



INSTITUT NATIONAL DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL ET DES RISQUES

# Mesure des pesticides dans l'atmosphère

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de  
l'Air

*Fabrice MARLIÈRE*

*Unité Qualité de l'air – Direction des Risques Chroniques*

**Loi sur l'Air – Convention 18/99**

DECEMBRE 2000

# Mesure des pesticides dans l'atmosphère

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

Ce document comporte 74 pages (hors couverture et annexes).

	<b>Rédaction</b>	<b>Vérification</b>	<b>Approbation</b>
<b>NOM</b>	Claire DUPUY Fabrice MARLIERE	M. NOMINE	M. RAMEL
<b>Qualité</b>	Stagiaire Ingénieur Qualité de l'Air	Délégué scientifique DRC	Responsable LCSQA
<b>Visa</b>			

## TABLE DES MATIERES

<b>1. LEXIQUE.....</b>	<b>3</b>
<b>2. RESUME - CONCLUSION .....</b>	<b>4</b>
<b>3. INTRODUCTION .....</b>	<b>6</b>
<b>4. LES PESTICIDES : GÉNÉRALITÉS FRANCE ET EUROPE.....</b>	<b>7</b>
4.1 Les produits pesticides en France .....	8
4.2 En Europe.....	14
4.3 Aspect réglementaire.....	16
<b>5. DEVENIR DES PESTICIDES DANS L'ENVIRONNEMENT.....</b>	<b>17</b>
5.1 Les principaux phénomènes.....	18
5.2 Modélisation .....	24
5.3 Evaluation de l'impact sur l'environnement.....	25
5.4 Bonnes pratiques agricoles.....	26
5.5 Toxicologie .....	26
5.6 Ecotoxicologie .....	27
<b>6. PRÉLEVEMENT D'AIR AMBIANT .....</b>	<b>28</b>
6.1 Historique.....	28
6.2 Tendances actuelles.....	29
6.3 Conditionnement des supports avant utilisation .....	49
6.4 Choix de la méthode de prélèvement.....	51
<b>7. RETOMBÉES ATMOSPHERIQUES .....</b>	<b>56</b>
<b>8. PHASE EXPERIMENTALE .....</b>	<b>59</b>
8.1 Généralités analytiques .....	59
8.2 essais en laboratoire .....	62
<b>9. RÉFÉRENCES .....</b>	<b>65</b>

## 1. LEXIQUE

---

Afin d'écarter toute confusion dans la terminologie employée dans ce rapport, il convient de rappeler quelques définitions :

- Suivant la directive européenne 98/8/CE, on entend par produit biocide (connus précédemment sous le nom de pesticides à usage non agricole) les substances actives et les préparations contenant une ou plusieurs substances actives qui sont présentées sous la forme dans laquelle elles sont livrées à l'utilisateur, qui sont destinées à détruire, repousser ou rendre inoffensifs les organismes nuisibles, à en prévenir l'action ou à les combattre de toute autre manière, par une action chimique ou biologique. On parlera donc de biocides pour les usages domestiques ou urbains.

.- Dans le langage courant, le terme « pesticides » est interprété comme « polluants d'origine agricole ». Or, les pesticides, terme générique, constituent un ensemble de substances englobant les différents usages domestiques, urbains ou agricoles. Les pesticides regroupent les différentes catégories de substances actives ou formulations suivantes :

- herbicides,
- insecticides,
- fongicides,
- nématicides (destruction des vers),
- rodenticides (destruction des rongeurs),
- molluscides,
- substances de croissance,
- inhibiteurs de germination,...

D'autres termes peuvent aussi être employés tels que « produit phytopharmaceutique », « produit agropharmaceutique », « substance phytosanitaire », ou « substance antiparasitaire ». La définition de ce type de produit est identique à celle des biocides sauf qu'elle ne précise pas le type d'usage (agricole ou non), il s'agit donc dans l'absolu de pesticides. Sauf que l'emploi de ces termes est associé au milieu des professionnels de l'agriculture. On parlera donc dans la suite du rapport de pesticides à usage agricole pour éviter toute confusion.

## 2. RESUME - CONCLUSION

---

L'objectif du présent programme concernant les pesticides dans l'air ambiant est de rassembler les données bibliographiques existantes et disponibles, et de réaliser une étude prospective des moyens de prélèvements à mettre en œuvre pour une surveillance en réseau.

Ce rapport présente principalement les aspects bibliographiques de l'étude et les aspects expérimentaux importants. Il révèle l'importance du sujet compte tenu des travaux internationaux actuellement engagés qui visent à comprendre les phénomènes physico-chimiques multiples, tous milieux confondus, dont sont l'objet les substances phytosanitaires, et qui régissent leur présence généralisée dans les différents milieux. Il permet de saisir la sensibilité qui « enveloppe » tous travaux touchant à ces substances par la présentation des données économiques qui traduisent le niveau des enjeux en question, particulièrement en France.

Il faut rappeler que la France constitue le plus important marché européen en terme de poids avec 31 % du volume des ventes et en moyenne 4.4 kg/ha (soit environ 100 000 tonne/an), et qu'elle occupe le second rang mondial derrière les Etats-Unis.

Les mécanismes mis en jeu dans les phénomènes de transfert des pesticides dans l'environnement sont identifiés dans la bibliographie, mais ils sont mal caractérisés et quantifiés. On retrouve essentiellement les mécanismes suivants :

- l'entraînement direct des aérosols sur de faibles distances,
- la volatilisation des composés lors de l'épandage,
- les transports atmosphériques,
- les transferts atmosphère/sol par les précipitations,
- les phénomènes de re-volatilisation,
- la dégradation partielle des composés dans l'atmosphère.

On retiendra que de nombreuses études ont porté sur le milieu aquatique et se sont peu à peu orientées vers les eaux pluviales. Des concentrations non négligeables ayant été constatées dans différentes régions de France, l'intérêt se reporte maintenant vers les mesures dans l'air ambiant afin d'expliquer les niveaux des concentrations observées dans les eaux de pluie. Certaines régions dont notamment les régions Ouest, Centre, Nord/Pas-De-Calais,... souscrivent à cette volonté à laquelle une grande proportion des réseaux est associée. Quelques études ont été menées dans l'air ambiant, mais peu d'entre elles visaient à caractériser un niveau d'exposition des populations.

Dans ce contexte, nous proposons de valider une méthodologie de mesure des pesticides dans l'air ambiant qui s'appuie sur les éléments suivants :

- utilisation de préleveurs actuellement en service dans les réseaux (DIGITEL DA80, PARTISOL) demandant peu de modifications, et communs aux mesures des HAP,
- prélèvement de la phase particulaire sur filtre quartz,
- prélèvement de la phase gazeuse sur mousse de polyuréthane,
- conditionnement des filtres par calcination à 500 °C,
- conditionnement des mousses au soxhlet/dichlorométhane (2 fois 24 h),
- extraction des échantillons au soxhlet/dichlorométhane pendant 24 h,
- analyses selon des procédures spécifiques en fonction des familles de matières actives :
  - organochlorés par CG/ECD
  - azotés par CG/NPD
  - phosphorés par HPLC/UV

Le volet expérimental de mise au point tant sur le plan de la méthode de prélèvement que de la technique d'analyse, ainsi que la validation de la méthode globale constituent un travail conséquent qui permettra d'entreprendre dans un second temps des campagnes de mesures sur sites en collaboration avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air.

Les composés mesurés comprendront une base commune pour l'ensemble du territoire à laquelle s'ajouteront quelques composés spécifiques locaux, l'ensemble représentant une vingtaine de substances qui seront sélectionnées dès le début 2001, sur la base du recueil des données nationales effectué cette année, en collaboration avec l'ensemble du partenariat constitué (Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, Ministère de l'Agriculture et de la Pêche, Union Interprofessionnelle pour la Protection des Plantes, Services Régionaux pour la Protection des Végétaux, FREDEC, Conseil Régional N/PDC, et Associations de Surveillance de la Qualité de l'Air).

### 3. INTRODUCTION

---

Les pesticides sont utilisés de façon intensive en agriculture et ont fait l'objet de nombreuses études dans le milieu aquatique. L'intérêt porté à leur présence dans l'environnement s'étend peu à peu à l'air. L'objectif final de la présente étude est la mise en place d'une surveillance ponctuelle en réseaux des produits phytosanitaires dans le milieu atmosphérique. Grâce aux réseaux de surveillance de la qualité de l'air, les produits phytosanitaires pourraient ainsi être surveillés en tant que besoin sur tout le territoire français.

Ainsi, pour mener à bien le projet, une revue bibliographique permettant le choix de techniques de prélèvement et d'analyse, une étude approfondie des produits à étudier, une phase expérimentale d'exploration mettant au point les futures mesures sur sites ont dû être réalisés. La phase expérimentale de mise au point a débuté dans le cadre du programme 2000 et s'achèvera en 2001.

Il s'agit aussi de créer des collaborations solides entre les différents acteurs impliqués dans le projet. Etant donné la particularité du domaine, l'aspect partenariat semble être primordial pour mener à terme cette étude.

.

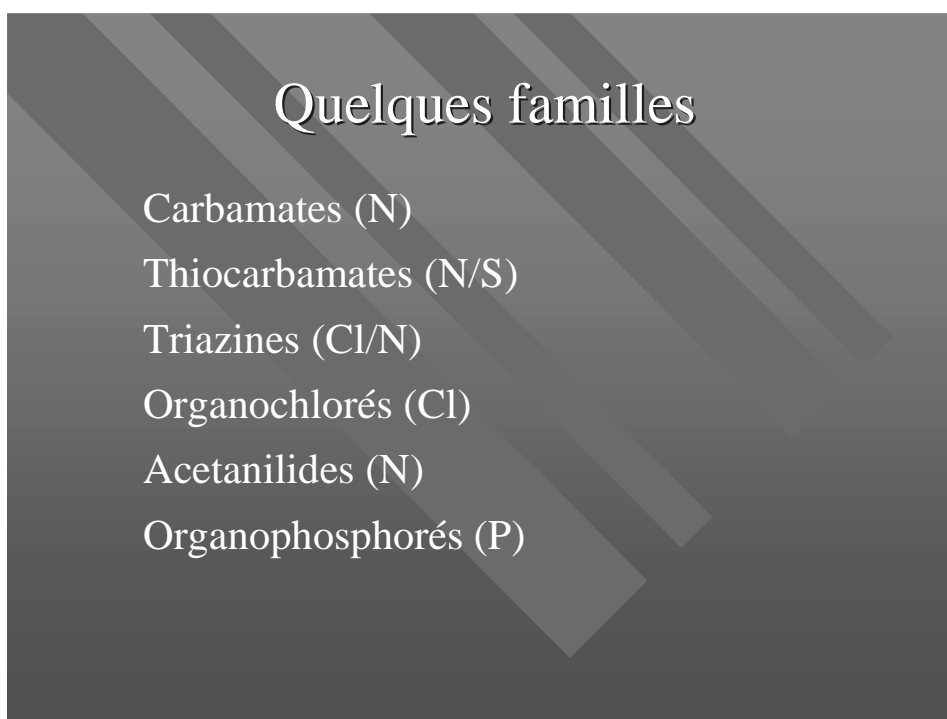
## 4. LES PESTICIDES : GENERALITES FRANCE ET EUROPE

---

Les pesticides constituent un ensemble complexe de molécules aux propriétés physico-chimiques différentes. Ils sont caractérisés par leur stabilité et leur résistance aux processus de dégradation dans l'environnement, ainsi que par leur tendance à s'accumuler dans les chaînes alimentaires (11).

