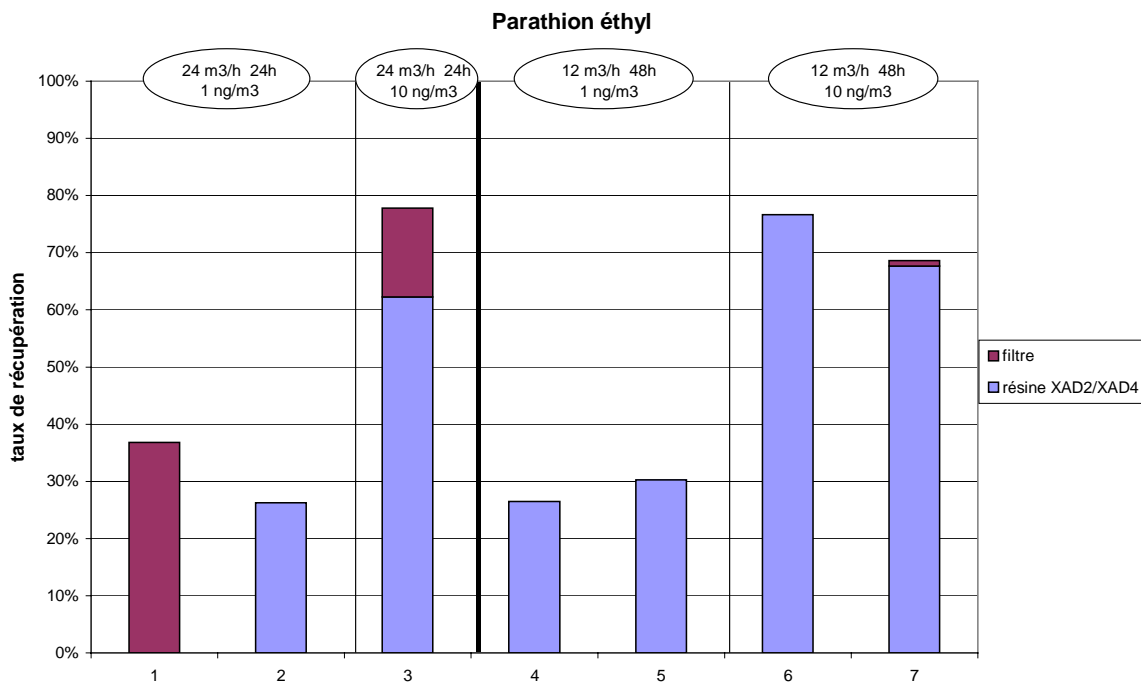




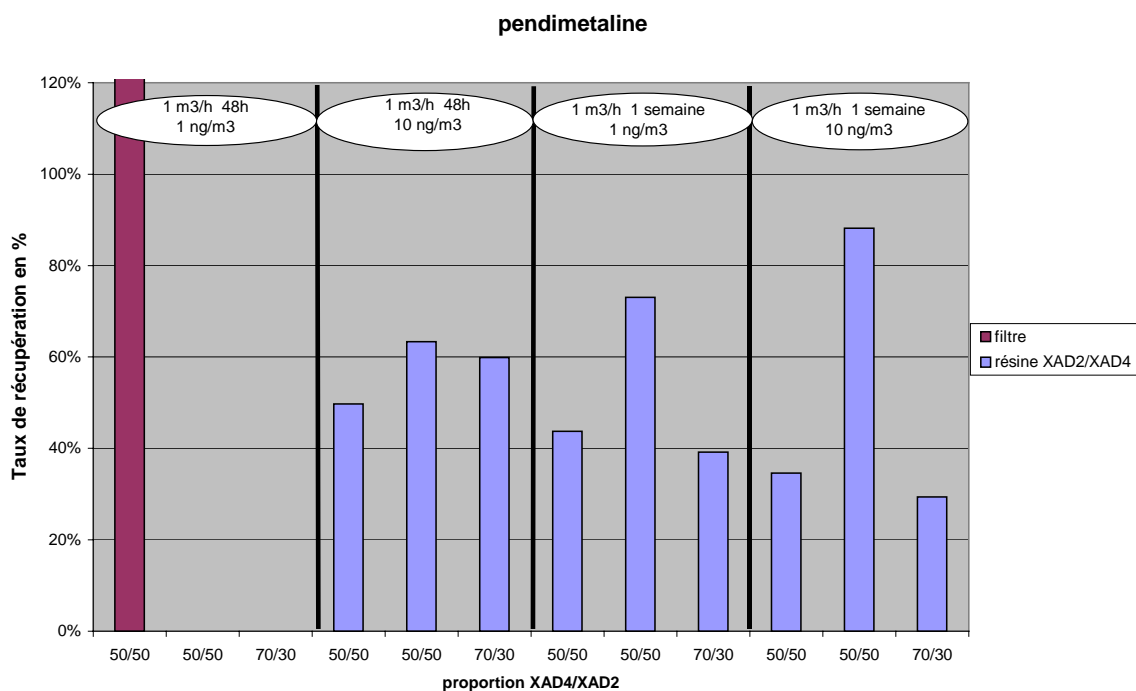
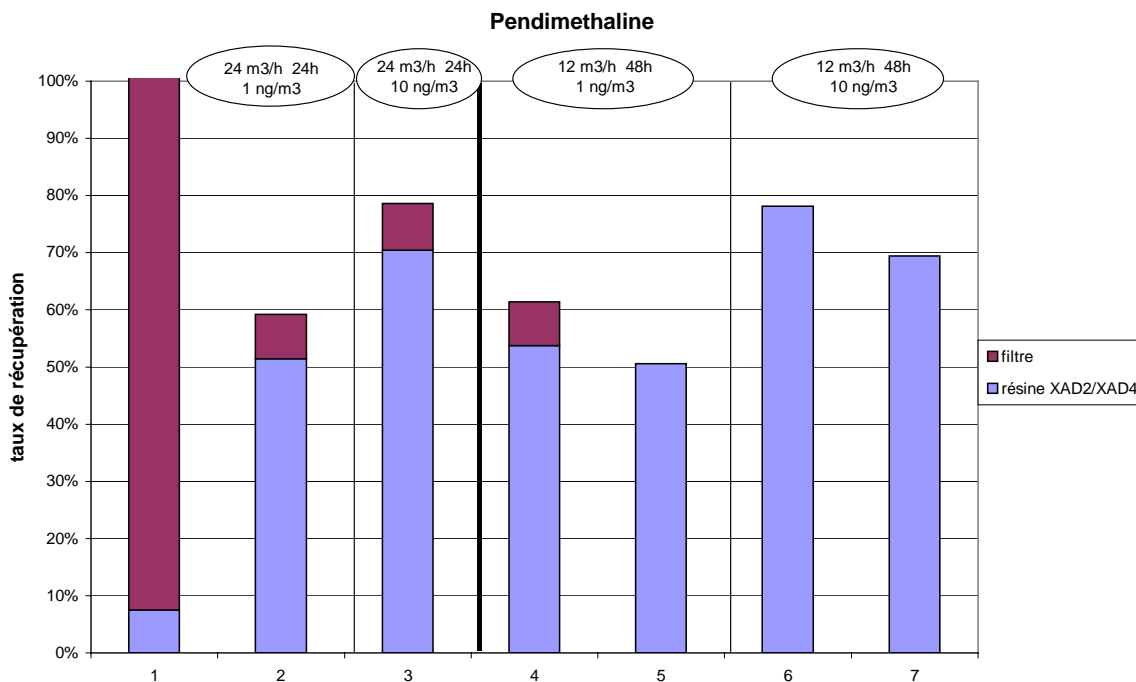
• **Chlorpyrifos-éthyl** : Pour les prélèvements « haut volume », avec un balayage de 24 h, le filtre récupère une partie de la substance, ce qui n'est plus le cas pour un prélèvement de 48 h. Les taux de récupération sont assez dispersés dans l'ensemble et dépassent dans la plupart des cas les 60 % requis par la norme avec un maximum de l'ordre de 90 % pour les dopages les plus concentrés. Pour les prélèvements « bas volume », à faible niveau de dopage pour un balayage de 48 h, la substance est totalement éluee par le balayage d'air. On note pour les autres cas, la migration totale de la substance du filtre vers la mousse, et un taux de récupération moyen acceptable pour les niveaux de dopage les plus élevés.



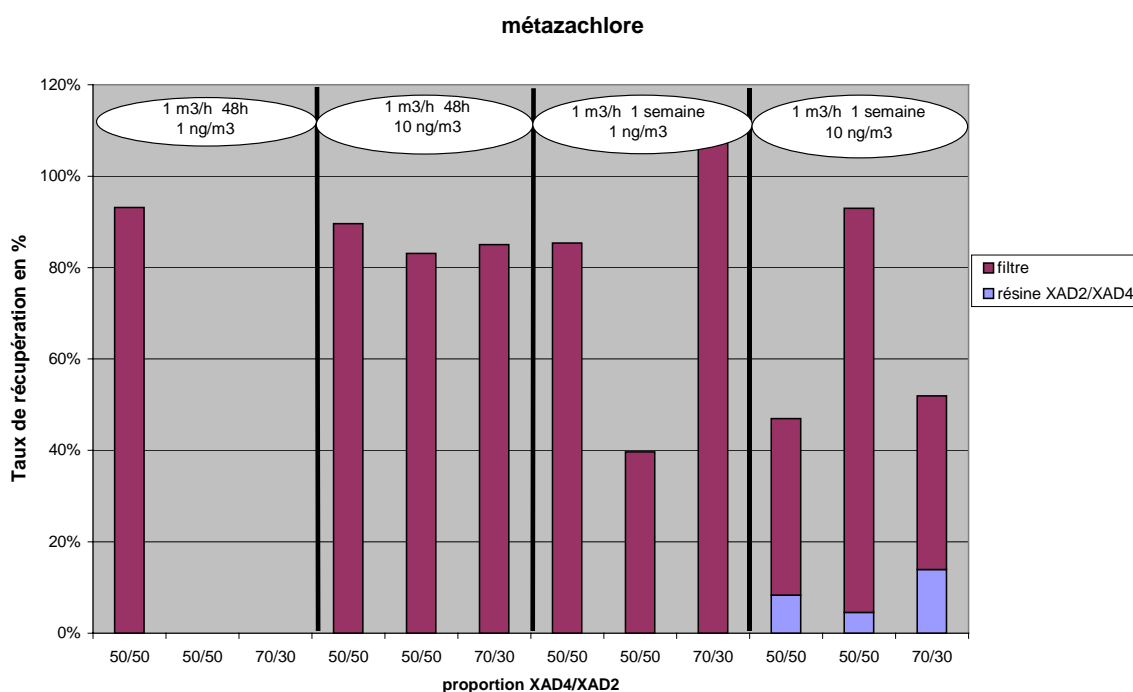
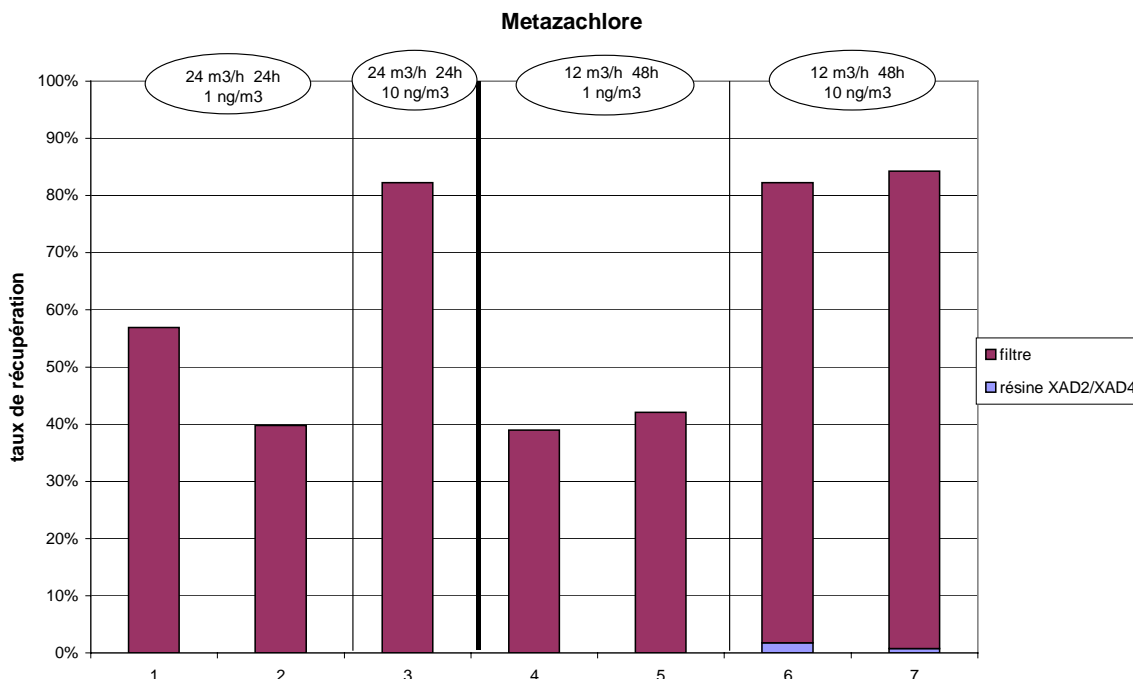
• **Fenpropimorphe** : Le piégeage de cette substance s'effectue en phases particulaire et gazeuse. **Les résultats des essais montrent que les taux de récupération sont variables selon les conditions de réalisation et qu'ils sont en moyenne inférieurs aux 60 %.**



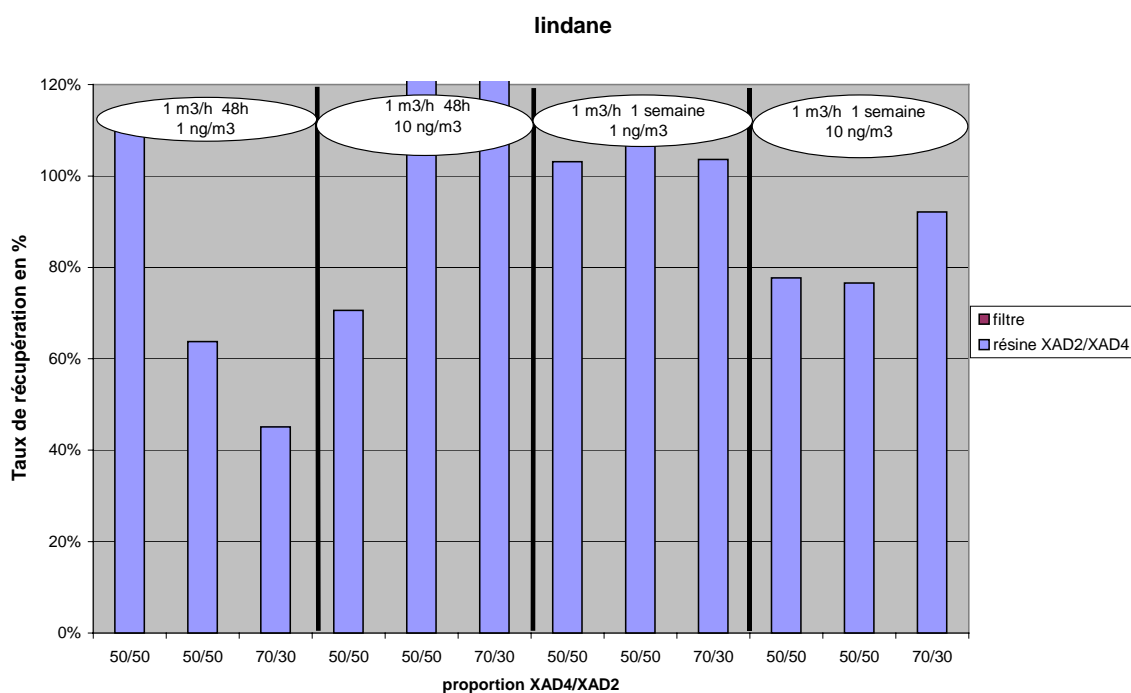
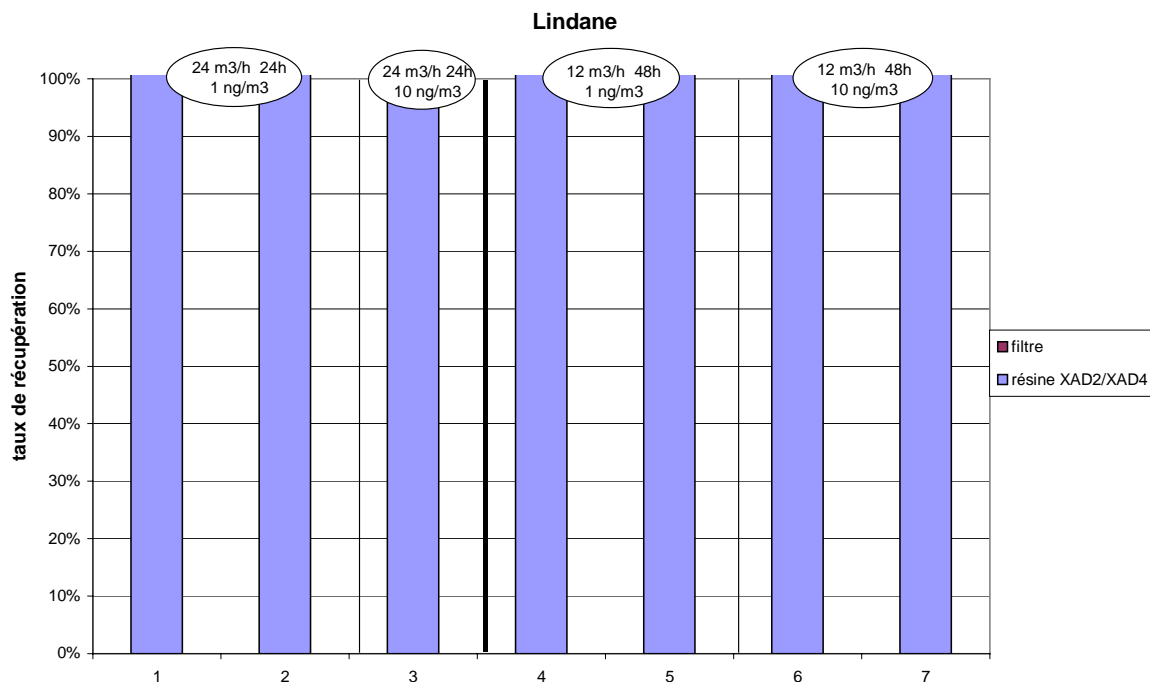
• **Parathion éthyl** : Le piégeage de cette substance s'effectue majoritairement en phase gazeuse. **Les résultats des essais montrent que les taux de récupération respectent les 60 % minimum requis pour des quantités de dopage importantes.**