Les substances qui nous intéressent ici sont les pesticides utilisés en agriculture. Sont regroupés sous ce terme les insecticides, les fongicides, les herbicides et divers autres produits dont la matière active vise à détruire les insectes, les mauvaises herbes et les champignons et moisissures pouvant nuire aux cultures.

Les composés phytosanitaires sont utilisés de manière massive et variée dans les systèmes de culture intensifs. Il existe près de cinq cents matières actives entrant dans la composition de spécialités commerciales. Ces dernières sont par conséquent encore plus nombreuses. Les matières actives sont classées en familles dont le tableau suivant donne quelques exemples :

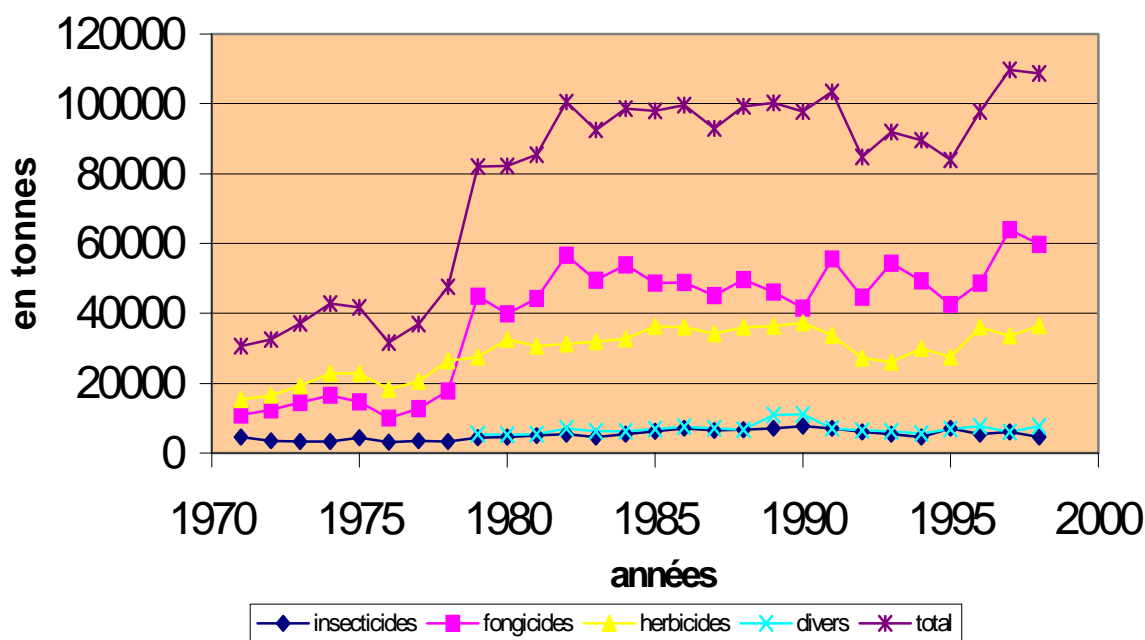


N : composé azoté, Cl : chloré, S : soufré, P : phosphoré.



#### 4.1 LES PRODUITS PESTICIDES EN FRANCE

### Evolution des matières actives dans les substances utilisées en France



(données chiffrées provenant de l'Union des Industries de la Protection de la Plante, UIPP)

En France, les pesticides les plus employés sont les fongicides (depuis la fin des années 70), suivent les herbicides et les insecticides.

N.B. : La catégorie «autres produits» comprend les nématicides (destinés à la destruction des vers), rodenticides (destinés à la destruction des rongeurs), molluscides, les substances de croissance, les inhibiteurs de germination et autres produits divers.

On peut observer une nette hausse de l'utilisation des matières actives en 1979. Cela est dû, en partie, à la prise en compte de divers composés comme les produits cupriques à partir de cette époque. Les produits pesticides sont de plus en plus employés. De 1983 à 1991, leur utilisation est relativement constante, diminue même jusqu'en 1995 puis augmente à partir de 1996. La tendance pour 1998 est à la baisse mais nous ne disposons pas des chiffres de l'année dernière pour confirmer la baisse. Cette diminution est due à l'efficacité des molécules, utilisées en quantités moindres, et à l'apparition de techniques de traitement respectant l'environnement (enrobage des semences).

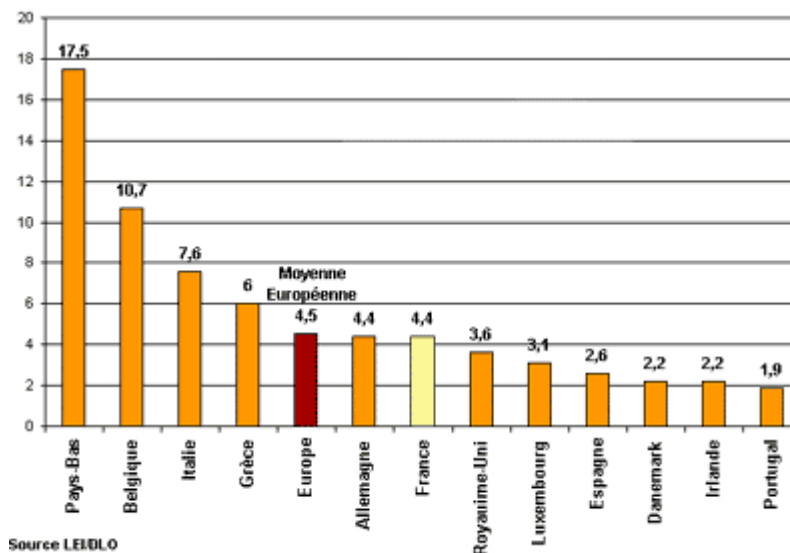
Toutefois, l'aspect général de la courbe d'évolution montre une utilisation croissante des produits phytosanitaires au cours des dernières années.

Les insecticides et les produits divers ont un tonnage de matières actives relativement constant.

La France, avec environ 100 000 T/an, occupe le deuxième rang mondial derrière les Etats-Unis (600 000 T/an), et la première place en Europe pour le volume total de produits phytosanitaires consommés. Cependant ce chiffre est à pondérer, il s'explique par une Surface Agricole Utilisée représentant 55% de la surface du territoire. Ces produits représentent donc un tonnage important mais sont dispersés sur une surface relativement grande.

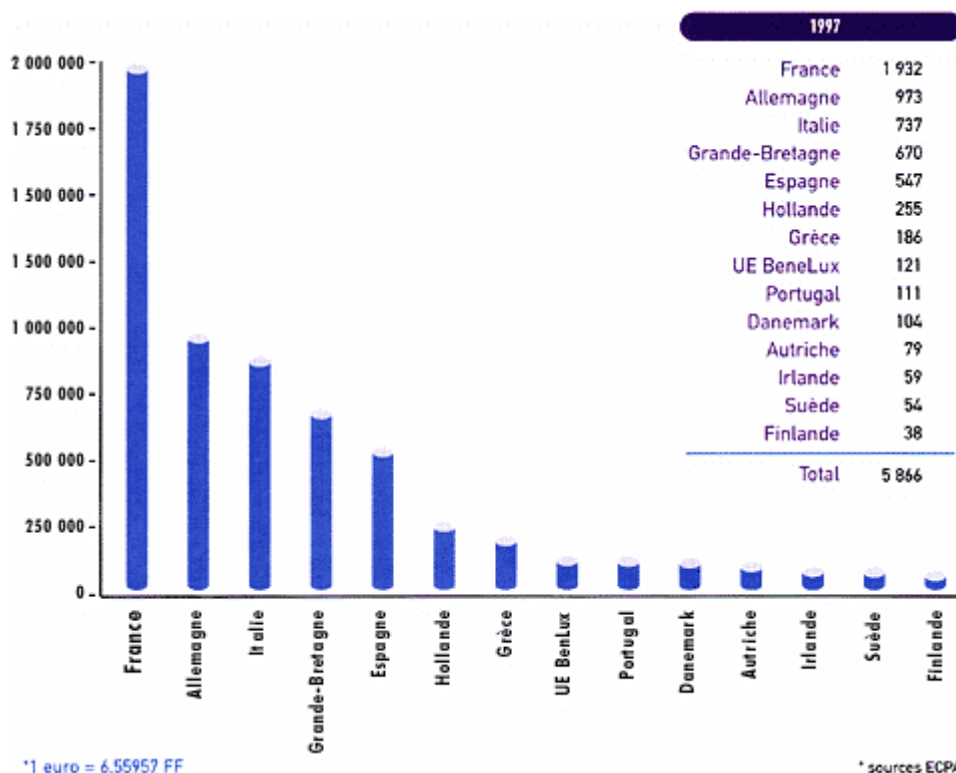
Les pays les plus consommateurs de produits pesticides pour l'agriculture sont les Pays-bas (17.5 kg/ha), la Belgique (10.7 kg/ha), suivis par l'Italie (7.6 kg/ha), la Grèce (6 kg/ha). Viennent ensuite l'Allemagne et la France avec 4.4 kg/ha, dont la consommation de matières actives est inférieure à la moyenne européenne.

*Consommation de matières actives dans les pays de l'Union Européenne (en kg/ha)  
(chiffres UIPP 1997).*