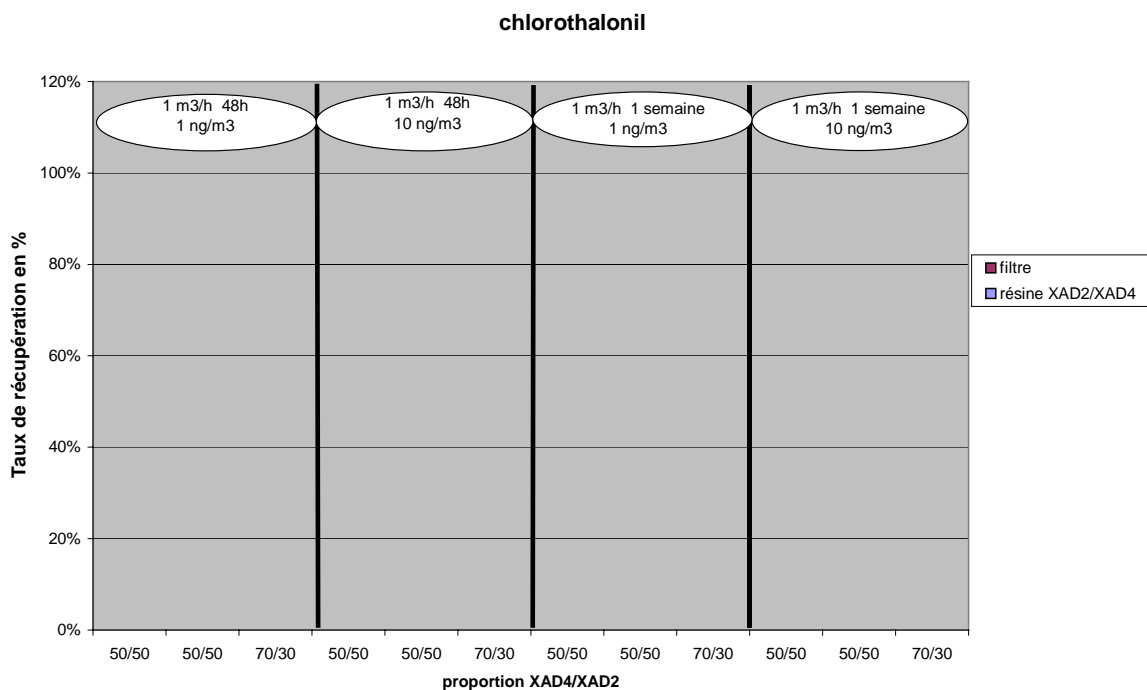
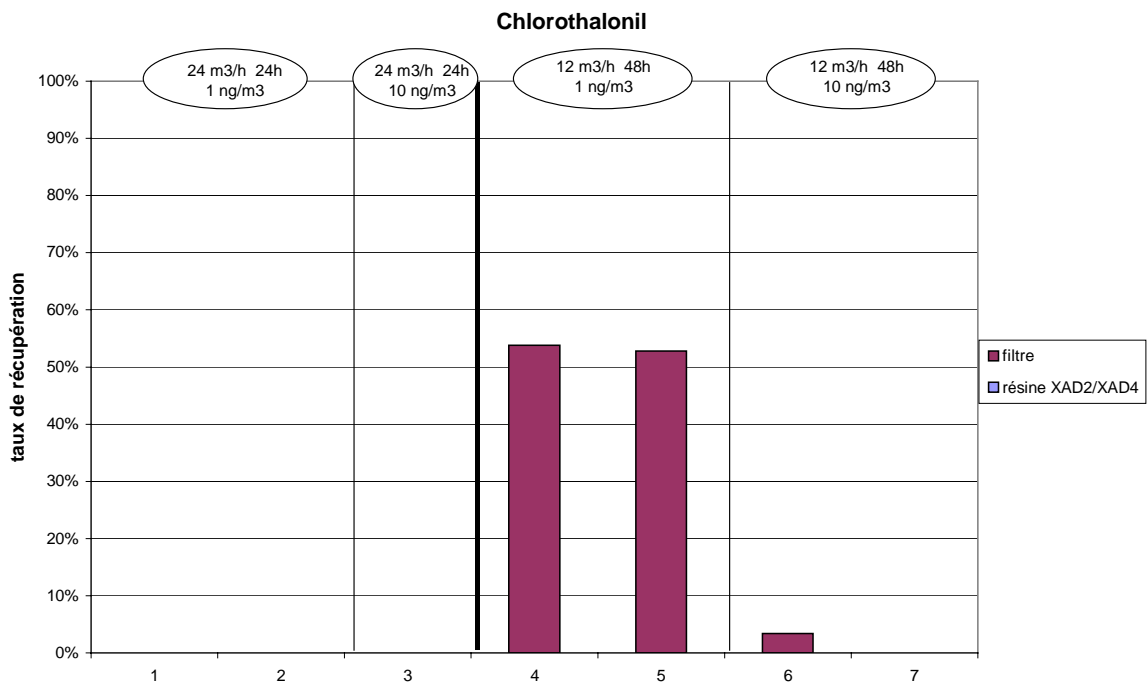
• **Pendiméthaline** : Retenue sous forme gazeuse, ce composé présente des taux de récupération satisfaisants lors des essais sur préleveur « haut volume ». Sur préleveur « bas volume », les résultats ont tendance à être dispersés et sont en moyenne à la limite du critère d'acceptabilité minimum de 60 %.



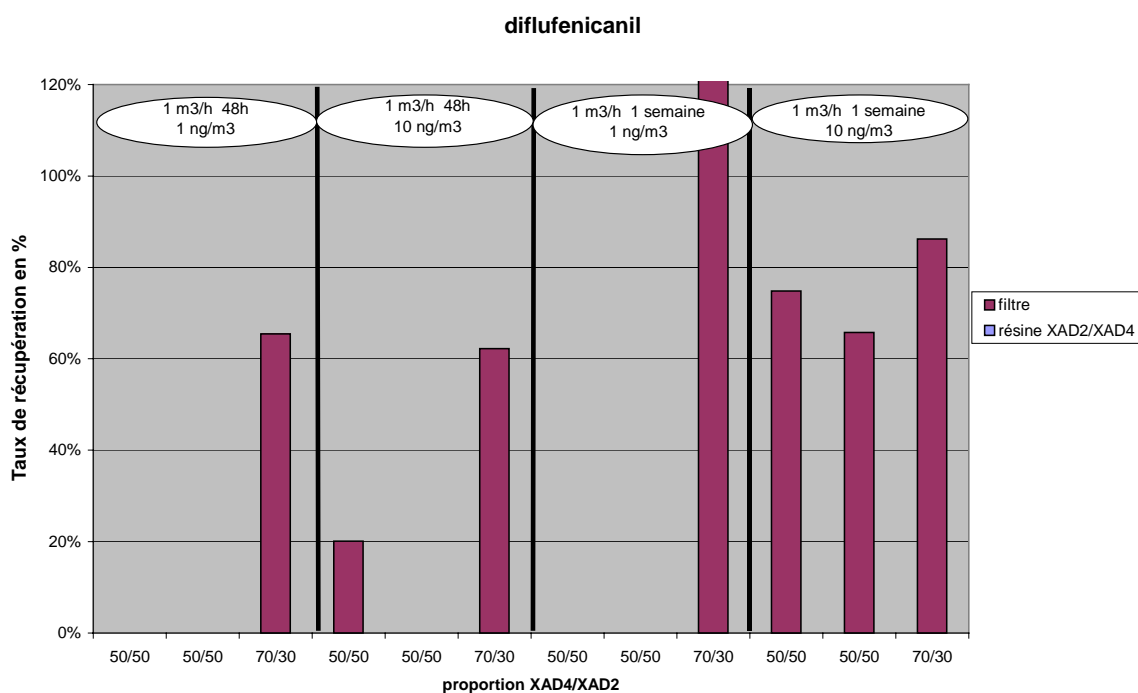
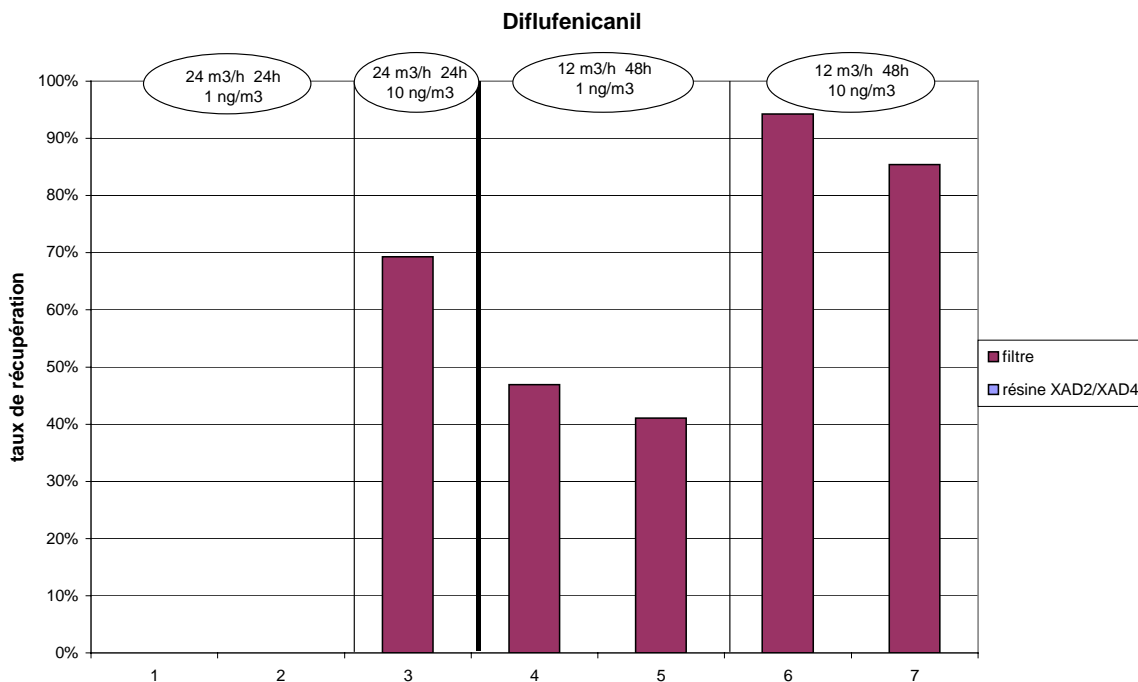
• **Metazachlore** : On note que la substance est quasi uniquement présente sur le filtre, à part à forte concentration de dopage et à durée de balayage d'air importante où une petite quantité de composé est piégée sur la résine. **Sur Digital DA80, les résultats dans le cas d'une quantité dopée importante dépassent en moyenne les 60 % requis par la norme 43058. En ce qui concerne les préleveurs « bas volume », les taux de récupération sont en moyenne plus élevés pour une durée de balayage de 48 h, et sont de l'ordre de 70 % pour l'ensemble des essais.**



• **Lindane** : La valeur de la constante de Henry ( $0,98 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ) classe ce composé parmi les composés volatils. La substance n'est retenue que sur la résine quelque soit le préleveur. Dans le cas des prélèvements sur Partisol 2000, les taux de récupération sont plus importants à niveau de dopage élevé. **Dans tous les cas, les taux de récupération sont excellents et dépassent en moyenne les 90 %.**

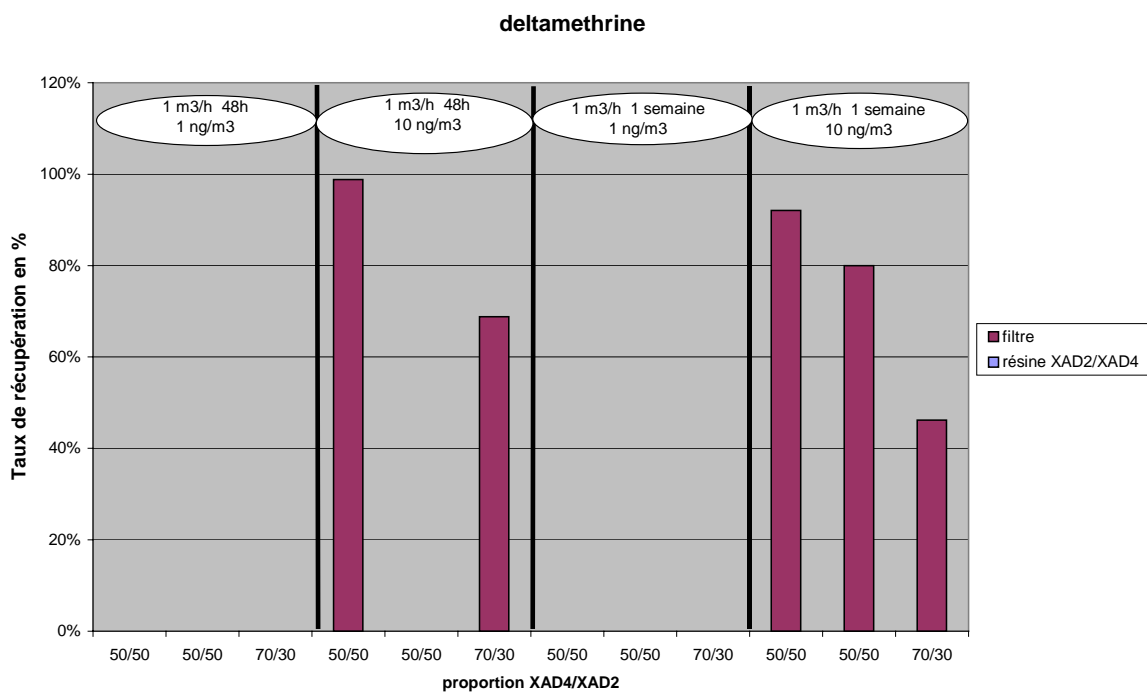
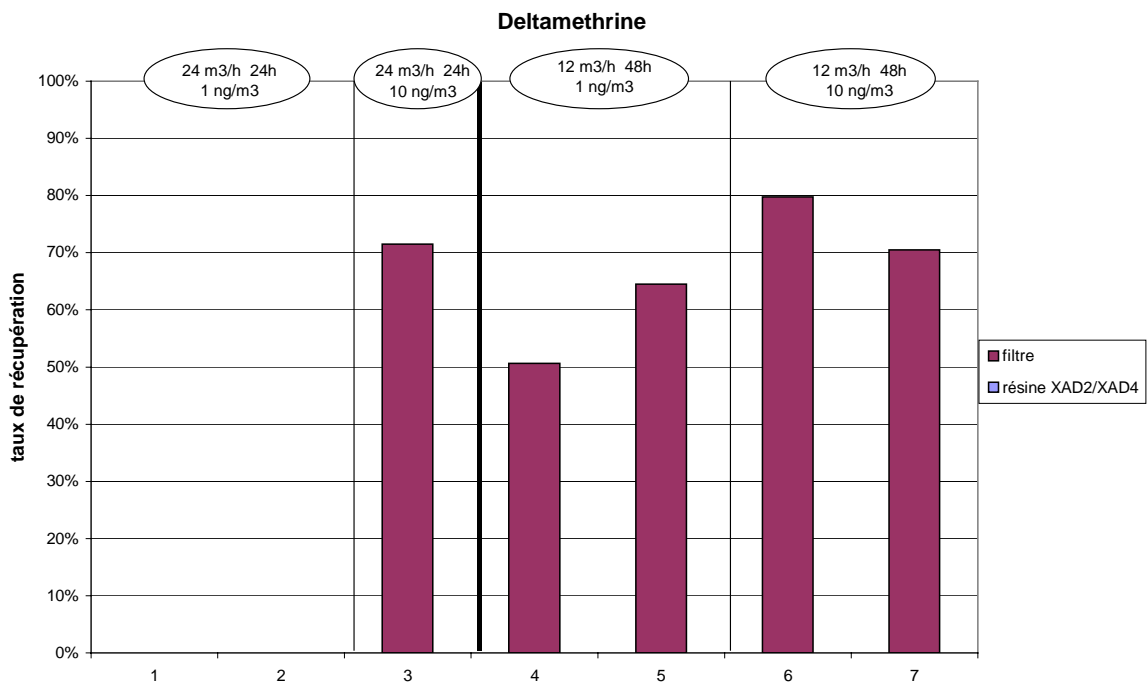


• **Chlorothalonil** : L'ensemble des essais conduit à la conclusion que la méthode de piégeage n'est pas adaptée à cette molécule. Les taux de récupération sont proches de zéro.

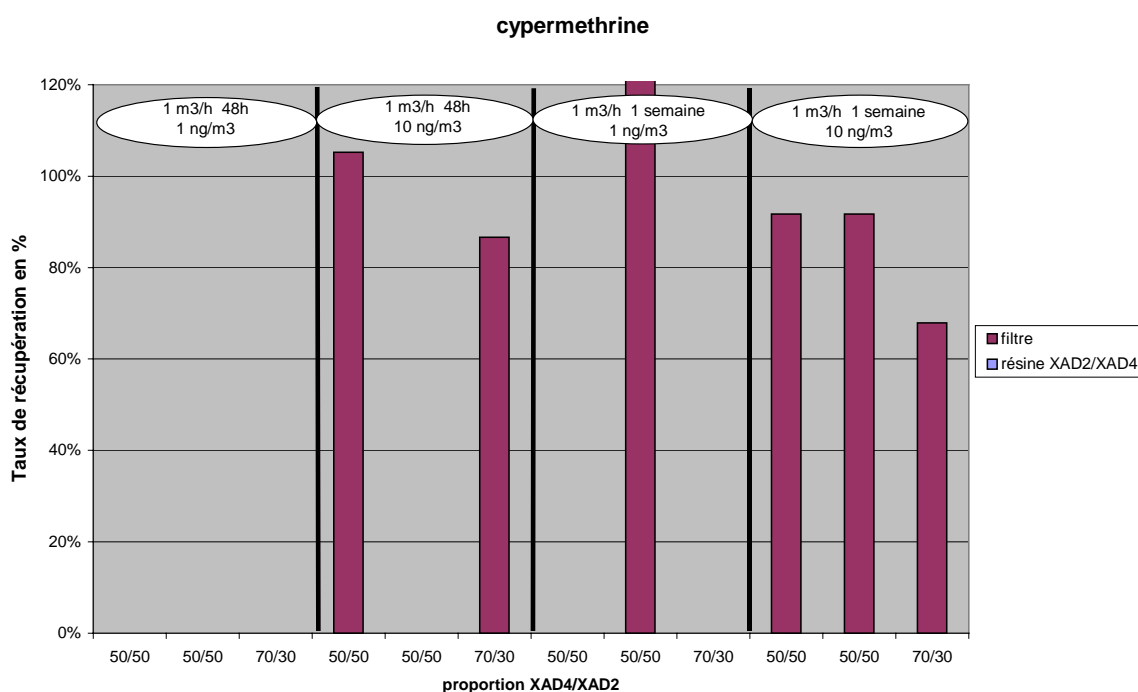
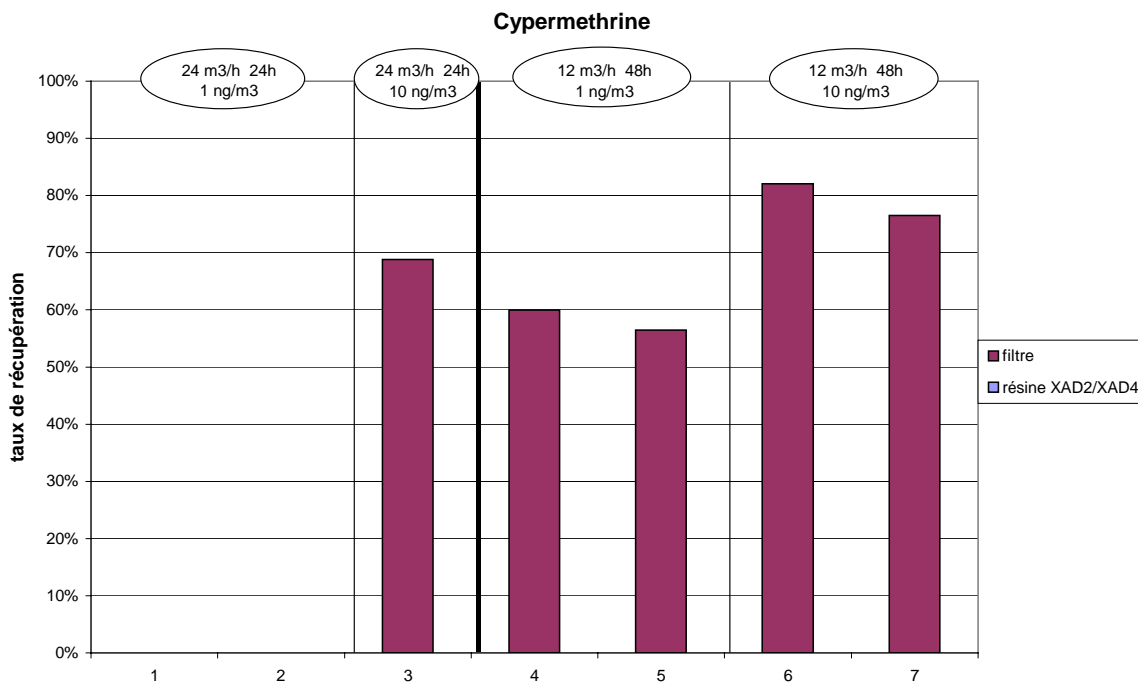


• **Diflufénicanil** : Ce composé est piégé sous forme particulière. **Il présente des taux de récupération satisfaisants sur préleveur « haut débit » pour les dopages à 10 ng/m<sup>3</sup>. Pour les essais sur préleveur « bas volume », les taux de récupération sont en moyenne de 65 %.** On note que le mélange XAD4/XAD2 dans les proportions 70/30 conduit à de meilleurs résultats pour ce composé.