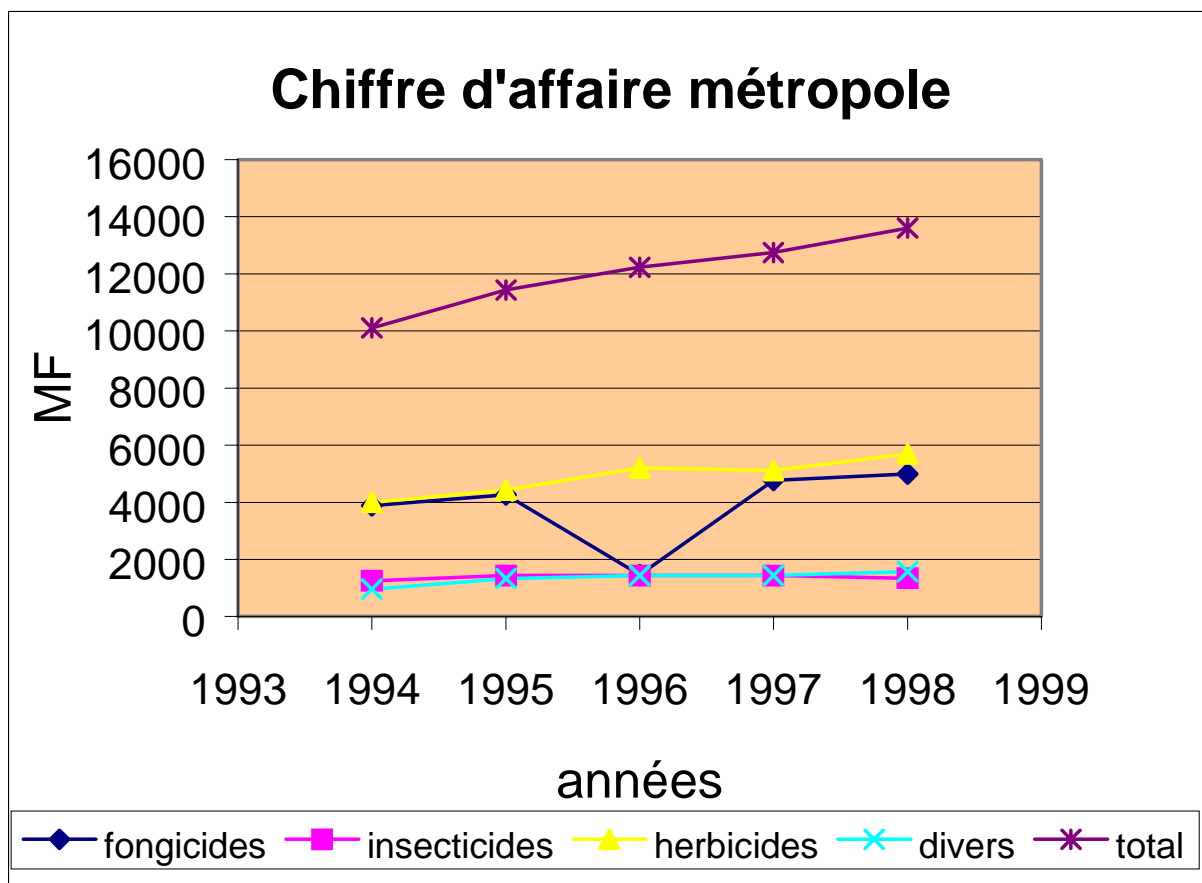


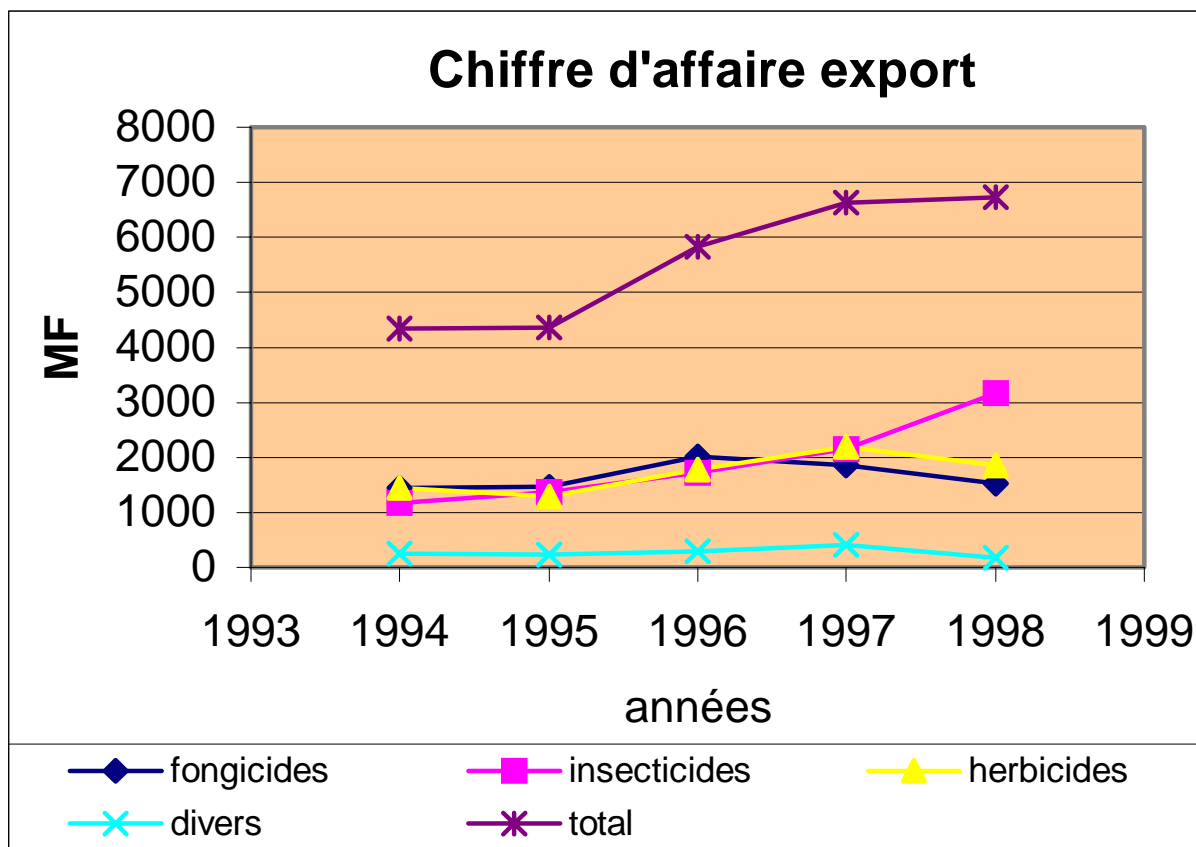
D'autre part, la France vend sur son territoire (hors exportation) 2 millions d'Euros soit environ 13 millions de francs de produits pesticides agricoles. Elle dépasse ainsi largement tous ses voisins Européens et représente le plus gros marché européen.

*Les marchés phytosanitaires en Europe en 1997 (en millions d'euros)*



Suivent le détail des données chiffrées pour la France et leur évolution au cours des années depuis 1994 (données UIPP).

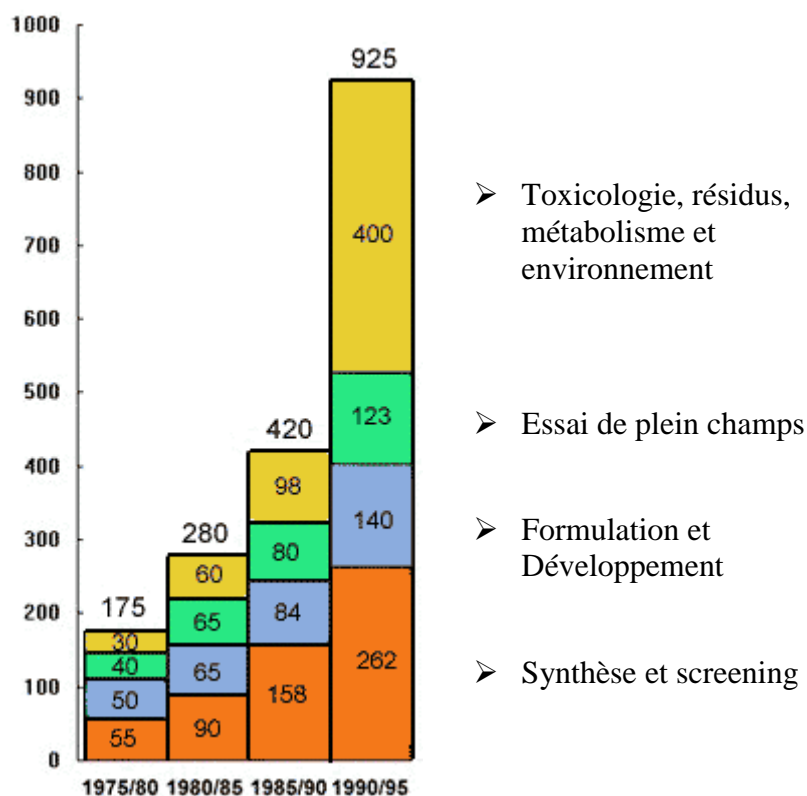




La France, par rapport aux autres pays Européens, consomme peu de matières actives sur son sol et le marché phytosanitaire français est important.

Il est à noter que le coût de développement d'un produit phytosanitaire en France (1997) est 5 fois plus important que dans les années 1975-80. Sont réalisés la synthèse, la formulation et le développement du produit, des essais de plein champ ainsi qu'une importante étude toxicologique, résiduelle et environnementale. Le schéma suivant illustre l'évolution du coût de mise au point d'un produit.

Coût de développement d'un produit phytosanitaire (en MF).



Le diagramme précédent fait ressortir que la moitié du coût de développement d'un produit est destiné à une étude environnementale obligatoire et nécessaire à l'obtention de l'autorisation de mise sur le marché du produit. Des procédures d'homologation de plus en plus sévères sont en effet obligatoires pour que les produits soient autorisés (cf aspects réglementaires).

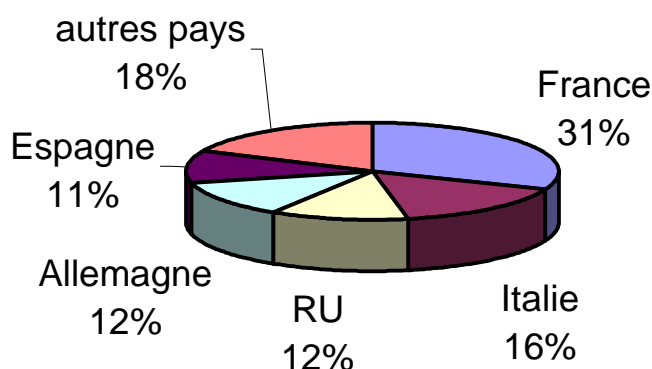
## 4.2 EN EUROPE

Au plan Européen, les quantités de pesticides vendus ont diminué depuis 1990 malgré une hausse en 1996 certainement due à la Politique Agricole Commune. Cette dernière a eu pour conséquences la diminution des surfaces cultivées et des prix de vente des produits des cultures, les agriculteurs ont réagi en intensifiant la lutte antiparasitaire et ainsi combler le manque à gagner en produisant plus.

Les produits changent et on trouve sur le marché des pesticides moins dosés en substances actives mais très puissants. L'évolution se fait sentir partout en Europe à différents niveaux. Des pays comme l'Autriche, le Danemark, la Finlande ou la Suède utilisent de moins en moins de produits phytosanitaires. (service de statistiques communautaires Eurostat)

La France est le plus important marché européen en terme de poids avec 31% (chiffre Eurostat 1996) du marché total européen, suivent l'Italie avec 16%, le Royaume-Uni et l'Allemagne avec 12%, enfin l'Espagne avec 11%.

*La répartition du volume des ventes en Europe.*



Mais comme cela a été vu précédemment, il faut ramener ces résultats à la surface agricole utilisée et traitée pour avoir une vision juste de l'utilisation des produits phytosanitaires sur les sols européens.

La France utilise en moindre proportion les produits insecticides par rapport au reste de l'Europe. Toutefois les fongicides et herbicides restent les pesticides utilisés majoritairement dans tous les pays. Voir le tableau ci-après.

Proportion de l'utilisation des grandes familles de pesticides (1996).

	France (source UIPP)	Communauté européenne (source Eurostat)
Fongicides	50 %	41 %
Herbicides	37 %	39 %
Insecticides	6 %	12 %
Autres produits	8 %	8 %

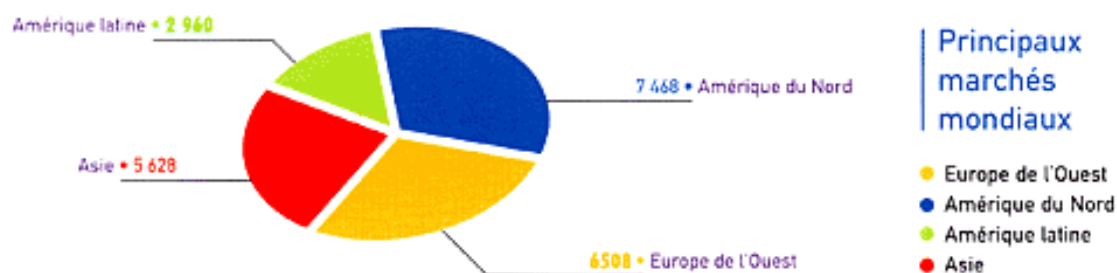
Au niveau mondial, le marché européen (Europe de l'Ouest uniquement) des produits phytosanitaires (pour l'année 1996) se trouve juste derrière le marché Nord américain, suivent l'Asie et l'Amérique Latine. Le schéma suivant donne les chiffres exacts et la répartition selon les grandes familles de produits.

Les principaux marchés mondiaux (en millions d'Euros).

1996	Fongicides	Insecticides	Herbicides	Divers	Total
Europe de l'Ouest	2 008	1 136	2 884	480	6 508
Amérique du Nord	544	1 632	5 020	272	7 468
Amérique latine	416	804	1 628	112	2 960
Asie	1 480	2 212	1 792	144	5 628
<b>Total</b>	<b>4 448</b>	<b>5 784</b>	<b>11 324</b>	<b>1 008</b>	<b>22 564</b>

1 euro = 6.55957 FF

Sources ECPA





### 4.3 ASPECT REGLEMENTAIRE

La législation concernant les produits phytosanitaires à usage agricole est relativement limitée. Toutefois la loi du 2 novembre 1943 validée par l'ordonnance du 13 avril 1945 et modifiée par la loi n° 72-1139 du 22 décembre 1972 gère le contrôle des produits antiparasitaires. Ces produits ne peuvent pas être mis sur le marché sans homologation (de la découverte de la molécule à la mise sur le marché, une dizaine d'années sont souvent nécessaires).

Au niveau européen, cette homologation est régie par la directive européenne n°91/414/CEE du 15 Juillet 1991 entrée en vigueur le 23 juillet 1993. Elle vise à garantir l'innocuité du produit vis-à-vis de l'utilisateur, du consommateur et de l'environnement ainsi que son efficacité et sa sélectivité vis-à-vis de la culture concernée. Les matières actives autorisées sont inscrites sur une liste positive communautaire en annexe de la directive. Pour pouvoir être inclus à la liste, la procédure est longue et rigoureuse : des dossiers toxicologique, écotoxicologique et biologique visant respectivement à préciser les effets pour l'homme, l'environnement (eau, air, sol) et à évaluer l'efficacité et la sélectivité du produit doivent être présentés.

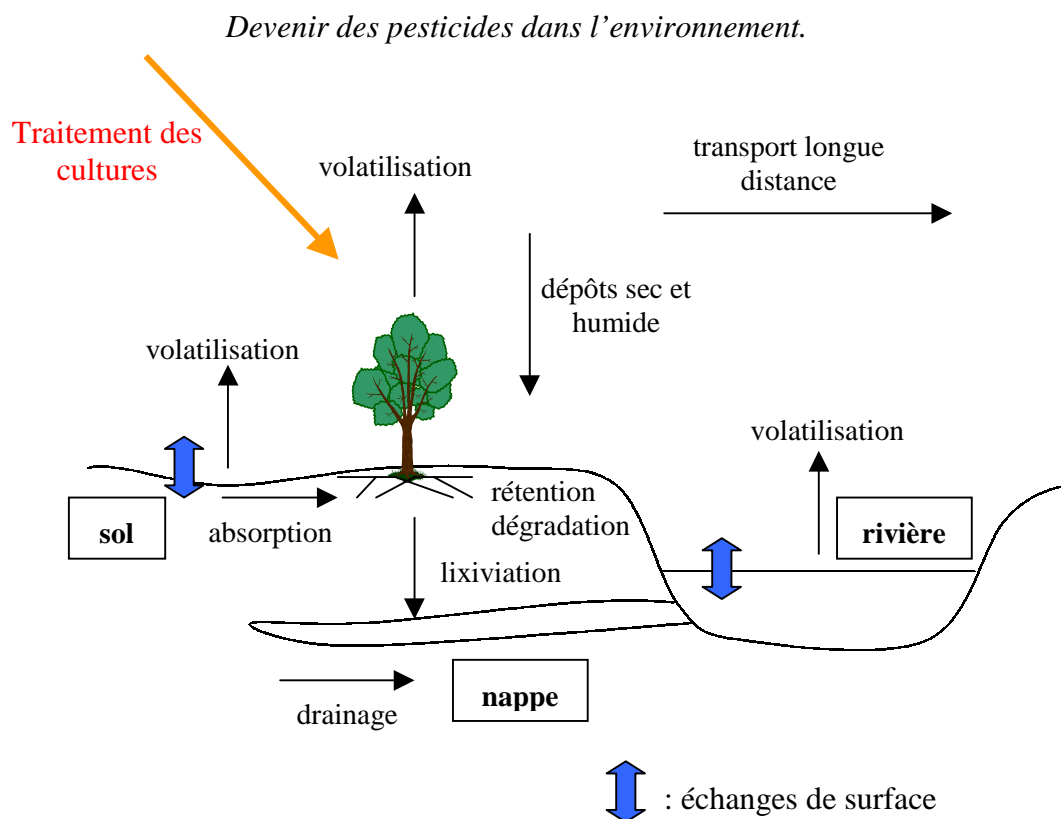
Lorsqu'un produit est autorisé dans un autre pays de la communauté, une autorisation de mise sur le marché (AMM) est délivrée en France sans test supplémentaire dans la mesure où la substance est inscrite sur la liste positive européenne. Par ailleurs, une autorisation provisoire de mise sur le marché français est accordée sans que la matière active ne soit inscrite sur la liste communautaire si les conditions d'efficacité et d'innocuité sont remplies. Une autorisation de distribution pour expérimentation peut être délivrée par le ministère de l'agriculture pour les produits n'ayant pas encore obtenu d'AMM.

Pour les spécialités, c'est à dire les formulations avec appellations commerciales, une autorisation par pays est nécessaire. Pour qu'une spécialité puisse être commercialisée dans un autre pays, une demande doit être déposée dans le pays en question. Cependant, selon le principe de reconnaissance mutuelle, lorsqu'une spécialité est autorisée dans un pays, elle l'est dans l'autre dès lors que la demande comprend la preuve que les conditions agronomiques sont comparables.

Par contre, il n'existe aucun texte précisant une valeur seuil de concentration dans l'air à ne pas dépasser. En effet, peu d'études ont été réalisées jusqu'à maintenant permettant d'appréhender les concentrations des divers produits auxquels les populations sont exposées et les conséquences sanitaires qui en résultent. Aucune valeur pouvant servir de référence ne peut donc être arrêtée. Les seules valeurs disponibles (valeur limites et valeurs moyennes) sont éditées par l'INRS, et concernent l'exposition professionnelle à certaines substances dans l'atmosphère des lieux de travail.

## 5. DEVENIR DES PESTICIDES DANS L'ENVIRONNEMENT

Les pesticides peuvent être appliqués de plusieurs façons. Il s'agit le plus souvent d'une pulvérisation de liquide sur les plantes et le sol mais certains agriculteurs les incorporent directement au sol ou les déposent sous forme de granulés. D'après l'INRA, les matières actives peuvent se retrouver dès le début en dehors de la zone à traiter à cause des conditions météorologiques (vent, pluie, température, humidité), de la technique utilisée (pertes lors du traitement, selon l'INRA, 50% des produits épandus par avion sont perdus). Les matières actives atteignent donc les plantes, le sol, l'atmosphère puis sont dégradées. Le type de dégradation, son importance et sa durée dépendent de la matière active. Ces dernières peuvent se volatiliser, ruisseler ou être lessivées et ainsi atteindre les eaux de surface ou souterraines, elles peuvent aussi être absorbés par des plantes et des organismes du sol. Les pertes par volatilisation sont parfois importantes notamment après le traitement (jusqu'à 90 % de pertes), selon les scientifiques de l'INRA. Les pertes par ruissellement sont de l'ordre de 2 % en moyenne tandis que celles dues au lessivage sont plus faibles. Le schéma suivant illustre le devenir des produits phytosanitaires dans l'environnement.



## 5.1 LES PRINCIPAUX PHENOMENES

Ont été identifiés comme des processus importants (INRA, courriers de l'environnement d'Août 1997) :

- la dégradation par des micro-organismes du sol et la dégradation chimique (réactions chimiques, l'hydrolyse par exemple). Ces processus sont plus importants à haute température et dans un sol humide. Les produits de dégradation (métabolites) peuvent aussi avoir des effets polluants pour l'environnement. Pour exemple, le phénamiphos (nématocide organophosphoré utilisé pour le traitement d'une grande variété de cultures, légumes et fruits en particulier) se dégrade en sulphyde et sulphone qui ont le même pouvoir pesticide que le phénamiphos. La demi-vie (\*) dans le sol de la molécule mère (10 jours) est plus petite que celle de ses produits dérivés (70 jours). Ces derniers sont donc plus persistants et polluants d'autant plus qu'ils sont aussi plus mobiles que la molécule mère.  
(\*): La demi-vie ou DT50 est le nombre de jours nécessaires pour que 50 % du produit phytosanitaire disparaisse ou se dégrade. Cette valeur rend compte de la cinétique de dégradation dans le sol.
- la rétention par des composants organiques et minéraux. Ce phénomène réduit la mobilité du produit phytosanitaire dans le sol : plus le produit est retenu par les composants organiques et minéraux, moins il sera mobile et restera dans le sol. Le coefficient de partage carbone organique-eau, Koc (en cm<sup>3</sup>/g), rend compte de la mobilité du pesticide dans le sol.

$$K_{oc} = K / (\%OC)$$

où K est la constante de sorption, elle représente la quantité de produit adsorbé en équilibre avec une solution aqueuse de concentration unité. La rétention d'une substance dans le sol dépend des propriétés de la substance et de la composition du sol (généralement du contenu en matière organique). K est le rapport des concentrations de produit dans le sol, en µg/g de sol et dans l'eau, en µg/cm<sup>3</sup> de solution. L'unité de K (et de Koc par conséquent) est le cm<sup>3</sup>/g.

Koc est donc une forme de la constante de sorption rapportée au carbone organique du sol. C'est une grandeur relativement indépendante du sol et qui permet de comparer les produits entre eux. C'est en effet une bonne estimation de la mobilité moyenne quand la sorption s'effectue sur la matière organique du sol. Dans le cas où la constante de sorption de la substance n'est pas corrélée à la matière organique du sol, le Koc n'est plus représentatif de la mobilité, c'est le cas pour les produits phytosanitaires de nature ionique qui ont une forte affinité pour les colloïdes minéraux du sol (argiles, oxydes de fer, oxydes de manganèse,...).

- l'absorption par les racines et les feuilles des plantes.

Ce phénomène est probablement la principale voie conduisant à l'accumulation des produits phytosanitaires le long des chaînes trophiques (i.e. : nutrition des tissus). Et donc la voie majeure par laquelle l'homme et les animaux sont mis en contact avec les composés. L'absorption foliaire des substances volatilisées du sol contribue plus à l'accumulation de résidus dans les plantes que l'absorption par les racines (98).

- des effets de dilution par les mouvements de l'eau.

Le ruissellement conduit à la pollution des eaux de surface et la lixiviation (entraînement par les eaux de drainage) entraîne, elle, la pollution des eaux souterraines. Toutefois les deux phénomènes sont étroitement dépendants l'un de l'autre. Le ruissellement est le mouvement de l'eau (contenant des matières actives dissoutes et en suspension ainsi que les matières adsorbées sur des sédiments) à la surface du sol. Les substances sujettes à ce phénomène sont celles qui restent à la surface du sol, qui sont absorbées et qui résistent à la dégradation et à la volatilisation. Les matières actives ayant tendance à être lessivées sont les substances solubles.

De nombreuses études ont été menées sur l'eau et le sol (on se soucie de la qualité de l'eau, on mesure son contenu en produit phytosanitaire (99), des listes de produits à surveiller en priorité sont donc établies par les experts du comité de liaison eau-produits antiparasitaires, une valeur limite de 0.1 µg/l à ne pas dépasser en milieu naturel a été fixé au niveau européen) mais ce n'est que depuis les années 60 que des travaux sur l'air et les phénomènes dans l'atmosphère sont lancés (INRA, les courriers de l'environnement).