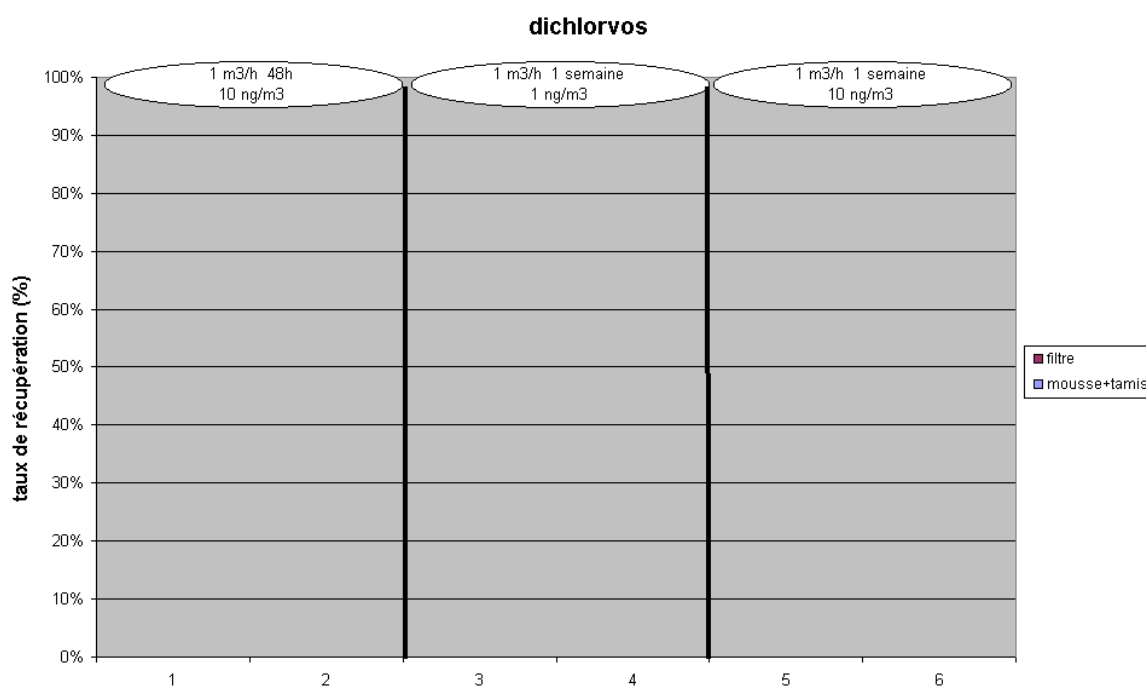
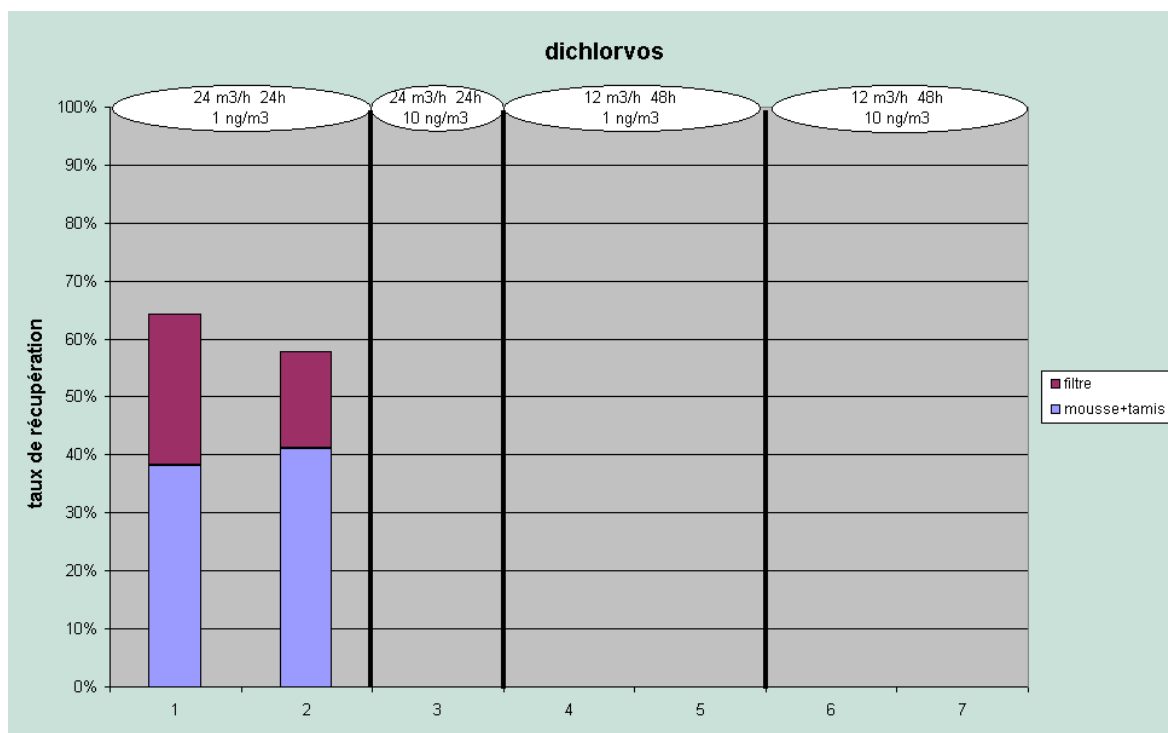
• **Deltaméthrine** : Ce composé est piégé sous forme particulaire. **Les essais effectués sur préleveur « haut volume » conduisent à des taux de récupération de l'ordre de 70 %.** Pour le préleveur « bas volume », les taux de récupération sont satisfaisants pour des dopages supérieurs à 1 ng/m<sup>3</sup>.



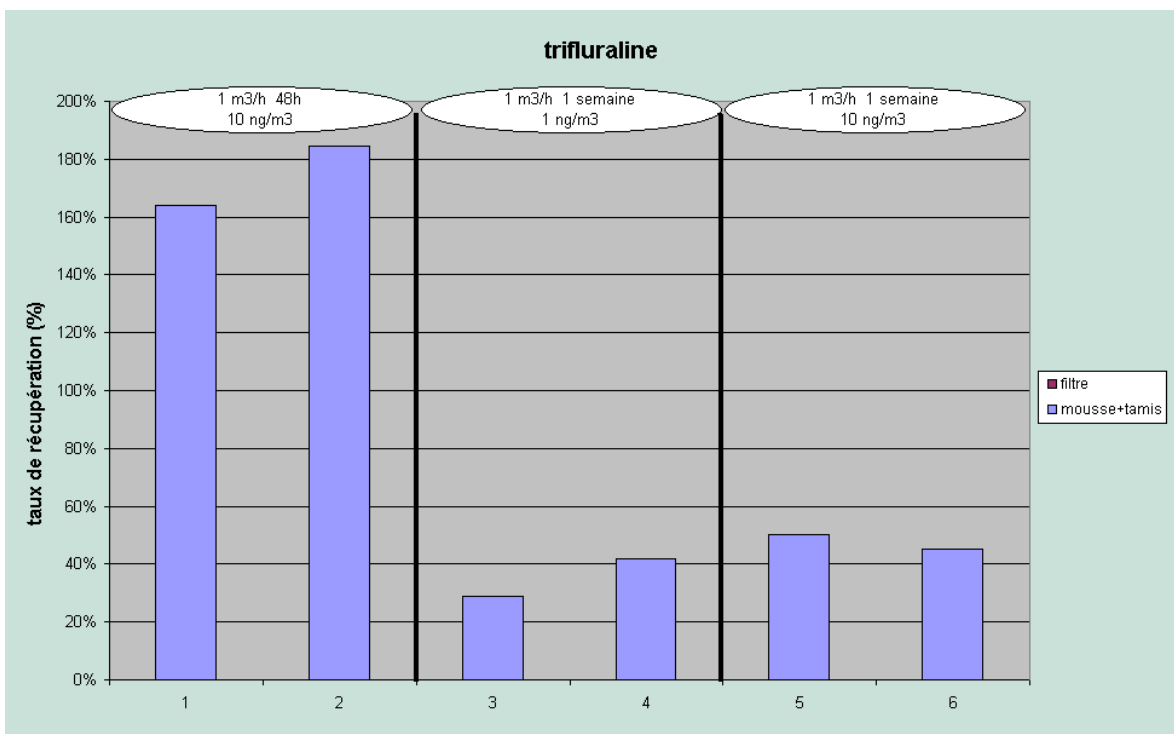
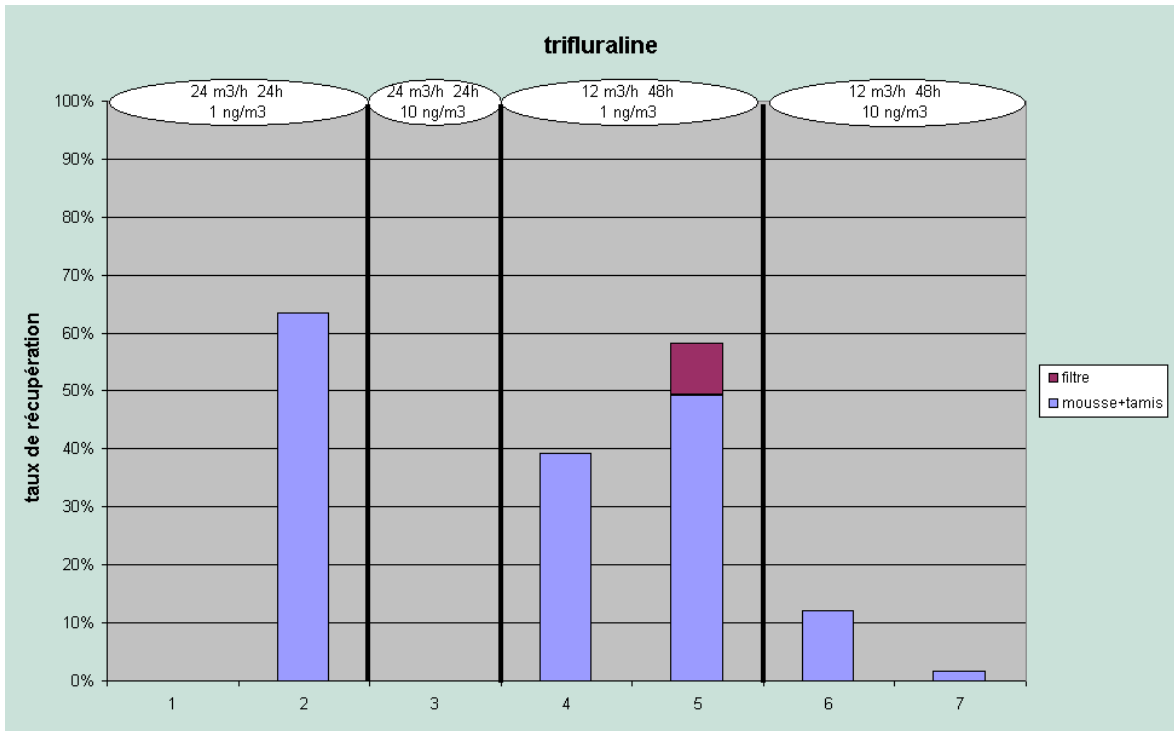
**Cyperméthrine** : Ce composé est piégé sous forme particulière. **A l'exception des essais à 1 ng/m<sup>3</sup> sur Digitel pendant 24 h et 48 h sur Partisol, les taux de récupération sont supérieurs aux 60 % requis pour valider la capacité de piégeage des supports mis en œuvre.**

### **7.3.2 TAMIS MOLECULAIRE**

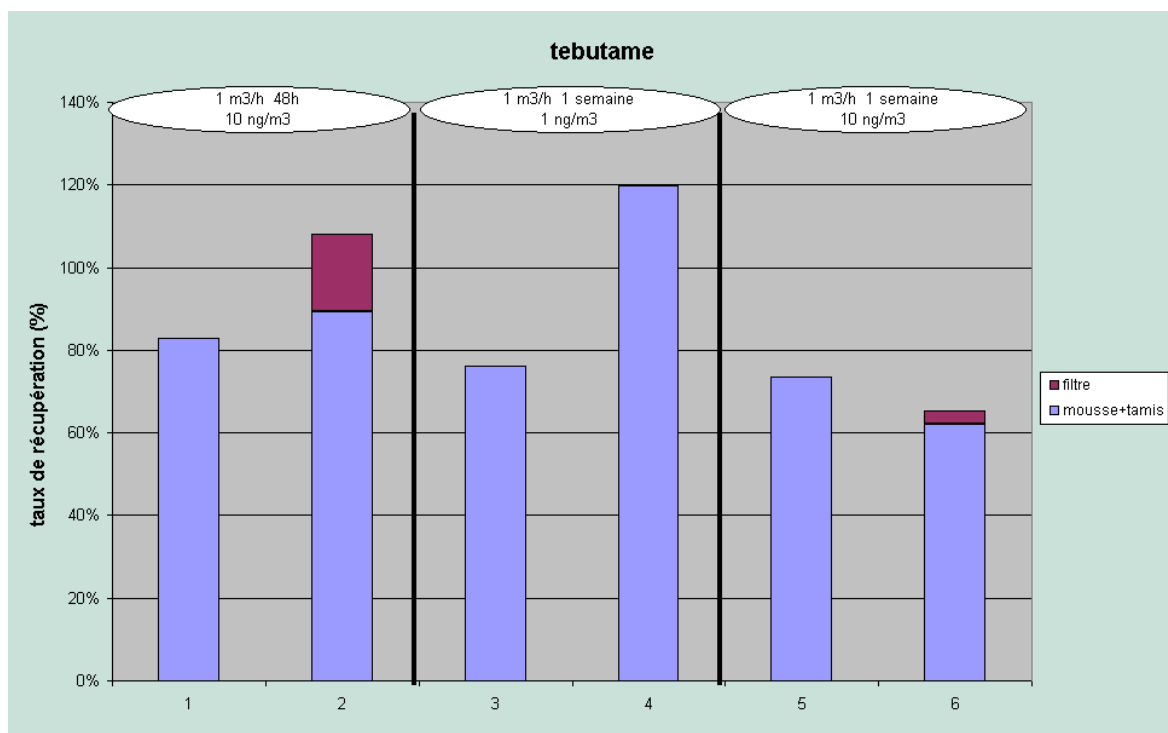
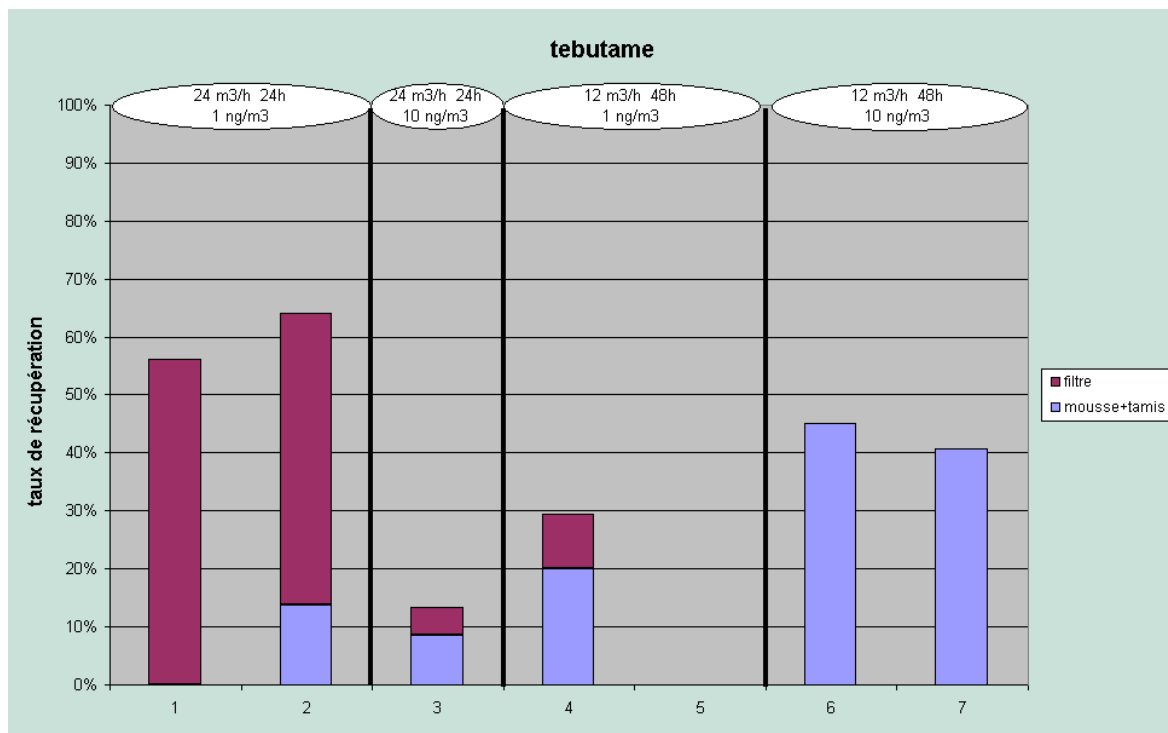
Les résultats des essais sur de piégeage des composés volatils sur tamis moléculaire sont présentés sur les graphiques ci-après. Ils représentent les taux de récupération de chaque substance à deux niveaux de concentration et à deux débits pour les deux types de préleveurs. Pour chaque substance, les résultats des prélèvements « haut volume » se situent en haut de page et ceux des « bas volume » en bas de page.