- la volatilisation et la photo décomposition.

Ces phénomènes sont parmi les plus importants dans le transfert des substances phytosanitaires dans l'atmosphère et sont à l'origine de nombreuses études.

Les premières données bibliographiques datent des années 60 et montrent la présence de produits phytosanitaires à l'état de traces dans l'atmosphère et les eaux de pluie. En 1966 par exemple débute au Canada (Grover et al., (55)) une étude du 2,4-D dans l'air (l'acide 2,4-dichlorophenoxyacétique ou 2,4-D est un herbicide des céréales). L'air est prélevé à l'aide de tubes puis à partir de 1971 avec des préleveurs grands volumes. C'est aux Etats-Unis et dans la région des grands lacs qu'un grand nombre d'études a commencé, notamment pour les produits organochlorés. En 1977 (25), aux Etats-Unis dans l'état de Caroline du Nord, quelques organochlorés et phosphatés ont été étudiés dans l'atmosphère par Lewis et al. (prélèvement de grands volumes d'air). De même à la fin des années 70 (51), les organochlorés comme le lindane, le chlordane ou l'endosulfan ont été étudiés en Caroline du sud par Bidleman et al. La région des grands lacs fait l'objet de nombreuses études sur l'air et l'eau de pluie (Eisenreich, (94) ou Hites et al. au début des années 80 (47)).

Les travaux sur le sujet en Europe sont plus récents et concernent organochlorés et triazines. Des travaux ont été lancés il y a quelques années en France (Paris et région parisienne, Alsace et Ouest de la France) et sont encore en cours aujourd'hui.

A Paris, le lindane a été étudié par Chevreuil et al. de 1986 à 1991 (atmosphère, dépôts totaux et humides) puis en 1991, à Paris et en Seine et Marne, les triazines sont recherchés dans l'air et les dépôts.

En Alsace, des prélèvements de grands volumes d'air ont été effectués (1993-94) par Wortham et al. pour l'analyse des produits essentiellement organochlorés. La même équipe a travaillé sur les phénomènes de volatilisation et sa modélisation ainsi que sur l'eau de pluie, le brouillard,...(tout milieu atmosphérique).

La FREDEC (fédération régionale de défense contre les ennemis des cultures de la région centre) a porté dans un premier temps ses efforts sur l'étude des herbicides (triazines, organochlorés entre autres) dans l'eau de pluie et a en projet l'étude dans le milieu atmosphérique des produits phytosanitaires.

Le Conseil régional Nord-Pas-de-Calais, en collaboration avec l'Institut Pasteur de Lille, a récemment publié un rapport d'étude de grande envergure concernant les pesticides dans les eaux de pluies. Pendant un an, quatre-vingt molécules ont été recherchées dans les prélèvements effectués quotidiennement sur quatre sites de la région

Les pesticides dans l'atmosphère se retrouvent sous deux formes essentielles pour un même composé : une phase gazeuse et une phase aérosol ou particulaire. On les retrouve dans l'air, la pluie et les brouillards. Leur devenir dans l'environnement est très influencé par cette distribution vapeur/particule.

Les composés sous forme de particules sont emportés par le vent, se déposent ou sont déposés par la pluie sur le sol et à la surface des océans. La déposition «sèche» des particules dépend des propriétés des particules (taille, densité, propriétés de surface comme la rugosité, de l'humidité, de la météorologie), on remarque aux basses températures une diminution des vitesses de déposition des petites particules (12). Episodiquement, les polluants organiques volatils sont déposés par les précipitations—aussi bien en tant que vapeurs qui se dissolvent dans l'eau de pluie qu'en tant que particules de l'atmosphère (12). Ces phénomènes sont entièrement dépendants des conditions météorologiques et des propriétés des particules (2). Généralement, chaque pesticide sous forme de particules est adsorbé par des particules suivant certaines affinités de taille. On remarque l'effet de la température sur la partition vapeur-particule : il y a plus de particules aux faibles températures. Et celles-ci sont plus petites en hiver (12).

Les composés plutôt gazeux restent plus longtemps dans l'atmosphère, cela dépend bien sûr du composé et de sa durée de vie. Ils peuvent toutefois être déposés au niveau du sol ou être dégradés par réaction chimique (oxydation par l'ozone et les composés hydroxyles) ou photochimique.

Les matières actives ayant une constante de Henry,  $H$  (\*), faible semblent être plus sujettes à une déposition par la pluie et être moins volatiles tandis que les composés dont  $H$  est plus élevée, plus volatils, ont tendance à rester dans l'air plus longtemps (2).

(\*) : La constante de Henry est calculée à partir de la solubilité dans l'eau (en mol/m<sup>3</sup>) et de la pression de vapeur (en Pa) à la même température.

$$H = \text{pression de vapeur} / \text{fraction molaire dans l'eau}$$

Une vérification de l'unité, calculée à partir de l'équation aux dimensions, est tout de même conseillée pour éviter toute confusion avec des valeurs provenant de différentes sources (beaucoup de bases de données contiennent des valeurs obtenues à partir d'une pression de vapeur exprimée dans des unités variées).

La loi de Henry relie donc la solubilité et la pression de vapeur saturante dans des conditions où la concentration du produit en solution est faible. La constante de Henry représente le rapport, à l'équilibre, entre la fraction molaire du produit dans l'air et sa fraction molaire dans l'eau. Il s'agit donc d'un coefficient de partage air-eau.  $H$  permet d'évaluer la tendance d'un produit à se volatiliser, c'est-à-dire passer de l'état dissous dans l'eau à l'état gazeux. Plus la valeur de  $H$  est élevée, plus le produit aura tendance à se volatiliser.

La constante de Henry est un indicateur de la volatilisation plus adapté que la seule pression de vapeur parce qu'il s'agit d'un coefficient de partage. Même si des classes de volatilité ont été établies à partir de la pression de vapeur, la constante de Henry est plus représentative du phénomène de volatilisation. Ceci est particulièrement vérifié pour la volatilisation à parti du milieu aquatique et même du sol dans lequel les mécanismes de rétention et les barrières de diffusion constituent souvent le facteur limitant du transfert vers le milieu atmosphérique. Une faible pression de vapeur ne signifie pas nécessairement une faible volatilisation : le DDT (dichlorodiphényltrichloroethane, insecticide chloré) a par exemple une pression de vapeur faible mais également une faible solubilité et sa volatilisation ne peut être négligée.

Des composés pour lesquels cette valeur est inférieure à  $10^{-5}$  sont peu susceptibles de se volatiliser.

Les mers et océans jouent un rôle important dans le devenir des pesticides (20), ces derniers s'y déposent à cause des précipitations (plus fréquentes au-dessus des océans), se volatilisent et atteignent le milieu atmosphérique.

La répartition du toxique entre la phase gazeuse et les aérosols solides conditionne l'importance relative des dépôts secs et des dépôts humides. Pour la plupart des pesticides, les dépôts secs sont considérés comme négligeables par de nombreux auteurs, qui ne trouvent pas de différence significative entre les concentrations dans la pluie et les dépôts totaux qui intègrent les épisodes secs et humides. La diffusion

atmosphérique sera d'autant plus importante pour les produits résistant aux UV et présents principalement dans la phase vapeur. Elle se fait ainsi à plusieurs échelles : locale, régionale ou continentale.

---

Il apparaît clair que les matières actives peuvent se retrouver loin du lieu où elles ont été émises et même après des années d'interdiction d'utilisation de certains produits, des traces de résidus sont retrouvées. Pour exemple certains organochlorés comme le lindane non utilisés sont toujours émis du sol puis transportés. Des campagnes ont été menées sur le sujet pour étudier le transport atmosphérique de ces matières (20, 27 bis, 31, 32, 34, 36, 38).

En Suède en 1985 (31), les résultats des prélèvements d'air et de retombées atmosphériques de Larsson et al. montrent qu'un phénomène de transport longue distance existe pour le DDT. Ils recherchent les sources d'émission du produit phytosanitaire et en retrouvent loin des lieux d'émission. Ils remarquent aussi une diminution des concentrations du sud au nord tant dans l'air que dans les retombées.

Ballschmiter et al. (36) a quant à lui étudié les échanges interhémisphériques par des mesures de concentration dans l'air et à l'aide de bases de données de concentrations existantes dans le monde. La principale barrière aux échanges semble se situer dans la région tropicale 20° N – 20° S. En effet le phénomène de lessivage semble y être important. Cela n'empêche pas les produits phytosanitaires de se retrouver très loin. Les échanges interhémisphériques auraient principalement lieu dans les océans.

Le rôle joué par les océans dans le transport longue distance des pesticides a été étudié en 1993 par Iwata et al.(20). Les concentrations de HCH, DDT et chlordanes ont été mesurées dans l'air au-dessus des océans et dans les eaux de surface pour évaluer le rôle des océans dans le transport longue distance des phytosanitaires. Les concentrations dans l'air sont plus élevées dans l'hémisphère Nord (Asie tropicale par exemple), dans les eaux de surface, cela dépend des produits (HCH retrouvé dans le Pacifique Nord et DDT dans les océans et mers d'Asie tropicale). Les molécules ayant une constante de Henry faible (HCH, DDT) sont moins transportables par l'atmosphère et sont sorbés par l'eau.

Knap et al. en 1985 (38) ont aussi étudié le transport et les mécanismes de dépôt. Ils ont effectué des mesures en altitude (avion) au-dessus de l'Atlantique Nord. Ils y ont retrouvé des traces de produits phytosanitaires en concentration inférieure à celles relevées sur le continent américain.

Pacyna et Oehme se sont aussi intéressés à la question puisqu'ils ont étudié le transport longue distance de quelques composés (HCB, chlordanes, DDT, HCH) vers le nord de la Norvège. Plusieurs campagnes de mesures de 1982 à 1984 ont permis de discuter sur les sources des produits retrouvés. Lors des périodes de concentrations élevées, la trajectoire des masses d'air est calculée et utilisée avec les données d'émission et leurs sources d'émission éventuelles pour trouver les origines des composés.

En ce qui concerne la modélisation du transport, un modèle de prédiction de concentration en phytosanitaire dans l'atmosphère a été développé par Watanabe (34).

---

Les matières actives se retrouvent dans l'air pendant le traitement (dérive), puis lorsque les matières actives se volatilisent des plantes, du sol et de l'eau (volatilisation de post-application).

La dérive est le transfert de pesticides vers l'atmosphère par entraînement par le vent lors du traitement. Ces pertes sont estimées de 1 à 30 % des quantités de produits appliqués. Ce phénomène est influencé par le mode de traitement. En effet, la dispersion des pesticides dans l'atmosphère est liée à la taille des gouttelettes pulvérisées. Les applications de grands volumes ou pulvérisateurs dispersent des gouttes de produit assez grosses pour atteindre la cible (20 à 200 µm). Par contre, les gouttelettes dispersées par les atomiseurs sont petites, elles peuvent en s'évaporant devenir trop petites et légères pour se déposer. Ces aérosols peuvent alors se fixer sur des particules en suspension dans l'air, passer sous forme gazeuse ou rester en phase liquide. Ainsi, le produit reste dans l'atmosphère. Toutefois, des adjuvants sont ajoutés aux matières actives, cela a pour effet d'augmenter la densité de la solution et de limiter la dérive. D'autre part, depuis quelques années, certains agriculteurs ont recours aux traitements aériens (hélicoptères par exemple). Les pertes par dérive peuvent atteindre 50% des produits appliqués. Lors de l'utilisation de rampes sur un tracteur, les pertes sont moins importantes (10 à 30%). Les appareils de traitement sont souvent mal réglés, ce qui n'améliore pas le phénomène. La situation géographique du champ, sa nature, le climat sont d'autres facteurs influençant le phénomène de dérive.