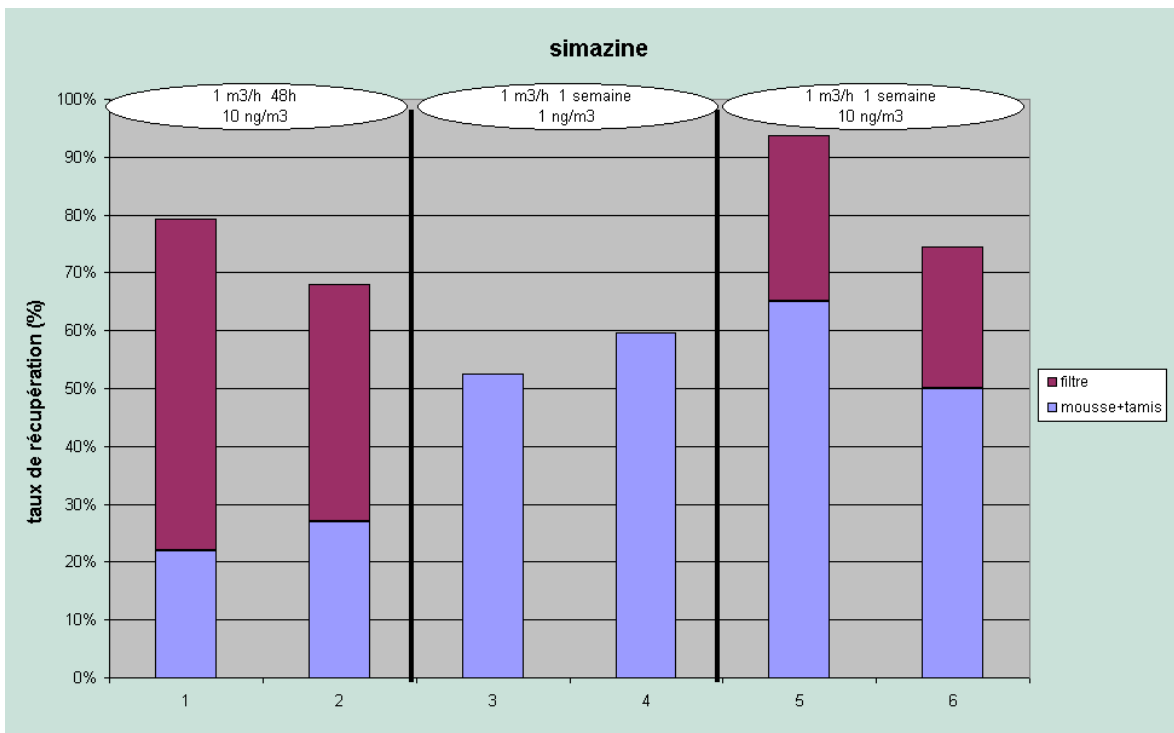
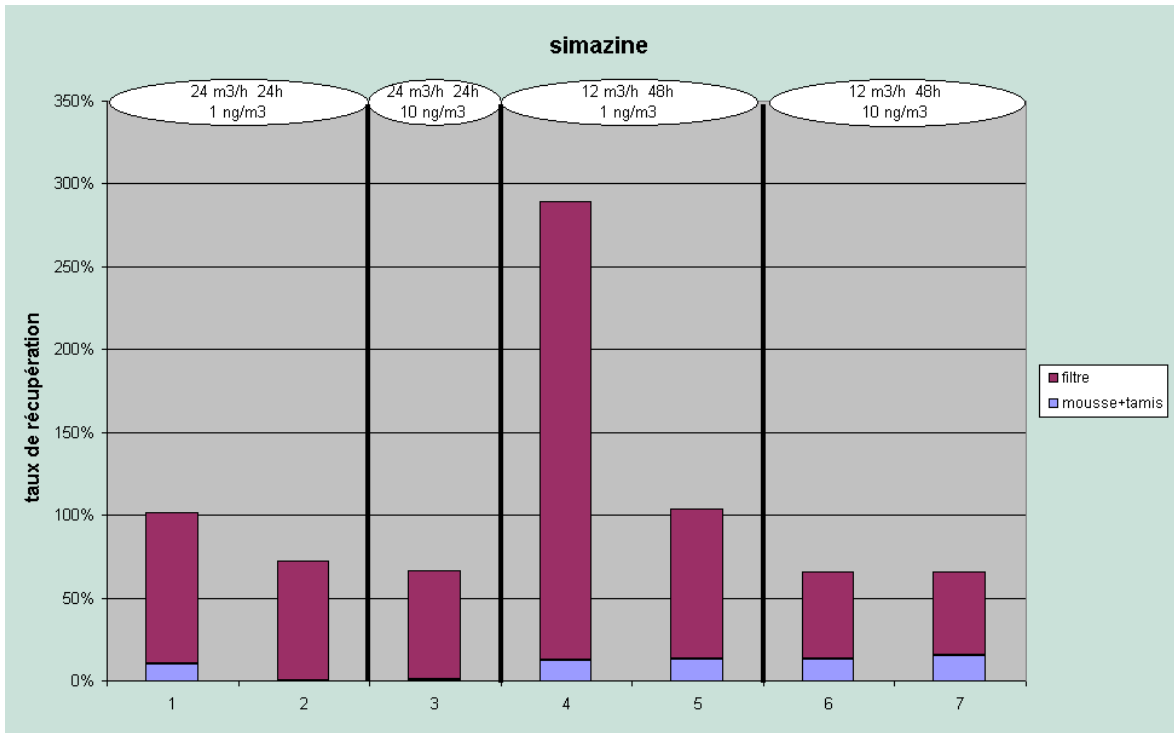
• **Dichlorvos** : Seul l'essai de dopage à 1 ng/m<sup>3</sup> sur Digitel atteint la limite inférieure des 60% de récupération. Tous les autres essais se sont soldés par un pourcentage total des supports de piégeage.



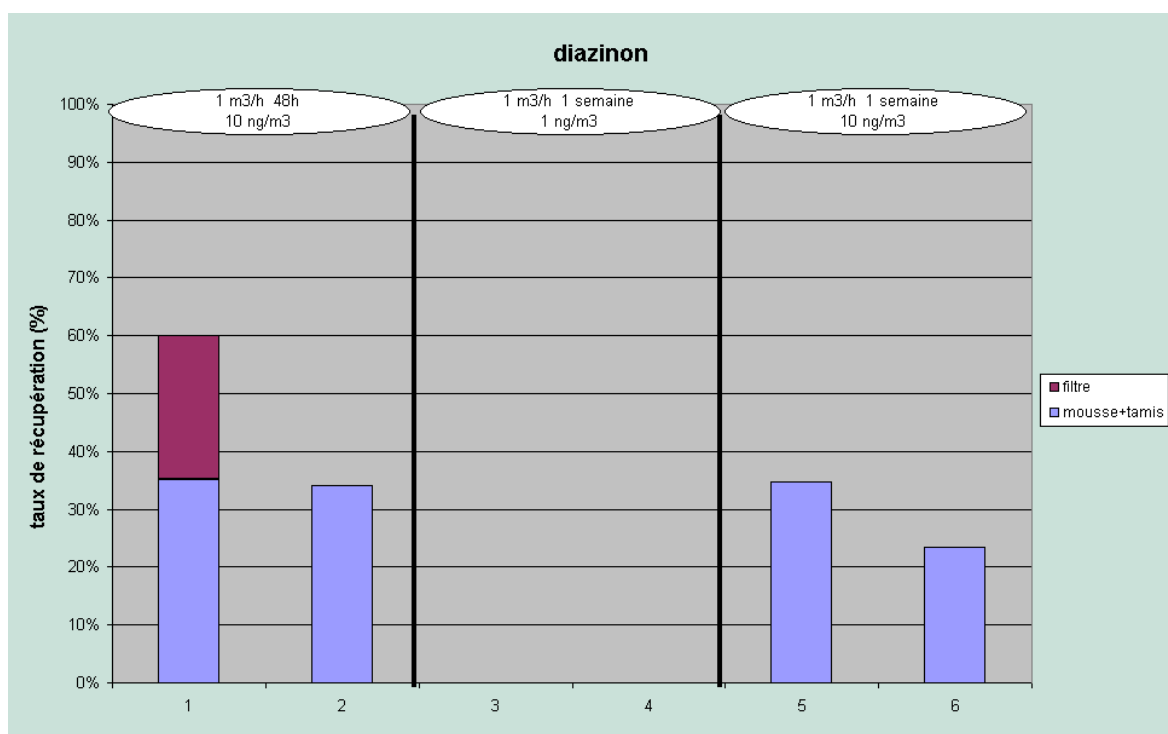
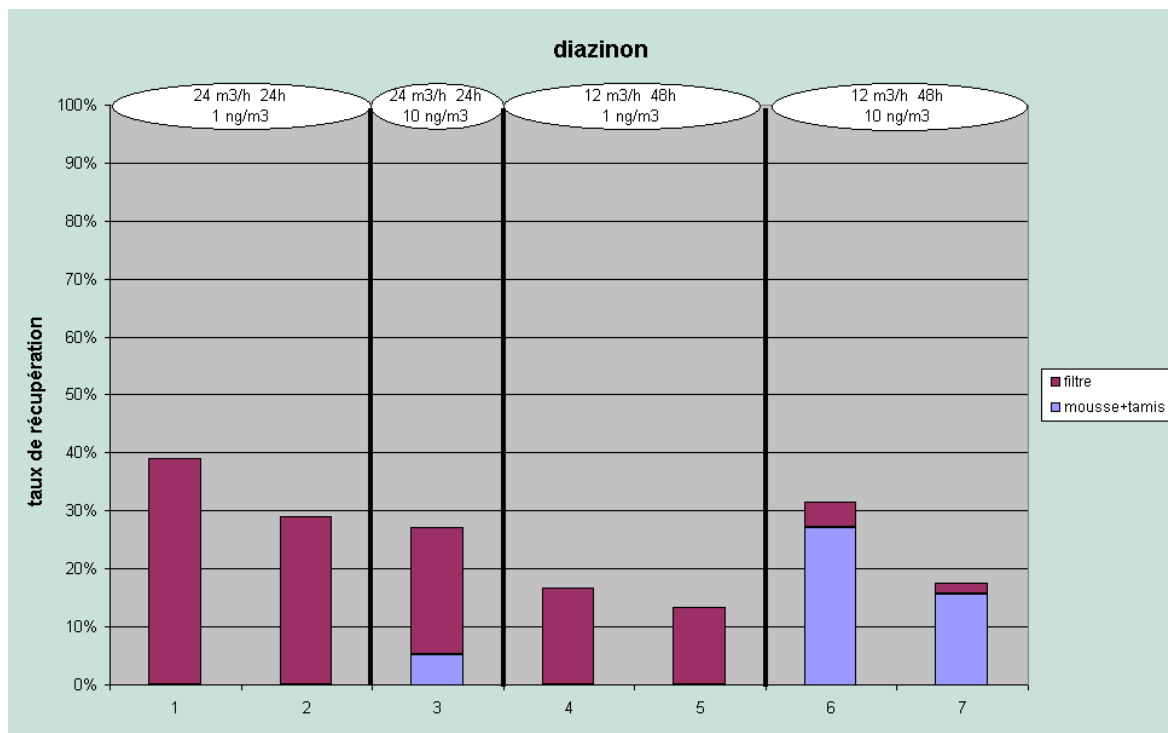
• **Trifluraline : les prélèvements sur Digital DA80** donnent des résultats tout juste satisfaisants pour le dopage à 1 ng/m<sup>3</sup>. Un dopage plus important entraîne le perçage des supports de piégeage. Sur le Partisol, on note la présence d'un artefact analytique lors de 2 essais. Les taux de récupération satisfont au critère minimal de 60% uniquement pour le dopage à 10 ng/m<sup>3</sup> et une durée de prélèvement de 48h. Au global, les résultats sont assez décevants. Ce support, pour être adapté au prélèvement de la trifluraline, implique trop des conditions spécifiques et ne conviendra pas dans les conditions usuelles.



•**Tébutame** : Ce composé présente des taux de récupération de 60% sur préleveur « haut volume » dans des conditions de dopage de 1 ng/m<sup>3</sup> et une durée de prélèvement de 24h. Sur l'ensemble des essais réalisés sur ce préleveur, on peut conclure à l'inadaptation des supports de piégeage. Sur préleveur « bas volume », la limite inférieure des 60 % requis par la norme NF X 43058 est respectée.

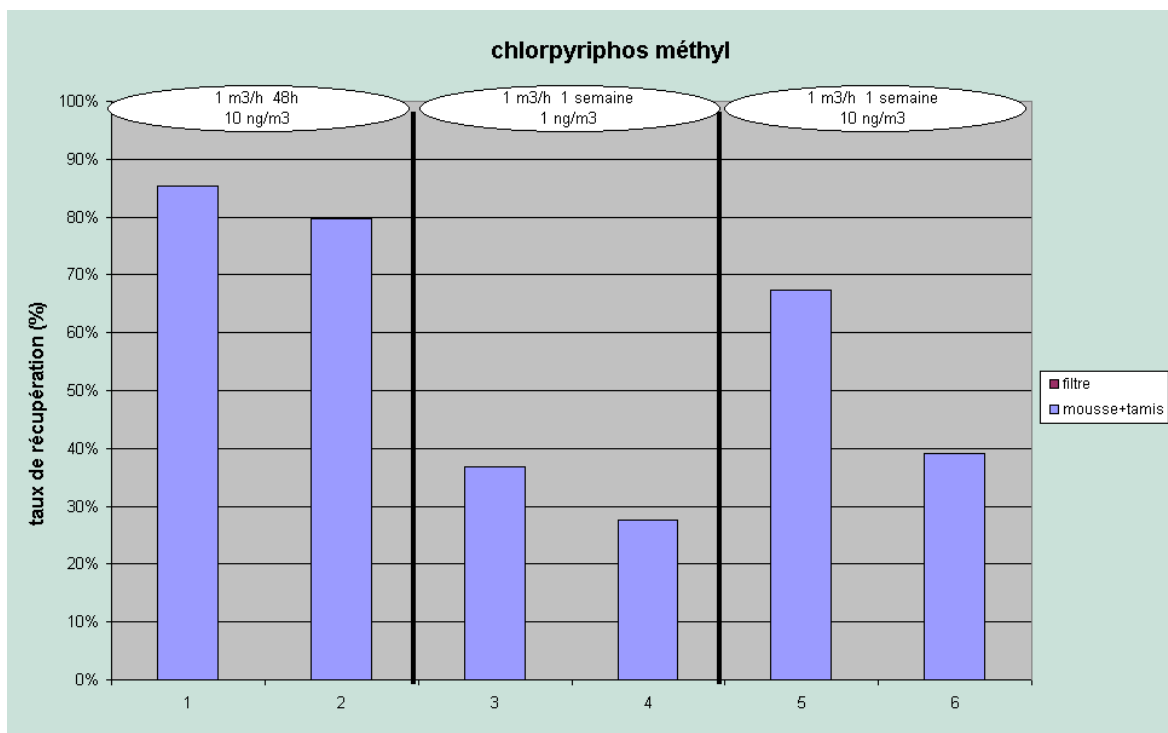
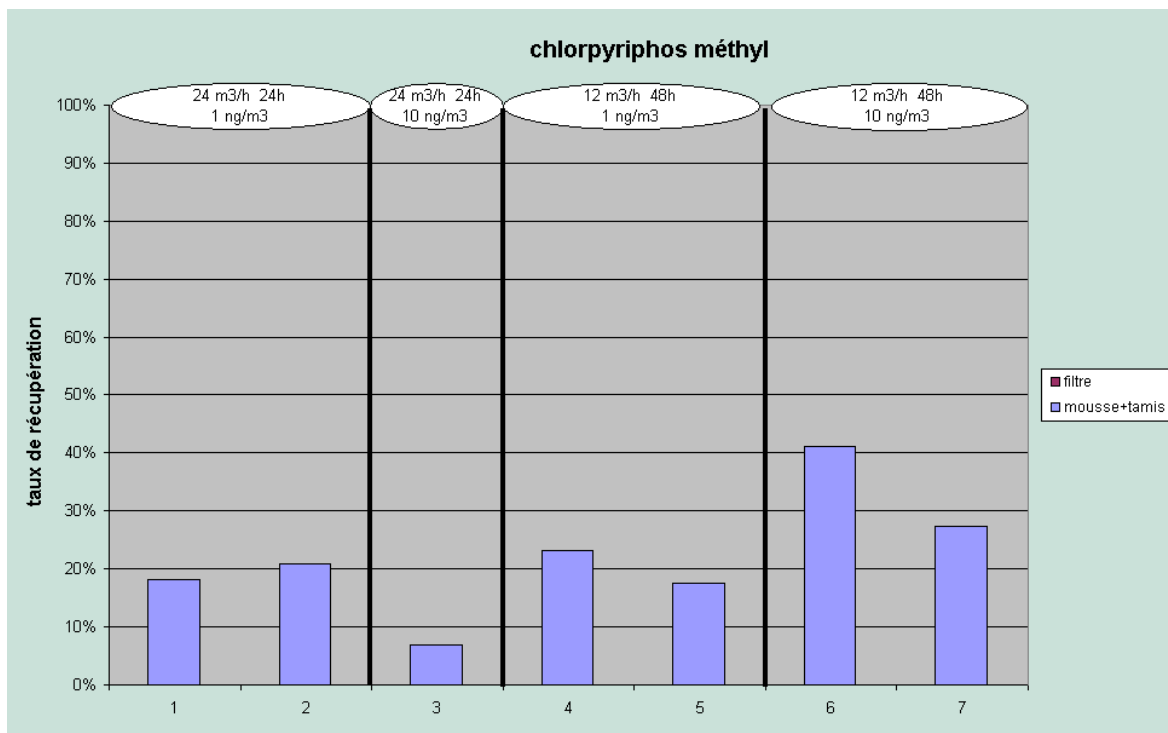


• **Simazine** : On note la présence d'un artefact analytique sur l'un des essais où le taux de récupération atteint les 300%. Pour les autres essais, **les taux de récupération sont compris entre 70 et 100% pour le préleveur « haut volume » et 60 à 90% pour le préleveur « bas volume ».**