La volatilisation de post-application a fait l'objet d'études expérimentales et de simulations. Les critères influant sont les propriétés physico-chimiques du pesticide (solubilité dans l'eau, constante de Henry, coefficient de partage dans le sol), les conditions pédologiques (teneur en eau du sol, en matière organique, en argile, température), les conditions météorologiques (vent, humidité, température, pluviométrie, stabilité atmosphérique, les pratiques culturales (labour, dose d'application, niveau d'incorporation) et les types de cultures. Les pertes peuvent atteindre jusqu'à 90% de la dose appliquée pour les composés les plus sensibles à ce processus.

La volatilisation a été étudiée en laboratoire par Cherif (82) en France (1997). Il s'agissait d'étudier le phénomène de volatilisation du sol des composés lindane, trifluraline, isoproturon et atrazine dans de petites chambres dans lesquelles la température, le contenu en eau du sol, la vitesse d'écoulement du flux d'air au-dessus de la surface du sol sont fixés. Les produits sont injectés dans le sol, et leur



concentration dans l'air et dans le sol sont mesurées par la suite, permettant ainsi d'évaluer la volatilisation de chaque phytosanitaire. Des systèmes plus évolués comme les micro-agro-écosystèmes se sont développés (Nash en 1977 par exemple (100)). Ce sont des chambres où sont recréées les conditions météorologiques extérieures (vent, température, rayonnement solaire, humidité relative) et dans lesquelles la plante peut éventuellement être insérée.

Ces systèmes ont été adaptés par Wienhold et al. en 1994 (101) afin de réaliser le même type d'étude sur champ. Ce sont des chambres dynamiques posées directement sur le sol, un écoulement d'air est imposé, le pesticide est piégé en entrée et en sortie. Ainsi on mesure un flux de volatilisation. Certains scientifiques ont cherché à analyser la volatilisation du sol, des plantes en utilisant un tunnel de ventilation et d'évaluer l'effet de la vitesse du vent, de la dose appliquée et de la surface d'application sur la volatilisation. D'autres méthodes permettent d'estimer le flux d'émissions de composés gazeux à l'échelle de la parcelle en évitant de perturber le système étudié. Les méthodes les plus adaptées sont les méthodes aérodynamiques basées sur des méthodes de gradient et REA (Relaxed Eddy Accumulation). Plus récemment développée (par Businger en 1990 (102)), cette dernière est basée sur une différence de concentration entre les parcelles d'air ascendantes et descendantes.

## 5.2 MODELISATION

La modélisation de tous les processus vus précédemment est un vaste sujet de recherche et beaucoup de travaux sont lancés pour essayer de mieux comprendre et prévoir le comportement des produits phytosanitaires dans l'environnement.

Des modèles de prédiction de concentration de pesticides dans l'air sont mis au point. Certains modèles à échelles locales (quelques km), dont celui de Watanabe, permettent de prévoir les concentrations en dehors des zones de traitement grâce aux mesures faites en différents points. Ce modèle est basé sur la même technique que les modèles de diffusion utilisés pour la pollution de l'air. Les résultats des prédictions se trouvent être en accord avec la réalité. D'autres modèles existent pour d'autres environnements mais rien n'avait été fait pour une étude dans l'air (34). Ces modèles ne prennent pas en compte la totalité des phénomènes entrant en jeu (INRA, courriers de l'environnement). Le transport et les retombées de quelques produits pesticides en Europe ont été simulés par une équipe de scientifiques Néerlandais sur la base des inventaires d'émissions de 1990 mais les quantités obtenues par l'utilisation de ce modèle sont supérieures aux valeurs réelles.

D'autres phénomènes sont modélisés comme par exemple la volatilisation du sol. Des protocoles permettent de modéliser la volatilisation des produits pesticides. Une étude a été menée en France sur la volatilisation du lindane dans un type de sol particulier : le loess. L'influence de l'humidité du sol sur la volatilisation a d'abord été étudiée. Il apparaît que la volatilisation est plus importante pour le lindane sur un sol humide (82).

Un autre modèle présente la volatilisation et la «sorption» de l'herbicide en fonction du type de sol, de la température et de l'humidité. La combinaison des deux effets entraîne, d'après les chercheurs ayant conduit l'étude, une volatilisation plus importante pour les sols sablonneux et pour les hautes températures (39). L'approche mécaniste basée sur la description des processus impliqués est plus adaptée à la modélisation de la volatilisation que la méthode empirique. Elle nécessite la description du transport du sol à l'atmosphère. Les modèles de comportement des pesticides dans le sol incluant la volatilisation (BAM, PRZM2, LEACHP) intègrent plus ou moins bien les processus et interactions entrant en jeu. Le modèle BAM, développé par Jury et al. en 1983, est le plus couramment utilisé pour la volatilisation des pesticides, il permet le calcul d'une concentration totale et du flux de volatilisation des pesticides. Il prend en considération des phénomènes tels que la volatilisation, la dégradation ou la lixiviation dans le sol.

Diverses autres études sont conduites sur la minéralisation de certains pesticides. Par exemple la dégradation de l'acrinathrine par photocatalyse (76), ou le comportement dans le sol d'herbicides tels que le métamitron, le métolachlor ou le terbuthylazine, à l'aide de microlysimètres permettant le choix d'un sol, d'une quantité de pesticide et d'eau apportée au sol (43). A aussi été étudiée en Europe la dégradation dans le sol de divers herbicides. En Allemagne, les travaux sur la dégradation d'herbicides dans le sol sont nombreux, Von Gotz en 1999 (40) par exemple a travaillé sur la simulation de la dégradation de quelques herbicides dans 14 sols différents à température constante et a étudié le phénomène pour 2 sols à des températures différentes. Sur la base de ces données, l'influence des propriétés du sol et de la température sur la dégradation est modélisée.

Toujours la même année en Allemagne, Behrendt a travaillé sur le sujet pour les triazines et Reuter pour l'isoproturon. La modélisation fait l'objet de nombreuses publications récentes en Europe.

Le cycle des phytosanitaires est un sujet de recherche actuel. Il existe depuis une quinzaine d'années des modèles opérationnels. Le PRZM2 (développé par l'EPA en 1992) par exemple prend en considération la plupart des processus affectant le devenir des pesticides (dégradation par la microflore du sol, phénomènes de sorption, transport vertical dans le sol, transport horizontal par ruissellement et érosion superficielle, absorption par la culture, volatilisation). Ce modèle considère la plante dans le système et prend donc en compte la volatilisation depuis la plante. Il existe d'autres modèles du même type (VARLEACH, PESTLA développé aux Pays-Bas en 1991, PELMO développé en Allemagne en 1995, LEACH).

### 5.3 EVALUATION DE L'IMPACT SUR L'ENVIRONNEMENT

Des méthodes ont été mises au point pour évaluer et quantifier l'impact environnemental des pesticides. La première est le calcul du seuil de nuisibilité économique et environnementale qui estime le coût de traitement et le coût environnemental (ce que l'agriculteur paierait pour éviter tout risque de pollution). Il permet le choix du produit le moins dangereux pour l'environnement en tenant compte du coût total engendré. Une autre

méthode permet à l'agriculteur, à l'aide de 2 indices, de choisir le produit le moins dangereux en cas de risque de ruissellement et de lixiviation. Le quotient d'impact environnemental évalue lui les effets nocifs des pesticides sur le personnel agricole. Un autre indice permet de donner des points d'impact environnemental aux pesticides suivant leur capacité à polluer les eaux souterraines et à affecter les organismes aquatiques et du sol. Toujours dans le but de réduire les résidus de produits toxiques, cette fois plus particulièrement dans les fruits, l'indice pesticide prend en compte l'importance du pesticide dans le système de production, la dose utilisée, le lieu d'application, la date du traitement et la durée de l'intervalle entre le dernier traitement et la récolte. Le dernier indicateur présenté sont les scores d'exposition de l'environnement aux pesticides pour l'air, l'eau et le sol.

#### **5.4 BONNES PRATIQUES AGRICOLES**

Des mesures sont prises pour essayer de limiter l'impact des pesticides sur l'environnement. Il s'agit d'utiliser les pesticides de façon adéquate en suivant les recommandations et conditions d'utilisation contenues sur les étiquettes ainsi qu'en se reportant aux différents guides édités à cet effet <sup>1</sup>. Ce principe a pour but de sensibiliser les agriculteurs aux bonnes pratiques agricoles et de leur faire comprendre les enjeux de l'agriculture raisonnée. Ils doivent entre autre traiter par températures fraîches et sans vent, utiliser le produit et la dose adéquats ainsi que des pulvérisateurs bien réglés afin de réduire la volatilisation des substances.

L'UIPP s'emploie avec l'ensemble de ses adhérents à publier ce genre de guides et à conseiller le plus possible les utilisateurs des produits phytosanitaires sur les risques encourus et les précautions à prendre.

#### **5.5 TOXICOLOGIE**

Le critère utilisé pour rendre compte de la toxicité pour l'homme est la dose journalière admissible ou DJA appelée aussi dose journalière tolérable. Elle est exprimée en mg/kg de poids corporel et par jour et représente la dose maximale qui, si elle est ingérée quotidiennement, n'entraîne pas d'effets chez l'homme (calculée à partir de résultats d'études de toxicité sur mammifères modulés par un facteur de sécurité, généralement 100, mais quelquefois 500, 1000 ou 10000). Ces données sont répertoriées sur la base de données Agritox, réalisée par l'INRA avec l'aide du ministère de la Recherche, la commission d'étude de la toxicité des produits antiparasitaires et de l'UIPP. On peut aussi retrouver ces données dans l'Index Phytosanitaire ACTA ou The Pesticide Manual.

La toxicité pour l'homme est reconnue (effets carcinogène, immunodépresseur, mutagène, neurotoxique, et tératogène). Les produits sont ingérés via la nourriture, l'eau et l'air respiré, ils peuvent aussi être captés par contact avec la peau. La contribution de ces

---

<sup>1</sup> La sécurité des agriculteurs et les traitements phytosanitaires– Mieux traiter en toute sécurité – Protection des plantes et pulvérisation – Agriculteurs, portez des gants - ...

différentes voies de contamination n'est pas connue. Les populations à risque sont les agriculteurs dont la peau est souvent en contact avec des matières actives et qui respirent plus d'air pollué par les pesticides que d'autres populations.

## 5.6 ECOTOXICOLOGIE

En ce qui concerne l'écotoxicité, les produits parviennent jusqu'au sol et touchent bactéries, champignons, algues, vers de terre et insectes. Cela peut avoir un effet nocif pour la fertilité du sol. En effet les vers de terre sont des agents actifs de la fertilité du sol. Ils sont atteints par les pesticides via l'eau polluée (retombées humides) qui imbibe le sol.

Les produits phytosanitaires et plus particulièrement les insecticides sont dangereux aussi pour les prédateurs, parasites et compétiteurs des ravageurs cibles. On constate globalement la diminution des effectifs d'insectes et d'autres invertébrés (103).

Pour ce qui est des oiseaux, de nombreux cas mortels ont été recensés (ingestion directe de granulés ou d'insectes ayant ingéré des toxiques). Ce phénomène a été très important à l'époque car la pratique était de traiter les graines aux organochlorés.

Les mammifères peuvent aussi être touchés par la nourriture contaminée (perturbation de la différenciation sexuelle lors d'une exposition péri ou néonatale à certains produits comme l'aldrine, l'atrazine, le chlordane ou la dieldrine (104))

Pour estimer la toxicité du produit pour les mammifères, on utilise la dose qui entraîne la mort de 50 % des individus après une administration. La DL50 orale (en mg/kg) caractérise la toxicité aiguë (à court terme). La toxicité aiguë est aussi exprimée par la DL50 cutanée et la CL50 inhalation.

D'autre part, la dose sans effet (DSE) exprimée en mg/kg de poids corporel et par jour est la dose ne provoquant pas d'effet chez l'espèce la plus sensible pendant la durée d'exposition indiquée (long terme).

Il est difficile de mesurer l'écotoxicité de ces produits mais l'USEPA a proposé en 1984 un ensemble de règles permettant d'établir des seuils assurant la protection de l'écosystème (105).

## 6. PRELEVEMENT D'AIR AMBIANT

---

### 6.1 HISTORIQUE

D'une manière générale, les études portant sur l'air ont, pour la plupart, été réalisées dans des zones de traitement ou à l'inverse éloignées des zones d'utilisation de pesticides. Elles portent sur des composés en nombre limité (une dizaine en moyenne) et des durées relativement faibles pour permettre d'appréhender correctement l'ensemble des paramètres influant, d'où leur objectif limité.

Les premières études ont commencé dans les années 60, aux Etats-Unis et au Canada. Ces mesures se font grâce à des tubes de verre en U et des pompes prélevant l'air à faible débit. L'air passe à travers un filtre charbon, les agents adsorbants contenus dans les tubes sont le gel de silice ou la résine (XAD-4, XAD-2).

Les mousses de polyuréthane ne font leur apparition que plus tard et avec elles les prélèvements à débits plus importants car elles le permettent facilement (mais peuvent aussi être utilisées lors de prélèvements à faibles débits). On prélève alors de grands volumes d'air qui passent par un filtre en fibre de verre et une ou deux mousses de polyuréthane. La résine remplace parfois la mousse. Les deux agents peuvent aussi être combinés : matrice composée de résine entre deux mousses. Cette technique est utilisée souvent depuis 1990. Le système est choisi selon le produit à analyser (sa tension de vapeur et sa volatilité) et des critères pratiques (conditions d'utilisation, facilité d'emploi, coût...).

Les différents supports ont fait l'objet d'évaluations et d'essais de comparaison. Pour ce qui est du prélèvement de la phase particulaire, les filtres en fibre de verre et quartz se sont révélés être les plus adéquats. Pour la phase vapeur, les mousses de polyuréthane, le Chromosorb 102 ou XAD-2, le Porapak C18, le Carbowax 20M, le Tenax GC ont été évalués. Les tests montrent de meilleurs résultats pour les mousses et les résines XAD-2. Ces cinq agents adsorbants ont été étudiés (72) en 1984 par Roper et Wright (Caroline du Nord) pour le prélèvement et l'analyse des cinq pesticides chlorpyrifos, chlordane, diazinon, propoxur et resmethrin. Deux agents échantillonneurs sont retenus : la mousse de polyuréthane et la résine XAD-2. Toutefois, l'étude précise les avantages de la mousse par rapport à la résine : elle est moins chère et réutilisable. Lewis et al. (25) pour l'USEPA avaient auparavant évalué ces mousses de polyuréthane pour l'échantillonnage avec un préleveur grand volume des produits suivants : DDT et DDE, diazinon, métyl parathion, parathion, malathion. Ils ont conclu sur l'efficacité des mousses pour le prélèvement de très faibles quantités de phytosanitaires. Des problèmes peuvent toutefois survenir pour les produits très volatils, il faut alors faire attention aux temps de prélèvement.

## 6.2 TENDANCES ACTUELLES

En ce qui concerne le prélèvement de la matière organique particulaire, il est nécessaire d'avoir une filtration et un système d'aspiration particulier. On utilise aujourd'hui des filtres résistants aux solvants organiques car la récupération des composés se fait par extraction aux solvants organiques (filtre en cellulose à exclure). La nature et la texture du filtre doivent être choisies pour limiter les artéfacts (réactions chimiques), la surface collectrice doit être la plus inerte possible.

On peut utiliser des filtres en fibre de verre ou en quartz, d'utilisation facile, pas tout à fait dépourvus d'artéfacts mais tout de même adaptés. Il existe aussi des filtres en fibre de verre teflonnés, utilisés pour les substances organiques réactives mais leur emploi est délicat, les filtres sont fragiles et ont besoin de longs nettoyages avant leur utilisation. (63)

Actuellement, la méthode habituelle (il n'existe pas de méthode normalisée), pour prélever dans l'air des composés organiques volatils comme les pesticides, est la suivante : (28)

On utilise un filtre en fibre de verre ou de quartz, en série avec un (ou 2) adsorbant(s) solide(s), mousse de polyuréthane, résine Tenax, ou résine XAD-2.

Le premier filtre sert à collecter la phase liée à des particules (ou aérosol) du pesticide tandis que le deuxième piège la phase gazeuse du produit. Un deuxième adsorbant solide identique au premier (mousse ou résine) est parfois ajouté à la suite. Il permet d'analyser la pénétration de substances du premier au deuxième piège et de vérifier ainsi l'efficacité du piégeage.

En général, le prélèvement est effectué à des débits importants de manière à collecter de grands volumes d'air, pour pouvoir analyser ces substances qui sont en très faible quantité dans l'air.

De manière classique, l'appareil est constitué d'un porte-filtre, d'une pompe à grand débit et d'un régulateur de débit. Classiquement le débit maximum est de 70 m<sup>3</sup>/h mais diminue à 30 ou 40 si on interpose une cartouche servant à collecter la phase vapeur. (63)

Certains critiquent ce système : les phénomènes de «blow-on», adsorption de substances gazeuses sur le filtre lui-même ou sur des particules se déposant sur le filtre, et de pertes de substances du système de piégeage du gaz, entraînent une surestimation de la fraction de particules. D'autre part, la transmission de petites particules à travers le filtre et la désorption de composés sur le filtre (blow-off) qui faussent la fraction de gaz sont des artéfacts de prélèvement reconnus. (28)

Pour les éviter, il faut réduire les écarts de température lors de la période de prélèvement. (29)

Dans des études récentes pendant lesquelles ont été comparés les phénomènes de perte en fonction des techniques d'échantillonnage (28), il est dit que ces problèmes (blow-off et blow-on) ne sont pas réellement significatifs lors de prélèvements de grands volumes à des débits importants.

De nombreuses études ont été menées afin de comparer les différents filtres et types d'adsorbants solides. En ce qui concerne le piégeage de la phase particulaire, le filtre fibre de verre est celui qui s'avère le plus adapté (28), on le retrouve constamment dans les études menées en France et à l'étranger. Les avis sont plus partagés pour ce qui est de l'adsorbant de la phase gazeuse. Les plus efficaces sont toutefois les mousses de polyuréthane et les résines XAD-2 comme vu aux paragraphes précédents. Les mousses ne captent pas toujours bien les composés les plus volatils. Dans l'ensemble, les résultats des 2 solides sont similaires et permettent l'analyse d'une vaste gamme de produits. L'avantage des mousses sur les résines est leur facilité d'emploi et leur utilisation possible à des débits élevés, ce qui est recherché. Par ailleurs, ces grands débits diminuent les valeurs de blanc, qui sont moins importantes pour les mousses que pour les résines. Autre inconvénient reconnu : les résines entraînent une perte de charge des appareils plus importantes. L'utilisation des mousses paraît donc plus adapté à l'échantillonnage des produits phytosanitaires dans l'air.

D'autres méthodes ont été testées pour collecter les pesticides. Le dénudeur fonctionne de la façon suivante : les polluants gazeux sont dirigés vers les parois du tube par diffusion moléculaire tandis que la matière particulaire passe dans le tube pour être collectée par un filtre suivi d'un adsorbant. (33)

Les scientifiques ayant étudié le système trouvent des résultats différents de ceux trouvés avec les préleveurs grands volumes (44). En effet, le dénudeur donne un pourcentage de particules plus important. Le faible débit est un inconvénient car il faut prélever plus longtemps pour pouvoir collecter une quantité de produit suffisante pour être détectée par la suite lors de l'analyse de l'échantillon (28). Or un temps de prélèvement plus long implique des pertes plus importantes (changements de température, ...). Une étude récente affirme que, même si effectivement il n'y a pas d'artéfacts de prélèvement, le système n'est pas efficace pour collecter la phase gazeuse et cette efficacité décroît lorsque la température augmente. (2)

La synthèse des techniques employées et des concentrations mesurées est regroupée par ordre chronologique dans les tableaux qui suivent.

Année, pays	Auteur	Méthode de prélèvement et d'analyse	Débit	Temps de prélèvement	Remarques
1966-75 Canada  59	Grover, Kerr, Wallace, Yoshida, Maybank	Prélèvement dans des tubes de verre + <b>gel de silice</b>  (Prélèvement de gros volumes d'air à partir de 1971 + <b>filtre de fibre de verre</b> pour collecter la phase particulaire.)	5 L/min	Pendant la période de traitement	<u>2.4-D.</u>  Faible débit.
1977 USA  58	Farwell, Bowes, Adams	Utilisation de tubes de verre (D=1.9 cm, L= 15 cm) contenant <b>3.4 g de résine.</b>	5.5 L/min		<u>2.4-D.</u>  Evaluation de la résine XAD-2 comme adsorbant.  Efficace pour collecter l'herbicide 2.4-D dans l'air.
1977 Caroline du Nord  25	Lewis, Brown, jackson	Prélèvement de gros volumes d'air + <b>filtre + mousses de polyuréthane.</b>  Extraction et analyse chromatographique phase gaz (GC).	6-15 m3/h	24 h	<u>Pesticides organochlorés, organophosphatés, PCB.</u>  Détermination des taux de récupération.  <b>Les mousses permettent le prélèvement de nombreux pesticides.</b>  Résultats efficaces mais 24 h sont inadaptées pour les composés les plus volatils.  Utiliser 2 pièges en tandem n'améliore pas toujours le captage. Il y aurait erreur quant à l'utilisation des données de



					pénétration dans le 2 <sup>ème</sup> piège pour l'estimation de l'efficacité du prélèvement.
1978 date de publication Canada  60	Grover, Kerr	Prélèvement d'air dans des <b>tubes en U</b> passant à travers un <b>filtre charbon</b> et des chambres contenant la <b>résine XAD-4 ou le gel de silice</b> .  Extraction et analyse chromatographique avec détecteur à capture d'électrons (GC-ECD).	6-6.5 L/min	24 h	<u>2.4-D, 2.4.5-T, bromoxynil, triallate, trifluraline.</u>  Evaluation de la résine XAD-4 et du gel de silice.  Les 2 adsorbants sont efficaces mais le gel offre des avantages (extraction plus simple et plus rapide).
1978 Caroline du Sud  51	Bidleman	Prélèvement de gros volumes d'air + <b>filtre de fibre de verre + mousses de polyuréthane</b> .		17 000 m3 prélevés à 6 reprises de Juin à Août 78, 9600 m3 prélevés en Oct 78.	Organochlorés : DDT, $\gamma$ -HCH, $\alpha$ -HCH, HCB, dieldrin, endrin, chlordane, toxaphène, endosulfan.  Essais inter laboratoires.
1980 Caroline du Sud  21	Bidleman, Billings	Prélèvement d'air + <b>filtre</b> (D=10 ou 20*25 cm) et <b>2 mousses</b> (D=7.6, L=7.6 cm) <b>ou une résine Tenax</b> (10 g).  Extraction, fractionnement et GC-EC.	21.5m3/h 30m3/h	24 h 48 h	<u>PCB et pesticides chlorés.</u>  <b>Les 2 méthodes donnent de bons résultats. Le Tenax capte mieux les HCB. Il est utilisé pour les composés les plus volatils dans des conditions de faibles quantités d'air collectées.</b>  Concentrations de l'ordre d'une dizaine de pg/m3 à quelques ng/m3.
1980-82	Kaushik ,	Air collecté avec une pompe. Train de prélèvement modifié avec glycol éthylène		24 h 2 fois par	<u>DDT, HCH.</u>