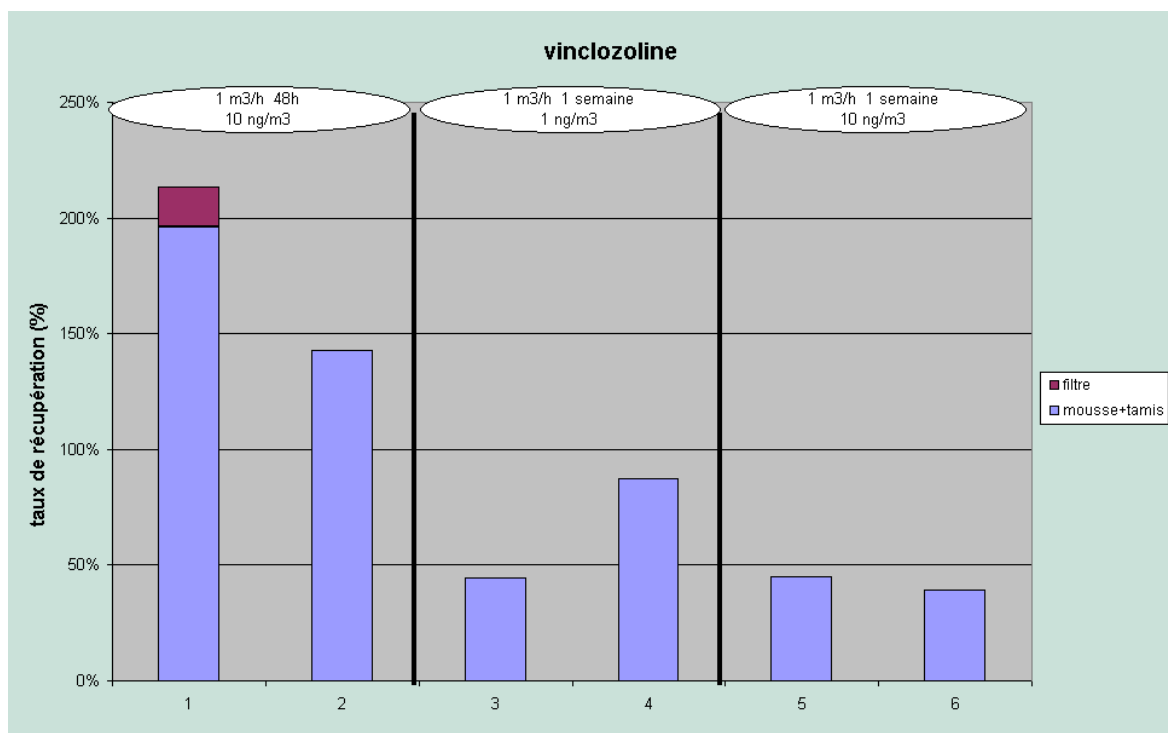
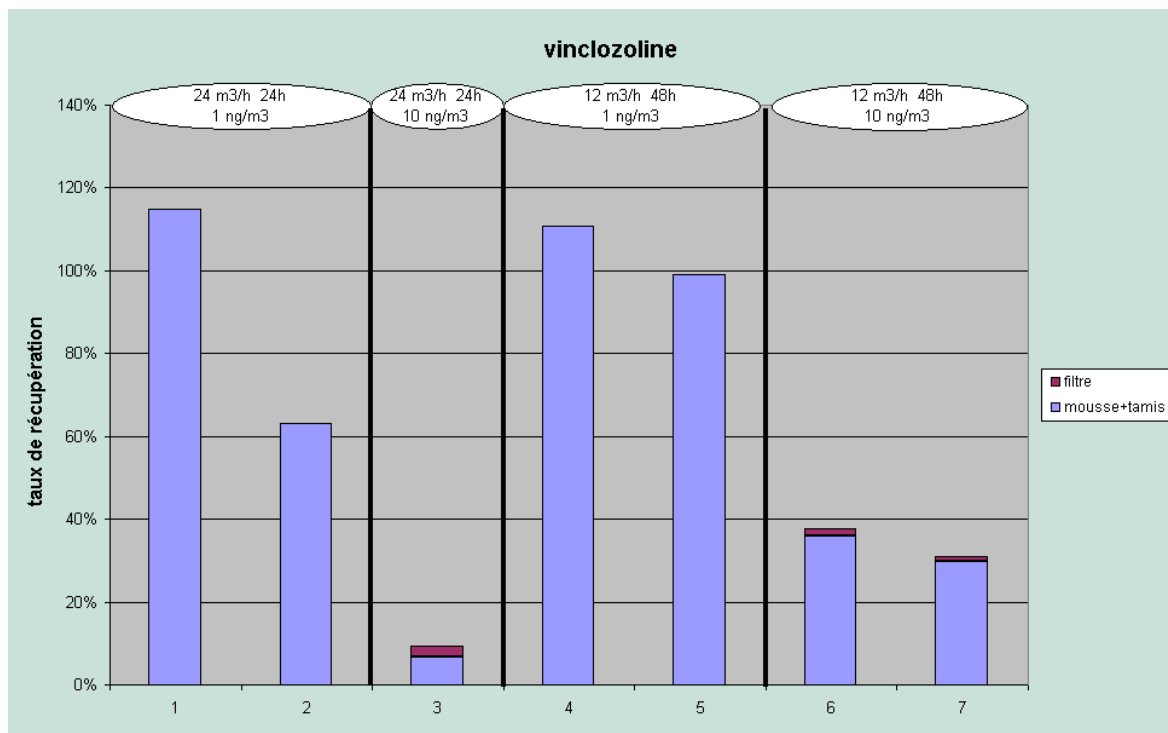


• **Diazinon** : Sur l'ensemble des essais, les taux de récupération se situent en moyenne aux environs de 40%. La méthode de piégeage n'est pas adaptée au prélèvement du diazinon.

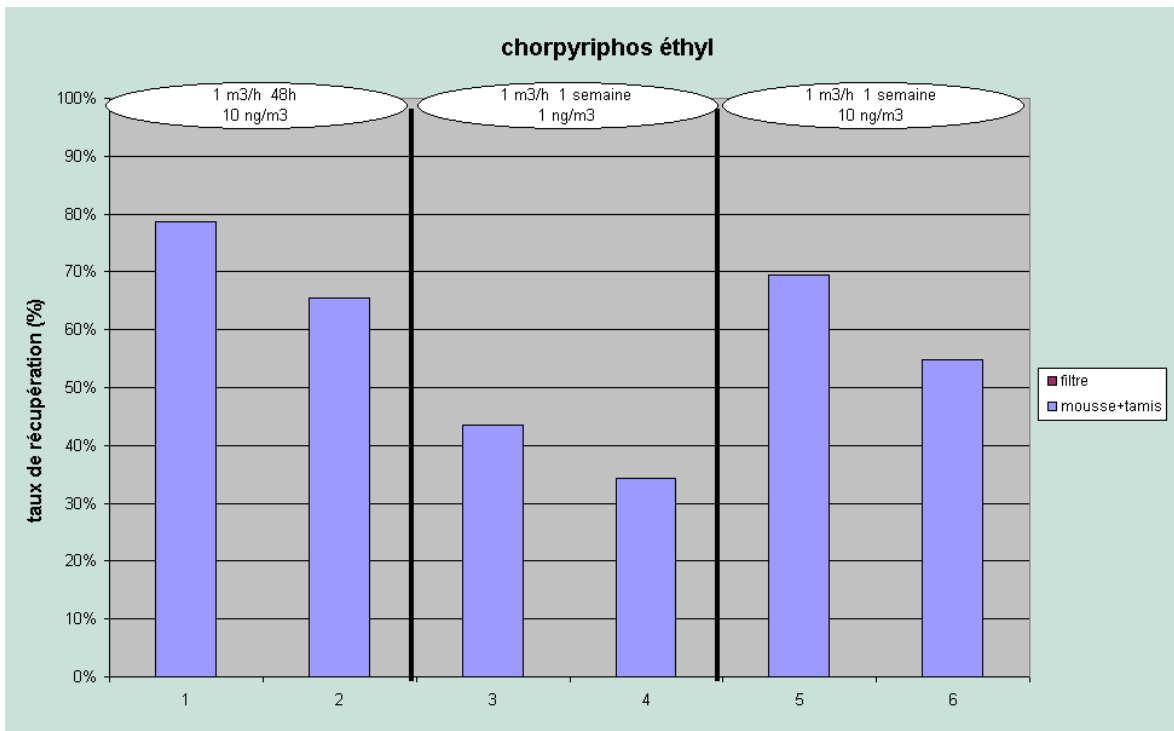
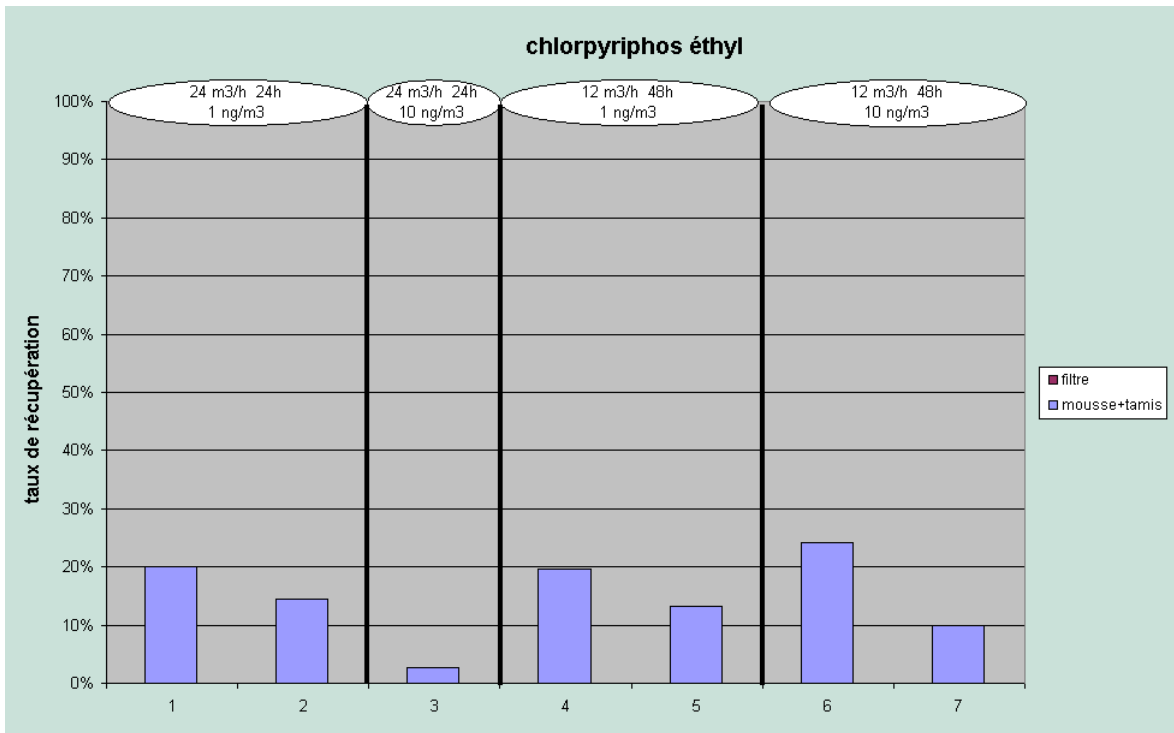




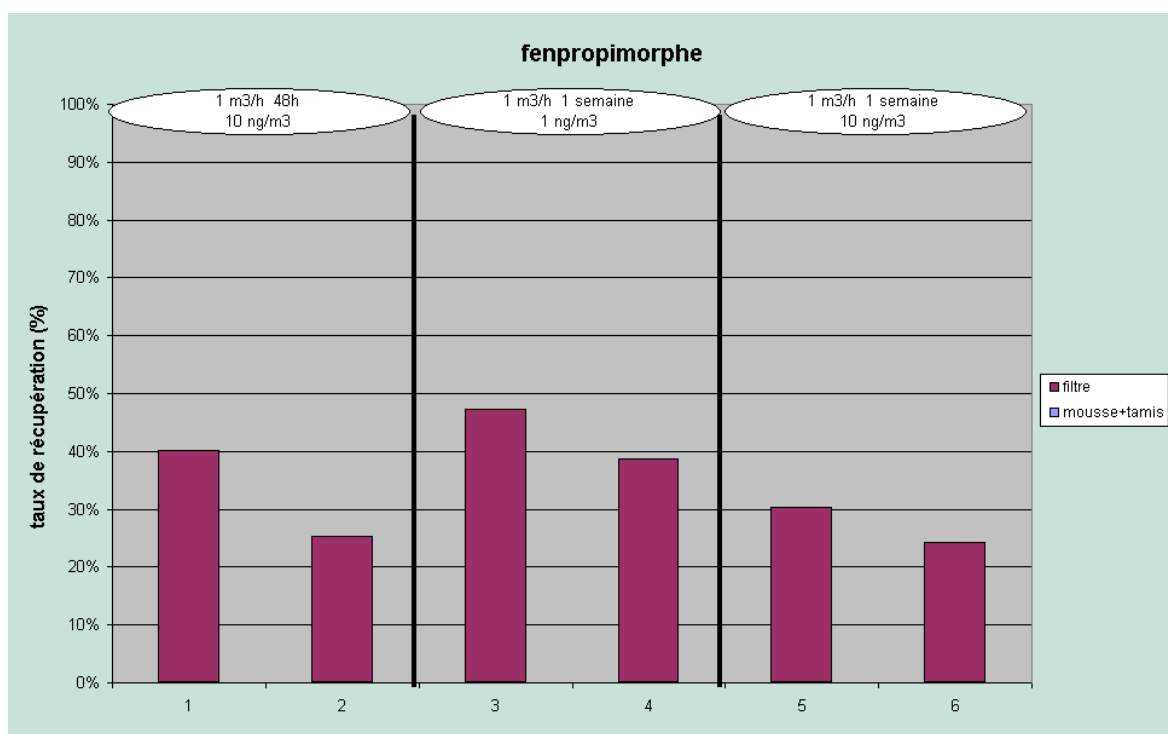
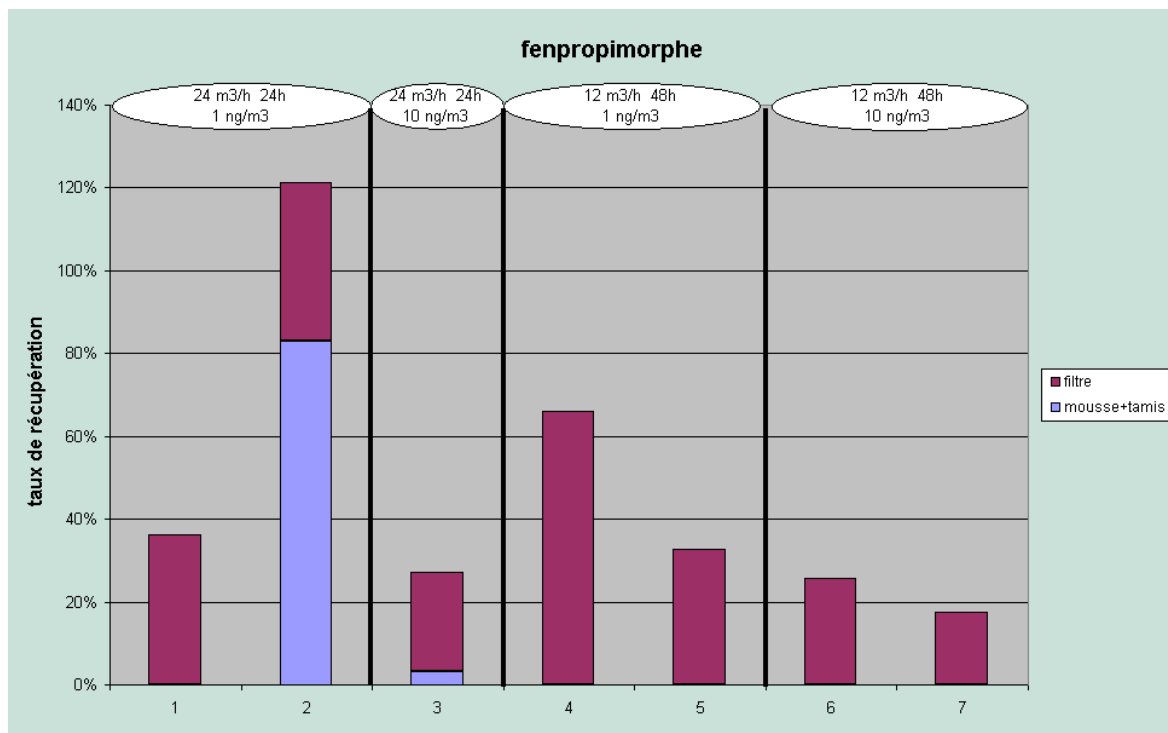
• **Chlorpyriphos-méthyl** : Sur préleveur « haut volume », les taux de récupération ne dépassent pas les 30%. Pour les préleveurs « bas volume », les résultats respectant le critère minimal de 60 % sont observés pour des dopages à 10 ng/m<sup>3</sup>.



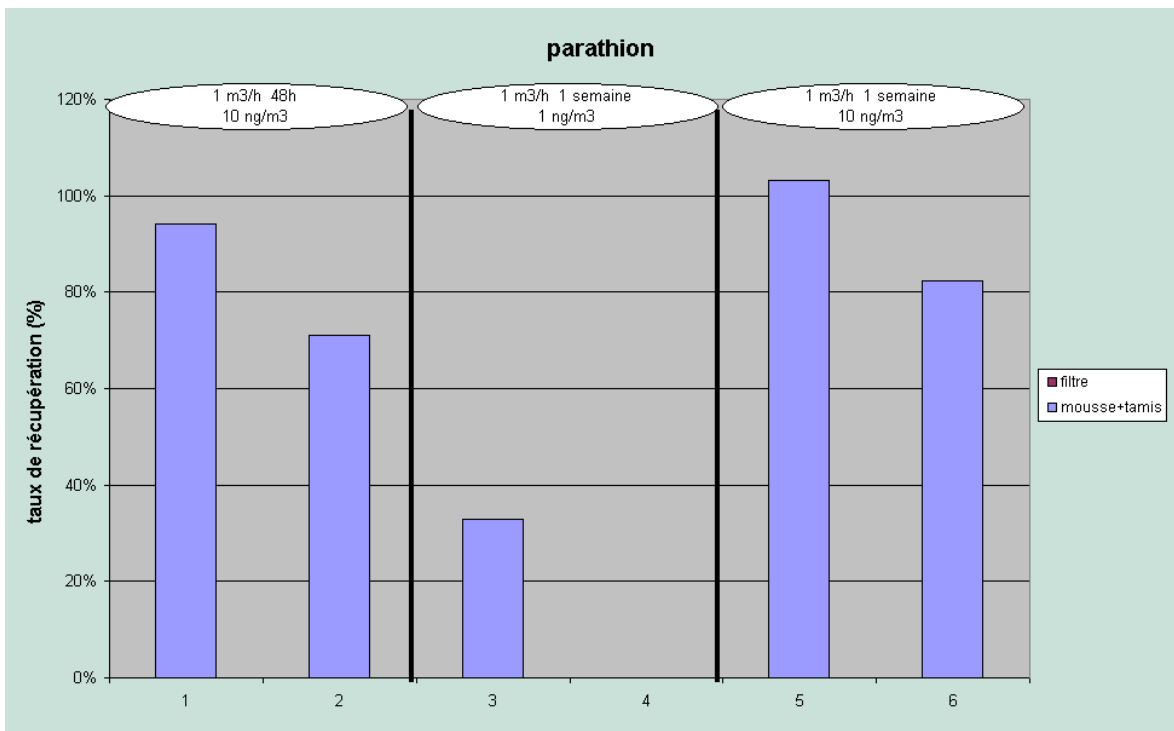
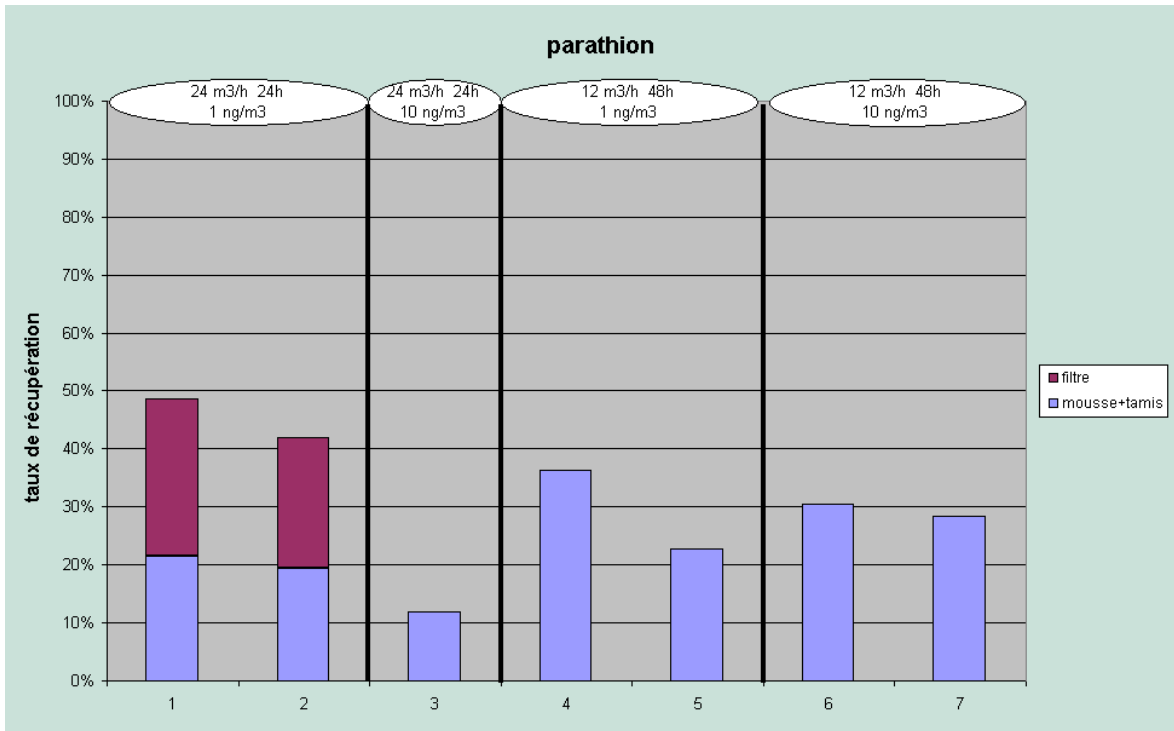
• **Vinchlozoline** : Ce composé présente des taux de récupération supérieurs à 60% sur préleveur « haut volume » dans des conditions de dopage de 1 ng/m<sup>3</sup>. Le dopage à niveau plus élevé conduit au perçage des supports et à des taux de récupération de 10 à 40%. **Sur préleveur « bas volume »**, on note un artéfact analytique sur 2 essais. **Les autres essais ne présentent pas de résultats suffisamment significatifs pour considérer ce type de support adapté au prélèvement de la vinchlozoline.**



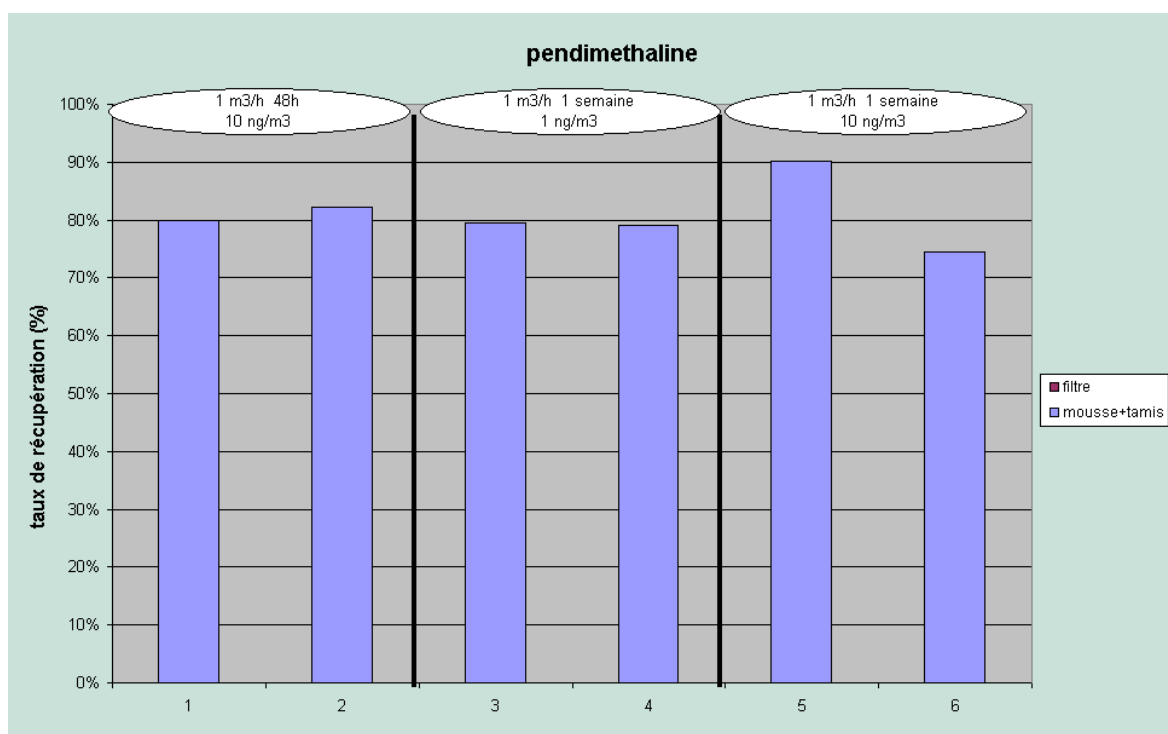
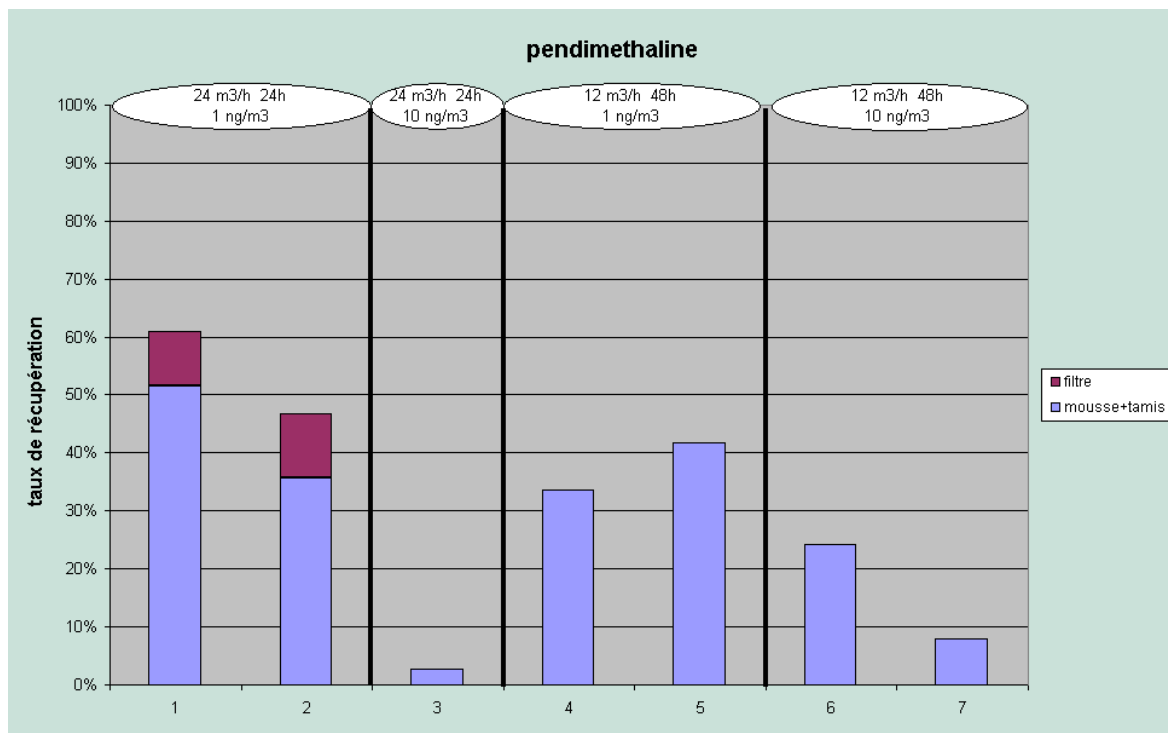
• **Chlorpyriphos-éthyl** : Pour les prélèvements « haut volume », les taux de récupération sont inférieurs à 30%. Pour les prélèvements « bas volume », on note un taux de récupération moyen acceptable pour les dopages à 10 ng/m<sup>3</sup>.



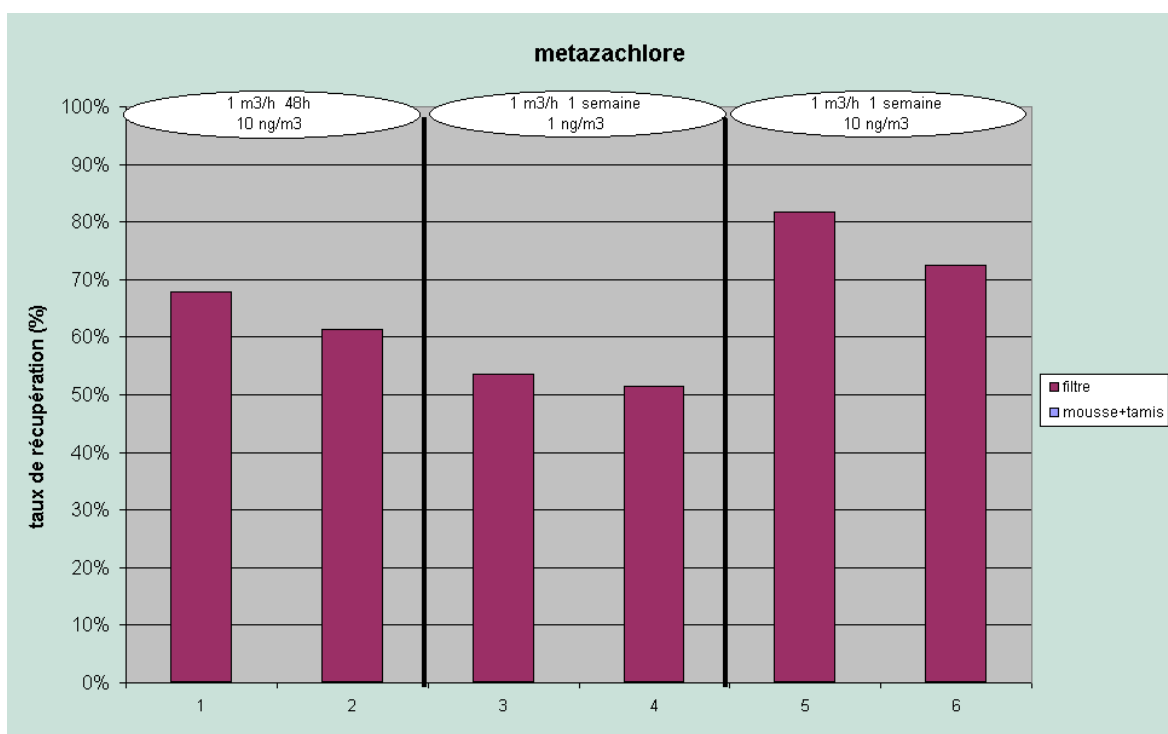
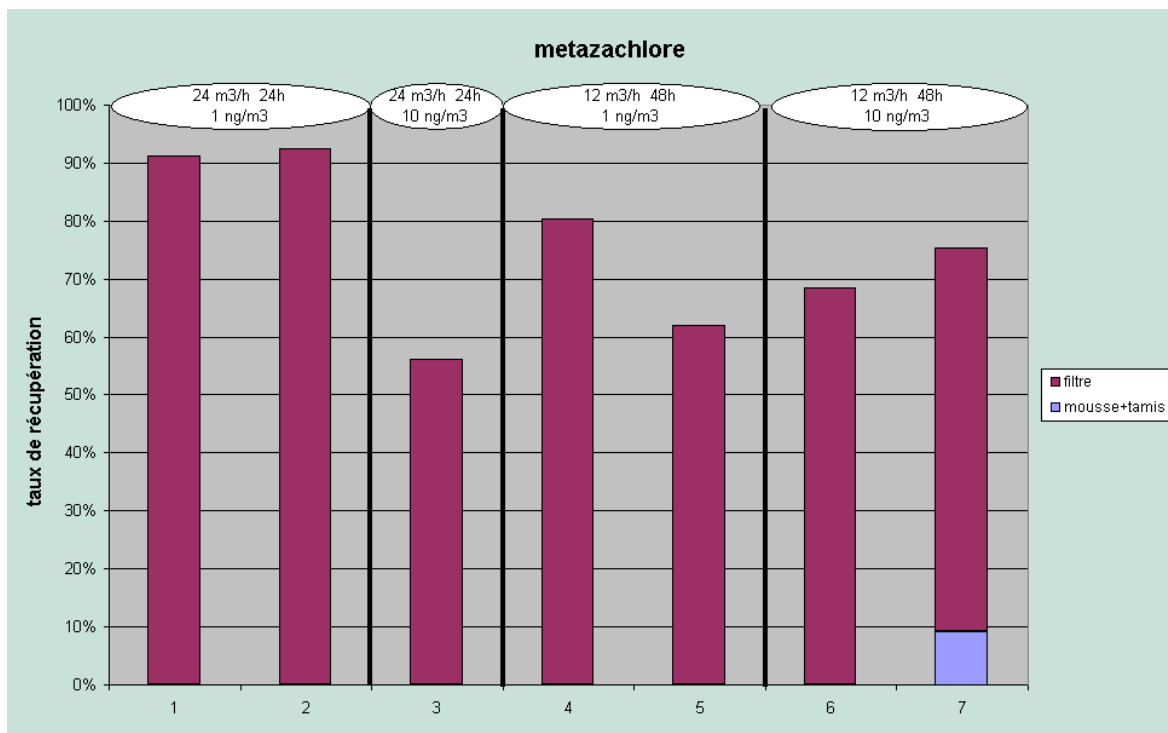
•Fenpropimorphe : Les résultats des essais montrent des taux de récupération inférieurs aux 60 %.



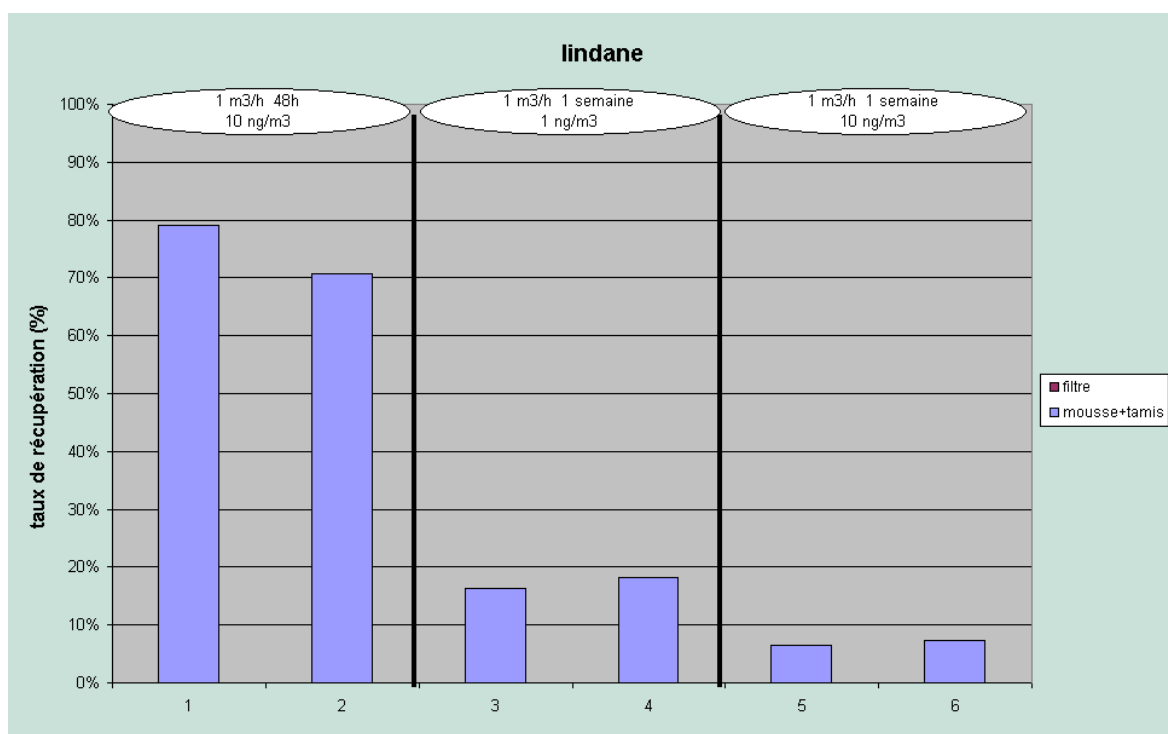
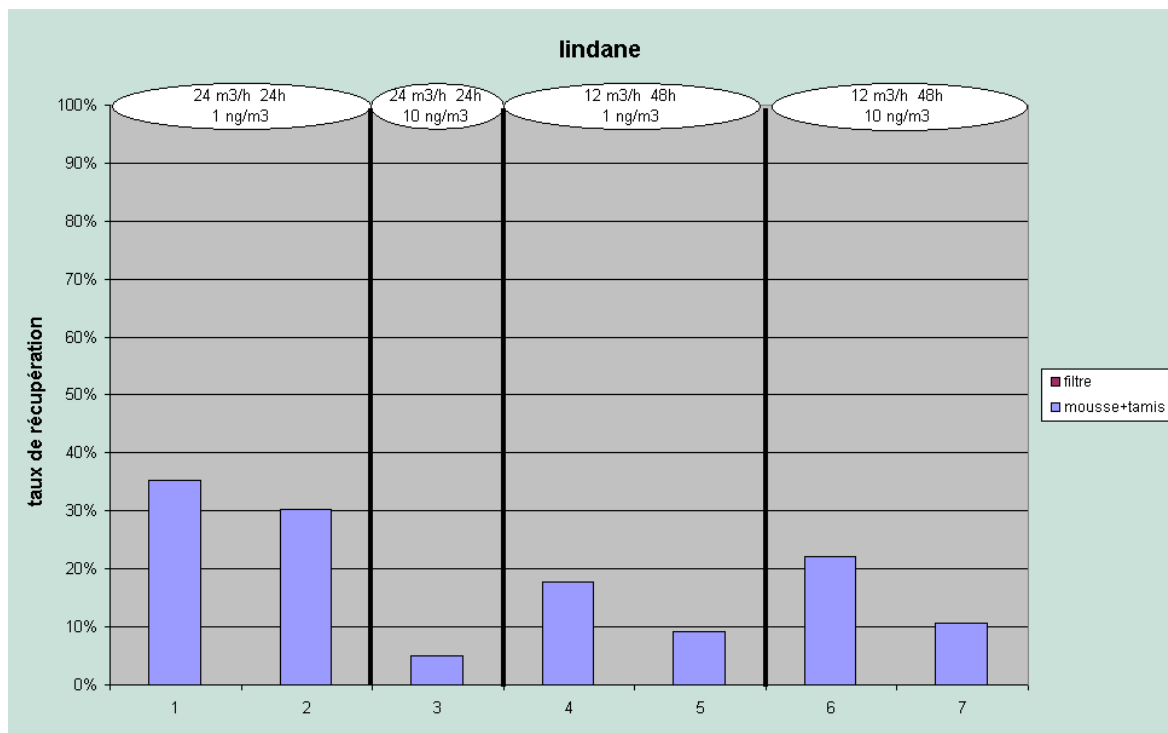
• **Parathion éthyl** : Les résultats des essais sur préleveur « haut volume » montrent des taux de récupération inférieurs à 40%. Par contre, les résultats sont bien meilleurs avec le préleveur « bas volume » pour lequel les taux de récupération approchent les 80 %, notamment à concentration de dopage élevée.



• **Pendiméthaline** : : Ce composé présente des taux de récupération inférieurs à 45% sur préleveur « haut volume ». Par contre, les résultats présentent une bonne répétabilité sur le préleveur « bas volume » pour lequel les taux de récupération sont de 80 % en moyenne.

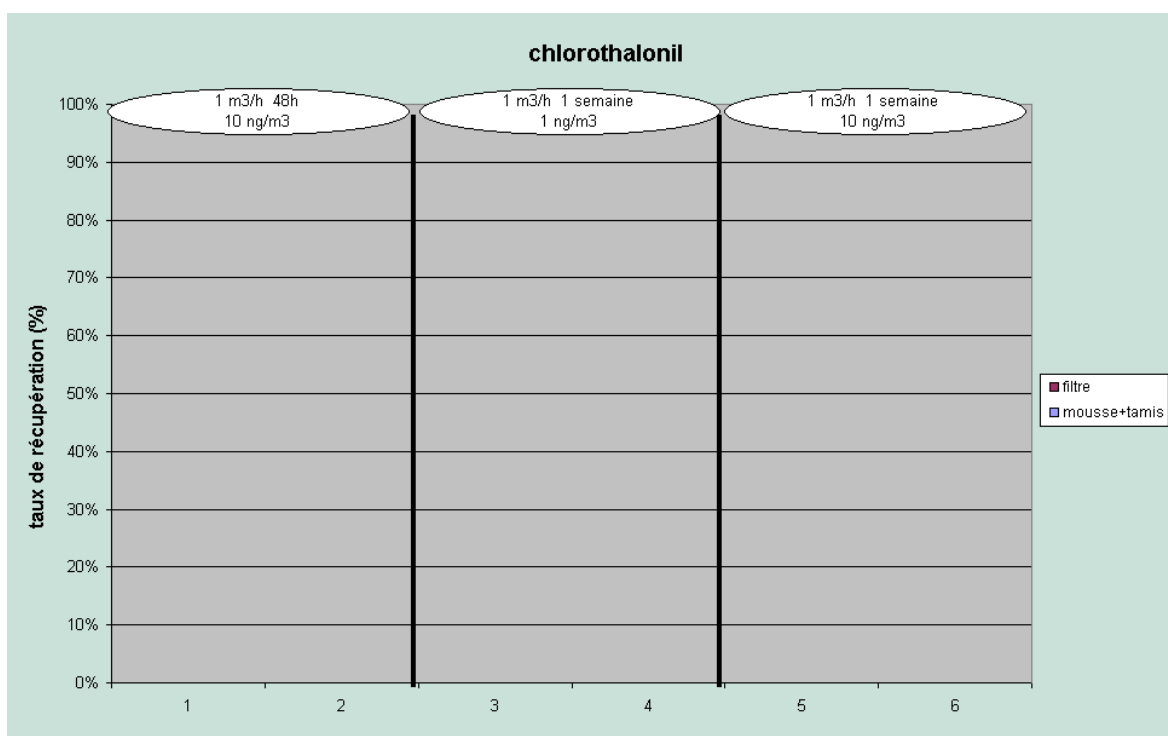
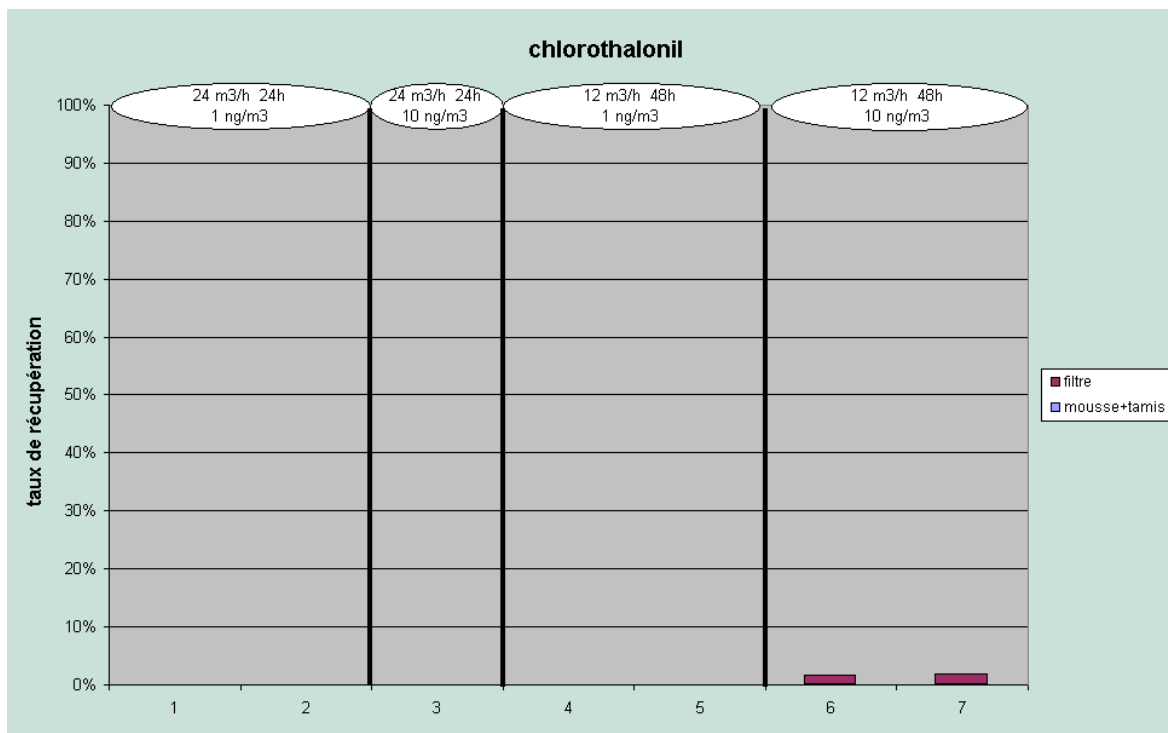


• **Metazachlore** : Les taux de récupération obtenus sur Digital DA80 se situent entre 70 et 90 %. En ce qui concerne le préleveur « bas volume », les taux de récupération sont en moyenne de l'ordre de 75 % et ont tendance à être meilleurs pour les dopages à 10 ng/m<sup>3</sup>.

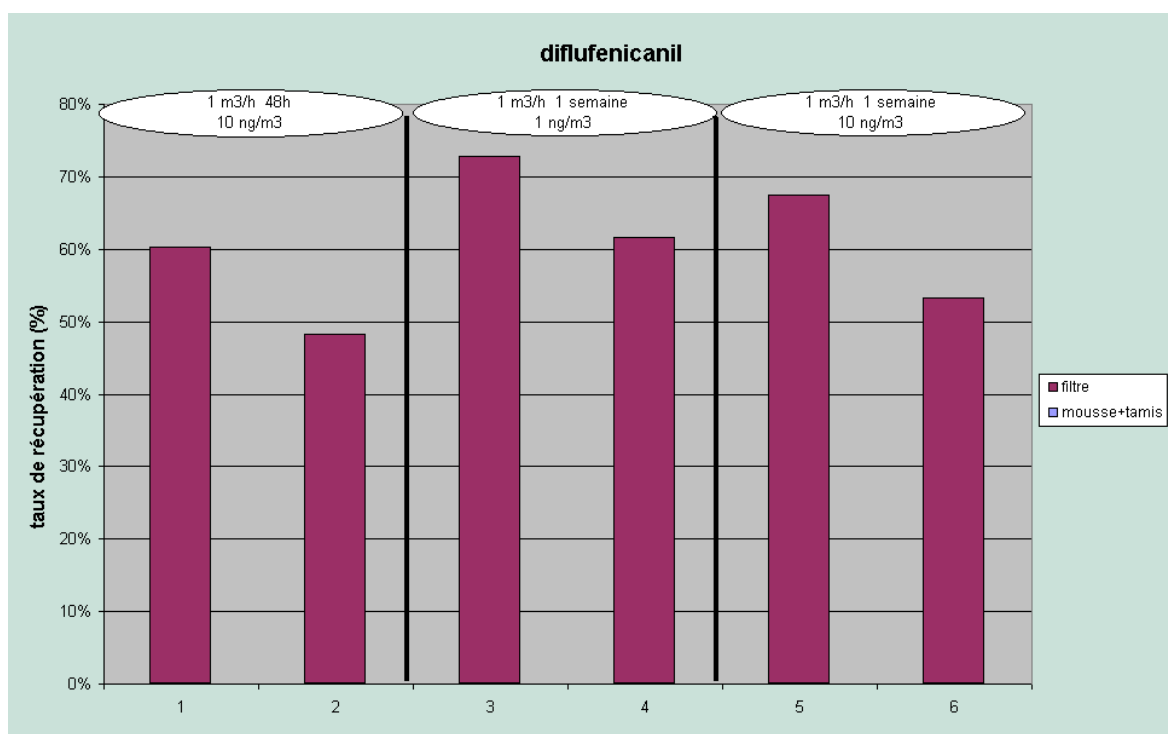
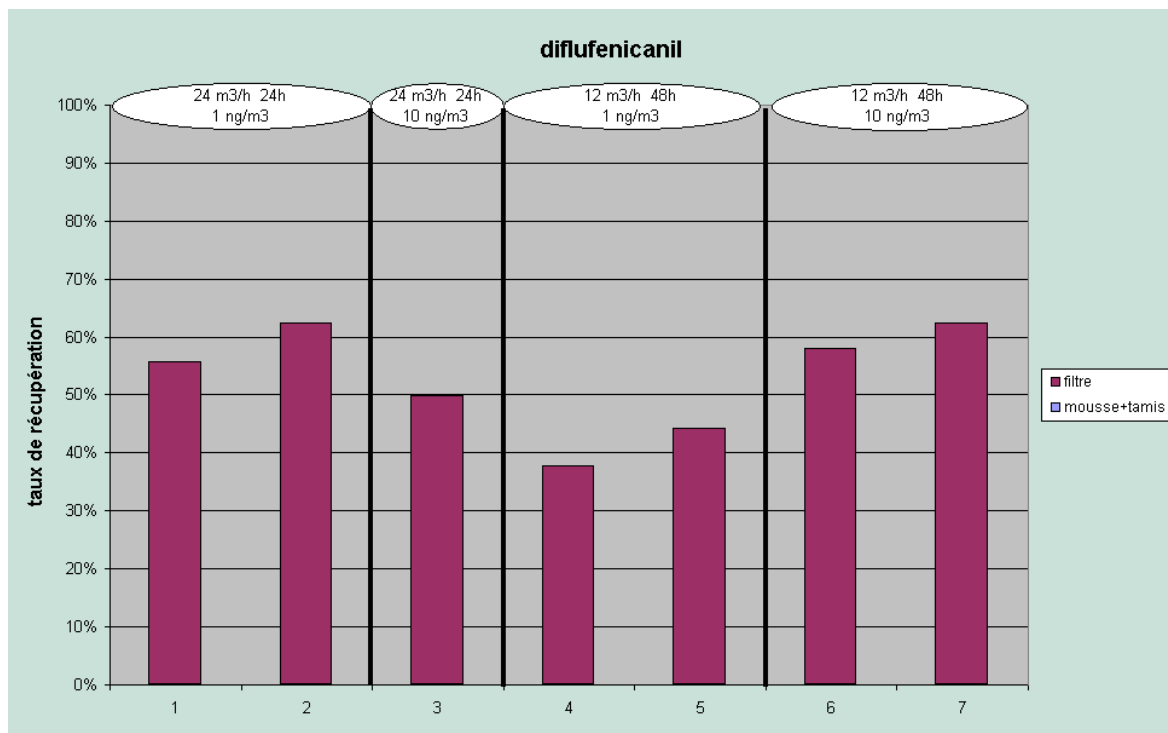


• **Lindane** : Le lindane est très peu fixé sur le tamis moléculaire. Le prélèvement “haut volume” conduit à des taux de récupération de l’ordre de 25 %. Sur préleveur “bas volume”, les taux de récupération sont de 5 à 15 % pour une durée de balayage d’air d’une semaine. Ils sont supérieurs à 70 % pour une durée plus courte (48 h).

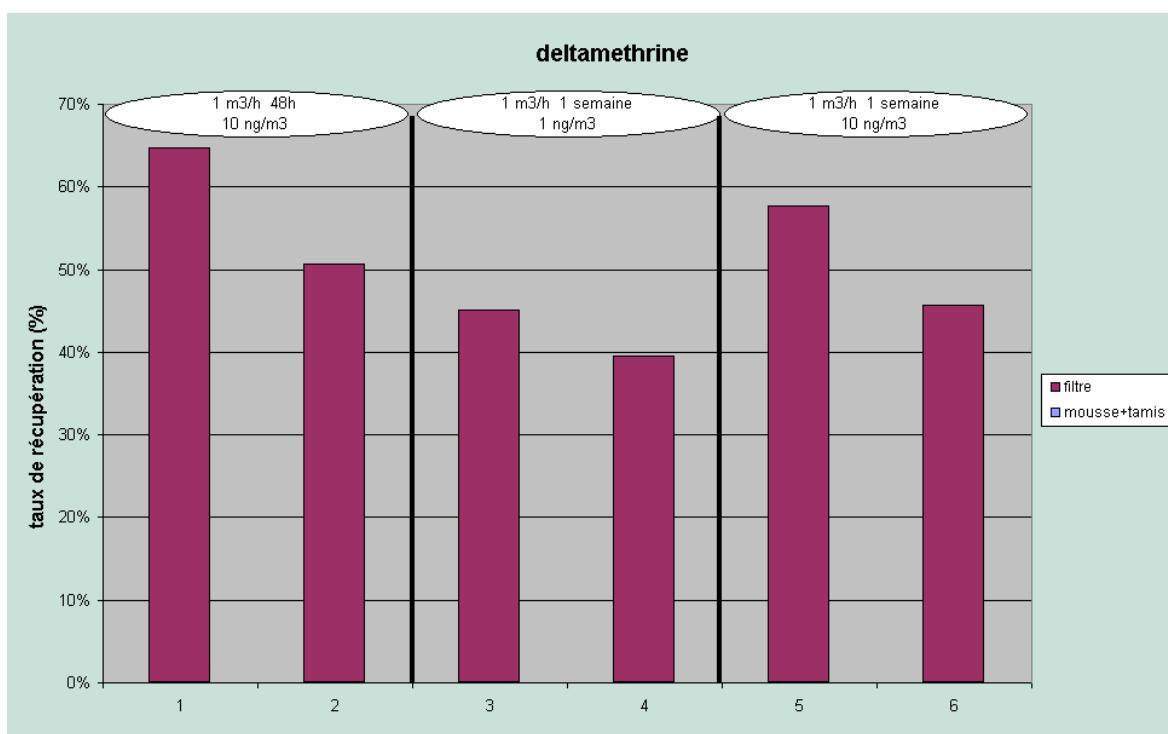
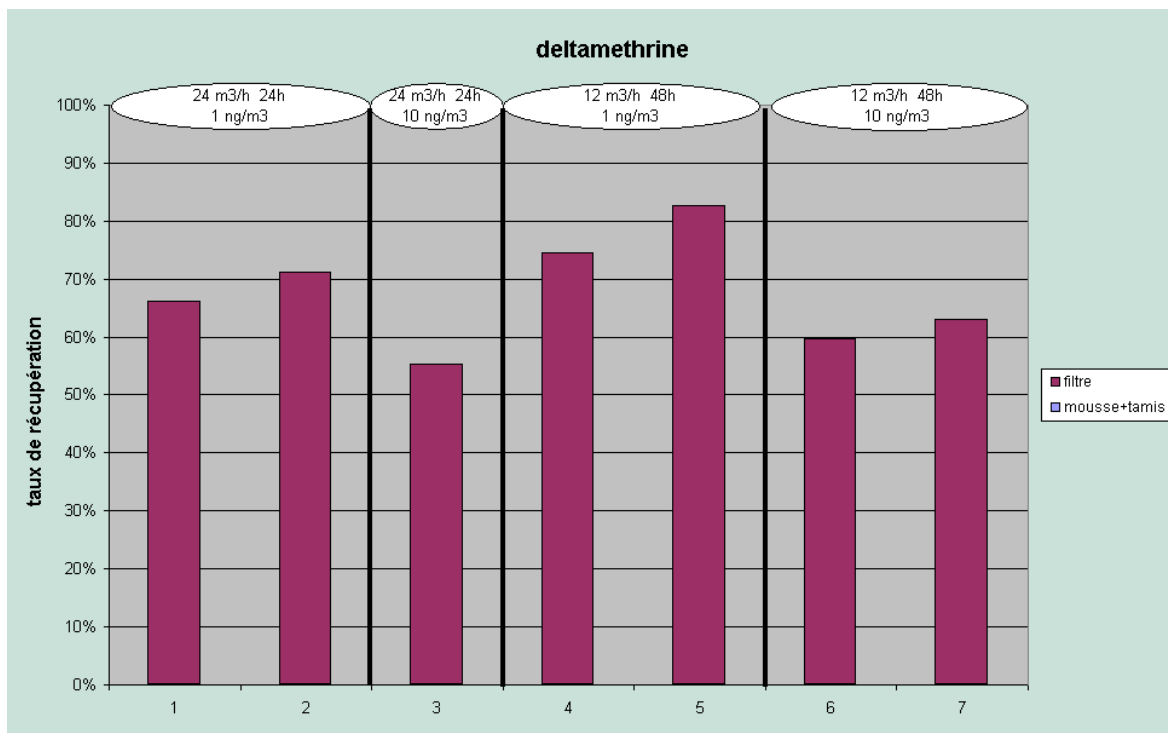




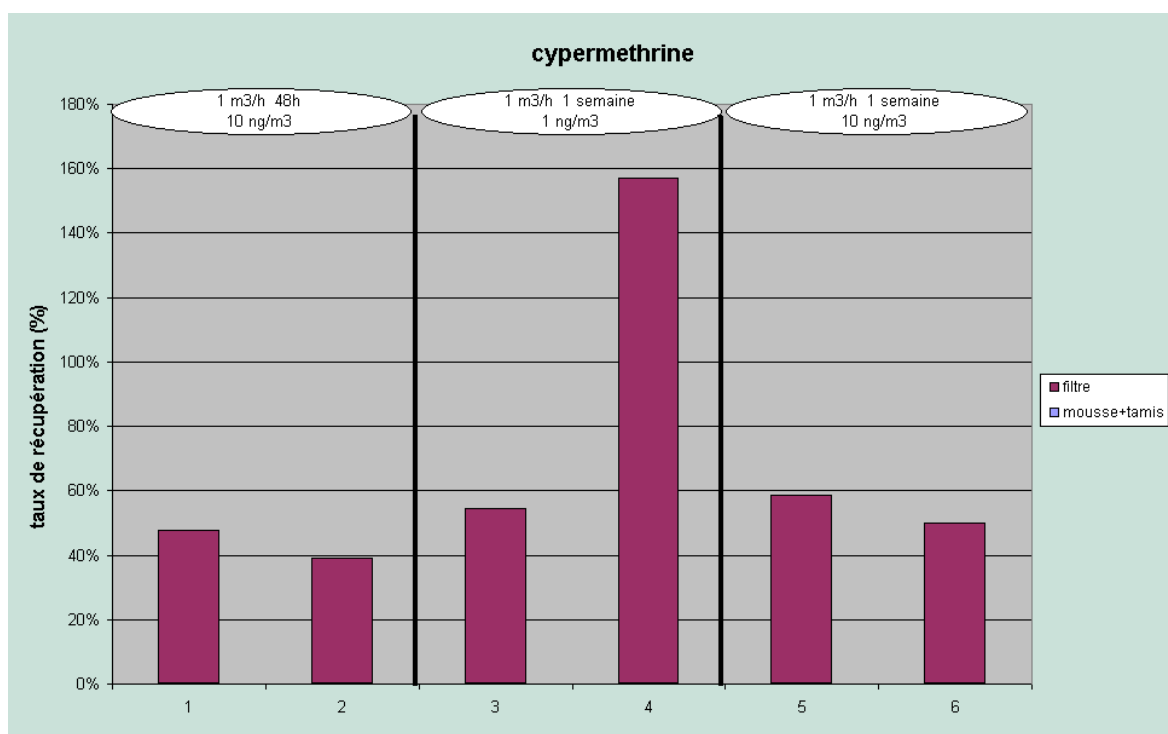
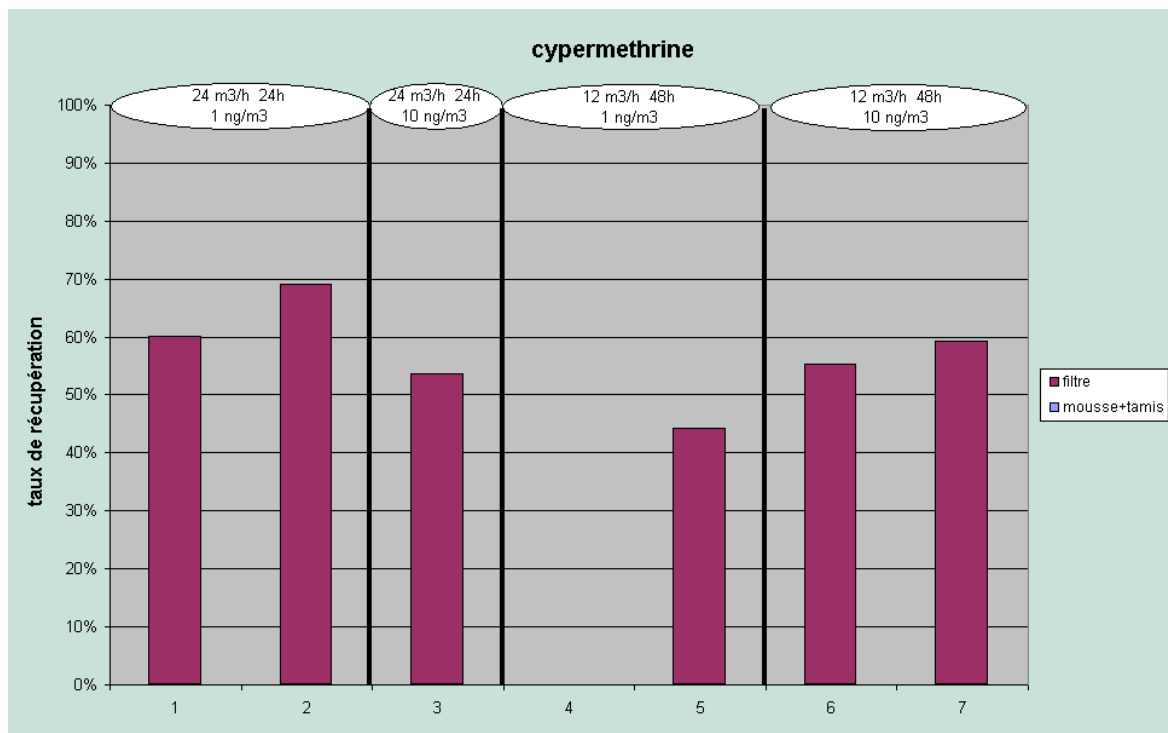
• **Chlorothalonil** : L'ensemble des essais conduit à la conclusion que la méthode de piégeage n'est pas adaptée à cette molécule. Les taux de récupération sont voisins de zéro.



• **Diflufénicaniil** : Ce composé est piégé sous forme particulière. **Les taux de récupération observés sont répétables pour les différents préleveurs et se situent en moyenne au niveau des 60 % requis pour considérer le piégeage « efficace ».**



• **Deltaméthrine** : Ce composé est piégé sous forme particulaire. **Les essais effectués sur préleveur « haut volume » conduisent à des taux de récupération de l'ordre de 70 %.** Pour le préleveur « bas volume », les taux de récupération sont en moyenne de l'ordre de 45 %.



• **Cyperméthrine** : Ce composé est piégé sous forme particulaire. **Les taux de récupération sont supérieurs aux 60 % requis pour valider la capacité de piégeage des supports mis en œuvre dans le cas d'un prélèvement « haut volume ».** Cette limite inférieure n'est pas atteinte dans le cas d'un prélèvement « bas débit ».

## 7.4 BILAN DES ESSAIS SUR RESINES ET TAMIS MOLECULAIRE

Les tableaux ci-dessous résument les conclusions issues de la série d'essais menés sous balayage d'air ambiant pour les deux types de supports solides testés pour les différentes molécules testées.

Les résultats en vert correspondent aux conditions pour lesquelles une bonne efficacité de piégeage a été observée. C'est-à-dire que la molécule présente un taux de récupération compris entre 60 et 120 %. Les résultats en rouge signifient que la méthodologie de prélèvement n'est pas adaptée au prélèvement de ces molécules dans ces conditions. En jaune apparaissent les résultats des prélèvements validés sous conditions de concentration.

Résines XAD4/XAD2			
Molécules	Constante de Henry	Haut volume	Bas volume
Dichlorvos	0.19	oui	oui si C<10ng/m <sup>3</sup>
Trifluraline	16.8	oui	oui
Tébutame	0.015	oui	oui
Simazine	9.5 10 <sup>-5</sup>	oui si C>1 ng/m <sup>3</sup>	oui
Diazinon	1.15 10 <sup>-2</sup>	oui si C>1 ng/m <sup>3</sup>	non
Chlorpyrifos méthyl	0.235	oui	Non
Vinchlozoline	5 10 <sup>-5</sup>	oui si C>1 ng/m <sup>3</sup>	non
Chlorpyrifos éthyl	1.75	oui si C>1 ng/m <sup>3</sup>	oui si C>1 ng/m <sup>3</sup>
Fenpropimorphe	0.16	non	non
Parathion éthyl	1.3 10 <sup>-3</sup>	oui si C>1 ng/m <sup>3</sup>	oui si C>1 ng/m <sup>3</sup>
Pendiméthaline	2.72	oui	Oui
Métazachlore	5.74 10 <sup>-5</sup>	oui	oui
Lindane	0.98	oui	oui
Chlorothalonil	3.4 10 <sup>-2</sup>	non	non
Diflufenicanil	3.3 10 <sup>-2</sup>	oui si C>1 ng/m <sup>3</sup>	oui
Deltamethrine	3.1 10 <sup>-2</sup>	oui	oui si C>1 ng/m <sup>3</sup>
Cypermethrine	2.4 10 <sup>-2</sup>	oui	oui si C>1 ng/m <sup>3</sup>

La méthodologie de prélèvement s'avère bien adaptée à certaines molécules très volatiles. **L'utilisation de résines permet de réels progrès dans la mise en œuvre de la méthode de prélèvements.** En effet on observe 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
- la pendiméthaline
- le dichlorvos
- le tébutame

On constate toutefois que l'utilisation des résines ne permet pas de répondre au piégeage efficace de tous les composés volatils. **On remarquera enfin que le préleveur « bas volume » se révèle moins performant que le « haut volume » dans les conditions d'essais retenues.**

Tamis moléculaire 0.5 nm			
Molécules	Constante de Henry	Haut volume	Bas volume
Dichlorvos	0.19	non	non
Trifluraline	16.8	non	non
Tébutame	0.015	non	oui
Simazine	$9.5 \cdot 10^{-5}$	oui	oui
Diazinon	$1.15 \cdot 10^{-2}$	non	non
Chlorpyrifos méthyl	0.235	non	non
Vinchlozoline	$5 \cdot 10^{-5}$	oui si $C < 10 \text{ ng/m}^3$	non
Chlorpyrifos éthyl	1.75	non	oui si $C > 1 \text{ ng/m}^3$
Fenpropimorphe	0.16	non	non
Parathion éthyl	$1.3 \cdot 10^{-3}$	non	oui si $C > 1 \text{ ng/m}^3$
Pendiméthaline	2.72	non	oui
Métazachlore	$5.74 \cdot 10^{-5}$	oui	oui
Lindane	0.98	non	non
Chlorothalonil	$3.4 \cdot 10^{-2}$	non	non
Diflufenicanil	$3.3 \cdot 10^{-2}$	oui	oui
Deltamethrine	$3.1 \cdot 10^{-2}$	oui	non
Cypermethrine	$2.4 \cdot 10^{-2}$	oui	non

Les résultats des essais dynamiques sur tamis moléculaire ne révèlent assez décevant par rapport aux espoirs fondés sur les résultats des tests statiques. Une large majorité de substances n'est pas retenue sur ce type de support. Celles qui sont piégées le sont également par les résines. Pour autant, il est rappelé que le

support testé (en bille) en dynamique présentait des résultats en statique beaucoup moins convainquant que celui initialement retenu (en batonnets).

Au final, les résines combinées à des mousses PUF conduisent à des résultats satisfaisants qu'il convient d'approfondir. Pour autant, cette méthode est relativement lourde en terme de conditionnement des différentes résines (en supplément du conditionnement des mousses), de mise en place dans les cartouches de piégeage (pesées des résines), et de mise en œuvre, ces dernières étant fortement électrostatiques.

Le tamis moléculaire testé ne présente pas les caractéristiques de piégeage suffisantes pour être retenu pour des essais complémentaires, même s'il apparaissait comme une solution séduisante dans la mesure où il ne nécessite pas de phase de conditionnement préalable au prélèvement, est facilement manipulable (non électrostatique) et bien meilleur marché que les résines.

## **8. CONCLUSION**

Des essais de validation de la méthodologie présentée dans la norme NF X 43058 réalisés ont été réalisés sur une nouvelle liste de substances basée sur une hiérarchisation nationale.

Ils ont permis la mise en évidence dans de nombreux cas d'une différence importante de capacité de piégeage en fonction des conditions d'essais, en particulier le type de préleveur mis en œuvre et la quantité de substance de dopage.

Par ailleurs, la répétition des essais a permis de constater que la répétabilité des résultats, et donc le comportement des substances dans le temps, n'était pas systématiquement satisfaisante et pouvait être médiocre dans certains cas compte-tenu des conditions expérimentales variables (température de l'air, pression atmosphérique, humidité) rencontrées au cours de la réalisation des essais effectués dans un ordre aléatoire. Ce constat traduit, pour certaines, substances, la difficulté de trouver les conditions de mise en œuvre de la méthode de prélèvement conduisant à des résultats de mesurages répondant aux critères de la norme NF X 43 058. De plus, la faible répétabilité des mesures ne permet pas d'envisager la correction des résultats sur la base des rendements d'extraction préalablement déterminés en laboratoire.

**On remarquera que de nombreux 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 utilisant un préleveur « haut volume » s'avère adaptée à quelques composés présentant une volatilité élevée tels que l'Haloxypop éthoxy éthyl, l'Alphaméthrine, la Bétacyfluthrine, ou encore le Quilazofop éthyl. A l'inverse, elle ne s'applique pas au Dicofol dont la volatilité est très faible.**

**Ce constat confirme une nouvelle fois que le seul critère de la constante de Henry ne suffit pas à prédire le comportement d'une substance vis-à-vis des supports de prélèvements.**

**Quant au préleveur « bas volume », il se révèle peu adapté au prélèvement d'une large majorité de substances.**

**Ces éléments sont à intégrer dans la préparation des campagnes de mesures des AASQA et surtout lors de la phase de dépouillement des données**

Les essais visant au développement d'une méthodologie adaptée aux composés volatils ont porté sur un tamis moléculaire et un mélange de résines XAD4/XAD2.

**L'utilisation de résines XAD4/XAD2 en mélange 70/30 permet de réels progrès dans la mise en œuvre de la méthode de prélèvements.** En effet on observe 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**
- **la pendiméthaline**
- **le dichlorvos**
- **le tébutame**

On constate toutefois que l'utilisation des résines ne permet pas de répondre au piégeage efficace de tous les composés volatils. **On remarquera enfin que le préleveur « bas volume » se révèle moins performant que le « haut volume » dans les conditions d'essais retenues.**

On signalera que cette méthode est relativement lourde en terme de conditionnement des différentes résines (en supplément du conditionnement des mousses), de mise en place dans les cartouches de piégeage (pesées des résines), et de mise en œuvre, ces dernières étant fortement électrostatiques.

**Les résultats des essais dynamiques sur un tamis moléculaire se révèlent assez décevants** par rapport aux espoirs fondés sur les résultats des tests statiques. **Une large majorité de substances n'est pas retenue sur ce type de support.** Celles qui sont piégées le sont également par les résines. Pour autant, il est rappelé que le support testé (en bille) en dynamique présentait des résultats en statique beaucoup moins convainquant que celui initialement retenu (en bâtonnets).

**Ce tamis moléculaire ne présente pas les caractéristiques de piégeage suffisantes pour être retenu pour des essais complémentaires.** Toutefois, ce type de support reste une solution séduisante dans la mesure où il ne nécessite pas de phase de conditionnement préalable au prélèvement, il est facilement manipulable (non électrostatique) et bien meilleur marché que les résines. La recherche d'autres tamis moléculaires susceptibles de convenir au piégeage des composés volatils sera poursuivie dans le programme 2008.



# **ANNEXE**



# THEME GENERAL : METROLOGIE DES POLLUANTS NON REGLEMENTES

## Etude n° 19 : Pesticides dans l'air ambiant

*Responsable de l'étude : INERIS*

### Objectif

L'objectif de cette étude est, d'une part de répondre aux attentes des AASQAs en terme de compléments et validations méthodologiques tant au niveau des prélèvements que des analyses, et d'autre part de centraliser les données de mesure des pesticides dans l'air afin d'assurer leur disponibilité.

### Contexte et travaux antérieurs

La problématique de la mesure des pesticides dans l'air ambiant implique depuis plusieurs années un nombre croissant d'AASQAs. Dans le même temps, le LCSQA/INERIS s'est fortement impliqué dans le développement d'une méthodologie de prélèvement de ces composés commune à l'ensemble des AASQAs, et a procédé à des exercices d'intercomparaison analytique visant à valider les compétences des laboratoires sous-traitants potentiels.

Devant l'importance que revêt cette problématique dans certaines régions, il a été décidé d'amener la méthodologie de prélèvement et d'analyse au stade d'une norme, en projet actuellement. Par ailleurs, l'évolution des substances recherchées et des objectifs des études menées par les AASQAs demandent des compléments sur certains aspects méthodologiques qui font partie de l'action de soutien du LCSQA/INERIS.

Ainsi les travaux effectués en 2006 ont consisté en :

- la validation de la méthodologie de prélèvement sur Digitel DA 80 et Partisol 2000 pour une nouvelle liste de molécules recherchées par les AASQAs (une vingtaine de substances). Les analyses ont été confiées au laboratoire IANESCO Chimie.
- la recherche et le développement d'une méthodologie de prélèvement adaptée aux composés très volatils (Cste de Henry élevée). Cette recherche a porté sur des systèmes sandwich composés d'un remplissage de support solide inséré entre 2 mousses PUF. Les supports étudiés sont de type résines XAD2, charbon actif et tamis moléculaire.

- la présentation aux AASQAs du module de transfert des données de mesures des pesticides dans une base de données spécifique. Cette opération de valorisation des données issues des campagnes de mesures menées au sein des AASQA a pour objectif de rassembler les données, à partir d'un formulaire de saisie sous Excel, puis de les rendre disponibles sur le site LCSQA sous différents formats possibles (tableaux, exports dans divers formats, éventuellement cartographies). Les réseaux ont ensuite été contactés afin de transmettre leurs données. Un premier bilan des informations contenues dans cette base doit être effectué fin 2006.
- la valorisation auprès des AASQAs de l'outil de hiérarchisation des pesticides à surveiller dans l'air ambiant.

### **Travaux proposés pour 2007**

- **Validation méthodologique sur de nouvelles substances**

Les essais de dopage dynamiques effectués ces dernières années ont permis de valider la méthodologie de prélèvement sur une quarantaine de substances. Les listes cumulées des AASQAs comprennent plus d'une centaine de composés. Nous proposons de poursuivre ces essais de validation sur Digitel DA80 et Partisol 2000 pour de nouvelles substances afin de permettre l'extension de la communication des données de mesures à ces molécules. Les substances retenues seront limitées à une vingtaine définie en partenariat avec les AASQAs impliquées dans le domaine des mesures de pesticides dans l'air ambiant. Les laboratoires d'analyse travaillant habituellement pour les réseaux seront sollicités pour l'analyse des échantillons issus des essais de validation. Comme en 2006, ces essais consisteront à doper des filtres en quantités connues (2 concentrations de dopage), à procéder à une simulation de prélèvement (dopage dynamique) sur Digitel DA80 et Partisol 2000. Ces essais, réalisés sous air zéro puis sous atmosphère réelle, seront dupliqués (facteur répétabilité). Les résultats seront intégrés dans la future norme "prélèvement".

- **Poursuite du développement d'une méthodologie de prélèvement adaptée aux composés très volatils**

Les essais de mise au point d'une méthodologie de prélèvement adaptée aux composés très volatils (Cste de Henry élevée) seront finalisés avec l'étude de systèmes sandwich avec quelques supports solides reçus tardivement en 2006. Les essais consisteront en des essais de dopage dynamiques sur préleveurs Digitel DA80 ou Partisol 2000 à partir de solutions « cocktail » de composés très volatils.

- **Base de données Pesticides**

La base de données des pesticides nouvellement créée a commencé à être renseignée par quelques AASQAs en 2006. Ce processus de renseignement de la base se poursuivra en 2007 et nécessitera un bilan complémentaire des informations contenues.

Afin de faciliter les échanges, un certain nombre d'améliorations pourront être apportées sur l'ensemble du processus :

- Saisie et de transmission des mesures : Le but sera d'étudier avec les AASQA l'utilisation de l'outil Excel livré en 2006 et de vérifier si de nouveaux besoins nécessitent une nouvelle architecture et/ou des outils différents (nouvel outil de saisie, saisie par Internet, utilisation d'autres solutions, nouveau format de fichier, ...etc).
- Processus de validation et d'intégration des données
- Diffusion des mesures Pesticides : recueil des besoins auprès des différents partenaires (AASQA, MEDD, ADEME, LCSQA), réalisation du module de diffusion des données Pesticides

- **Mise à disposition des AASQA de l'outil de hiérarchisation des Pesticides à surveiller dans l'air**

L'outil SPH'AIR, développé, par ailleurs, par l'INERIS (hors LCSQA), fera l'objet d'informations complémentaires auprès des AASQA pour favoriser son utilisation.

- **Elaboration d'un « indicateur pesticides »**

Suite à une demande des AASQA (CPT du 07 décembre 2006), des travaux seront initiés, en, 2007, en vue de la construction d'une information agrégée à partir des mesures de pesticides dans l'air ambiant. Il s'agirait de construire un (ou des) indicateur qui permettrait de caractériser les différentes situations de pollution atmosphérique aux pesticides selon des critères sanitaires, et de faciliter, ainsi, la communication des résultats auprès du grand public. La réflexion sera menée, en 2007, avec les AASQA les plus impliquées dans la mesure des pesticides, après une analyse de la bibliographie permettant de recenser les différentes approches déjà existantes. Il est prévu, en particulier, de distinguer les différentes utilisations et exploitations des indicateurs obtenus (indicateurs d'exposition, équivalent toxique, etc...).