Inde 37	Pillai, Raman, Agarwal	comme agent adsorbant + 2 « impingers ».		semaine de Juin 80 à Mai 82.	De fortes valeurs (surtout pour l'HCH), de quelques ng à plusieurs centaines de ng/m3.
1981 Canada 57	Grover, Kerr, Bowren, Khan	Prélèvement d'air (pompe) dans des cartouches <b>contenant 2 mousses de polyuréthane</b> (D=45 cm, L=50 cm).  Extraction et analyse GC-ECD et confirmation quantitative par GC-AFID, identification confirmée par GC-MS.	1.5 m3/h	24 h la semaine, 48 h le week-end,  de Mai aux premières gelées.	<u>Triallate, trifluraline.</u>  Concentrations de l'ordre de la dizaine à la centaine de ng/m3.
1982 date de publication Caroline du Nord 70	Lewis, Macleod	Système de prélèvement de faibles volumes d'air, utilisant des mousses de polyuréthane. Possibilité de combiner mousses et résine Tenax-GC.	4 L/min		<u>17 organochlorés, 28 organophosphatés et organonitrogénés.</u>  Développement et évaluation du système.  Approprié au prélèvement d'air intérieur.
1983-84 Lake Superior 47	Swackhamer, Mc veety, Hites  Bloomington Indiana	Préleveur gros volumes modifié + <b>filtre fibre de verre</b> (20*25cm) + <b>mousses de polyuréthane</b>	1000 à 1400 m3 chaque semaine		<u>PCB</u>  Concentrations de ces différents composés sur l'année (été/ hiver).  En parallèle, mesures de concentrations dans l'eau de pluie grâce à un dispositif automatique spécialement conçu.
1984 date de	Yeboah, Kilgore	Prélèvement de gros volumes d'air + <b>chambre contenant 100 mL de résine.</b>	60 m3/h	2 h	<u>Pesticides organochlorés.</u>

publication USA  73					Evaluation de la résine XE-340 comme adsorbant.
1984  date de publication Caroline du Nord  72	Roper, Wright	<p>Test des supports suivants :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mousses de polyuréthane, <ul style="list-style-type: none"> <li>• Chromosorb 102,</li> <li>• Porpak C18,</li> <li>• Carbowax 20M,</li> <li>• Tenax GC.</li> </ul> </li> </ul>	2.8 L/min	1 h	<p><u>Chorpyrifos, chlordane, diazinon, propoxur, resmethrin.</u></p> <p>Les meilleurs agents échantillonneurs sont : le chromosorb 102 (résine XAD-2) et les mousses.</p>
1984-85 Caroline du Sud  50	Foreman, Bidleman	<p>Prélèvement de gros volumes d'air + <b>filtre de fibre de verre</b> (20*25 cm) + 3 <b>mousses de polyuréthane</b> (D=7.8 cm, L=7.6 cm, d=0.022g/cm3).</p> <p>Extraction et analyse chromatographique en phase gazeuse, détecteur à capture d'électrons.</p>	60 m3/h	45 à 76 h, en Nov 84, Avril 85 et Août 85	<p>Organochlorés : <math>\gamma</math>-HCH, chlordane, nonachlor, DDT, Aroclor, toxaphène.</p> <p>Concentrations de l'ordre de la centaine de pg/m3, ne dépassant pas 1.5 ng/m3.</p>
1985  date de publication USA  74	Thomas, Nishioka	<p>Tube dans lequel 2 portions de résine (respectivement 66 et 33 mg) sont séparées par de la laine de verre ou une mousse de polyuréthane.</p> <p>Extraction et analyse GC-ECD ou HPLC avec détecteur UV, selon les produits.</p>	0.6-1 L/min		<p><u>Sevin, DDVP, pyrethrum, aldrin, toxaphene, pentachlorophénol.</u></p> <p>Evaluation des tubes chromosorb 102 comme adsorbant.</p> <p>Système utilisé pour les prélèvements d'air intérieur.</p>
1985 Suède	Larsson, Okla	Prélèvement de retombées atmosphériques dans un filet en nylon imprégné d'huile silicone.		Périodes de 3 mois pendant 1 an.	<u>PCB, DDT, DDE.</u>

31		Prélèvement d'air grâce à une pompe en série avec <b>un filtre et 1 ou 2 mousses polyuréthane</b>	4.5 m3/jour	3 mois.	<p>Pour les DDT, jusqu'à 120 pg/m3</p> <p>Valeurs plus importantes au printemps et l'été.</p> <p>Faible débit.</p> <p>Etude du transport atmosphérique de ces composés.</p>
1985-88 Océan Atlantique (NO)  38	Knap, Binkley	Air prélevé dans une cartouche avec <b>1 mousse polyuréthane</b> (PUF) au début puis <b>Florisil</b> . Extraction et GC-ECD.	15 m3/h	6 h au maximum  lors de 32 vols d'Avril 85 à Mars 88 (prélèvement effectué au printemps)	<p><u>HCH, chlordane, dieldrin, PCB.</u></p> <p>Concentrations de quelques pg à quelques centaines, n'atteignant jamais le ng/m3.</p> <p>Prélèvement par avion.</p> <p>Résultats identiques des 2 adsorbants. Le Florisil est plus efficace pour les composés ayant une masse moléculaire plus grande.</p> <p>Le Florisil est plus facile à nettoyer et a des valeurs de blanc plus faibles.</p>
1985-89 Canada	Lane, Schroeder, Johnson	Prélèvement d'air passant à travers <b>un filtre en fibre de verre</b> et une cartouche de <b>Florisil</b> . Les échantillons sont stockés à 5°C jusqu'à	0.9 m3/h		HCB, $\gamma$ -HCH(lindane)

49		l'analyse. Extraction et analyse GC-ECD.			Concentrations : 15<C<190 pg/m3 pour $\gamma$ -HCH, moyenne de 47 pg/m3, 50<C<660 pg/m3 pour $\alpha$ -HCH moyenne de 240 pg/m3, 20<C<310 pg/m3 pour HCB moyenne de 94 pg/m3.
1986-91 France Paris 4	Chevreuil, Granier	Pompe + <b>Filtre fibre de verre</b> (D=4.5cm) + <b>Tenax GC</b> (5g) ou <b>XAD-2</b> (30g). Extraction et analyse chromatographique.	300m3 prélevés		<u>Lindane et PCB.</u>  Prélèvement tout au long de l'année, jusqu'à quelques ng/m3 au printemps.  Comportement, variation dans l'espace et dans le temps.  En parallèle, <b>prélèvement de dépôts secs</b> de PCB, lindane : cheminée acier inoxydable et récupération par rinçage dichlorométhane.
1987 Norvège 32	Pacyna, Oehme	Prélèvement de gros volumes d'air à travers un <b>filtre fibre de verre</b> et <b>2 mousses polyuréthane.</b>  Extraction Soxhlet.	24m3/h	2-3 jours	<u>HCB, HCH (lindane), chlordane, DDT.</u>  De l'ordre de la centaine de pg/m3, les valeurs les plus importantes ne dépassant pas 1.7 ng/m3.  Etude du transport atmosphérique.  Procédure de l'analyse présentée brièvement.
1988 Canada	Lane, Johnson, Barton, Thomas,	Etude du denudeur avec résine Tenax GC comme adsorbant.	1m3/h		Test de reconnaissance : <u>HCB, lindane.</u>  Tenax efficace.

33	Schroeder				A été trouvé par la suite inefficace et à trop faible débit.
1988-90 Canada  3	Bidleman	<p>Pompe, embout de filtre en aluminium rattaché à un <b>filtre fibre de verre</b> (20*25 cm) et <b>2 mousses polyuréthane</b> (D=7.8 cm *7.5 cm).</p> <p>Extraction, fractionnement et analyse chromatographique en phase gazeuse.</p>	<p>Février 88 et Juin 89 : 18m3/h  Août 90 : 24m3/h</p>	<p>9-13 h  30-50 h  10-18 h</p>	<p><u>Organochlorés (<math>\gamma</math>-chlordane, <math>\alpha</math>-chlordane, trans-nonachlor, cis-nonachlor, DDE, DDT) et PCB.</u></p> <p>Valeurs assez faibles, de quelques pg à 100 pg/m3 pour les organochlorés. Les valeurs étant plus fortes en Août 90.</p>
1989-90 Canada  14	Cessna, Waite, Kerr, Grover	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 2 Prélèvements passifs côte-à-côte de <b>déposition sèche ou non,</b></li> <li>• 2 Prélèvements côte-à-côte de gros volumes d'air à travers un <b>filtre microfibre</b> (D=10.2 cm) puis à travers une cartouche contenant une <b>résine XAD-2</b> (25 ml) entre deux <b>mousses de polyuréthane.</b></li> </ul> <p>Extraction Soxhlet et analyse chromatographique</p>	8.33m3/h	<p>12 h pour l'air en 89 toutes les semaines de Mai à Août, en 90 de Mai à Juillet puis d'Août à Septembre</p> <p>7 jours pour les dépôts</p>	<p><u>2.4-D, triallate.</u></p> <p>De quelques dizaines de pg à 800 pg/m3 pour le 2.4-D, de quelques ng à 65 ng/m3 pour le triallate (juste après le traitement).</p> <p>Inconvénient : blow-off pour le préleveur gros volume.</p> <p>Bonne reproductibilité du prélèvement de dépôts.</p> <p>Idem pour les prélèvements d'air.</p>
1989-90 étude à divers endroits au dessus d'océans	Iwata, Tanabe Sakal, Tatsukawa	<p>Pompe et colonne contenant <b>des mousses de polyuréthane</b> (D=1,8 ou 3,1 cm, L=5 cm, d= 20 kg/m3).</p> <p>Extraction Soxhlet et analyse par HRGC-ECD.</p>	<p>Environ 2 m3/h</p>	2 jours	<p><u>HCH, DDT, chlordane.</u></p> <p>Les concentrations moyennes varient suivant les lieux :</p>

20	Japon	Les échantillons sont gardés à -20°C jusqu'à l'analyse.			<p><math>\alpha</math>-HCH : de 26 à 8600 pg/m<sup>3</sup>,  <math>\beta</math>-HCH : de 12 à 1100 pg/m<sup>3</sup>,  de l'ordre du pg/m<sup>3</sup> pour le chlordane et les DDT.</p> <p>Etude du transport des pesticides et du rôle des océans.</p>
1990 Denver Colorado  29	Foreman, Bidleman	Gros volumes d'air prélevés à travers un <b>filtre fibre de verre</b> (20*25 cm) et <b>2 mousses de polyuréthane</b> (D=7.8 cm, L=7.6 cm).  Extraction et fractionnement, analyse GC-ECD.	21.5-30 m <sup>3</sup> /h	24 h  en Janvier 86	<p><u>Organochlorés (chlordane, nonachlor, DDE, DDT).</u></p> <p>Quelques dizaines de pg/m<sup>3</sup> pour les différents composés.</p> <p>Phénomène de blow-off pour 24 h de prélèvement, réduit par un prélèvement soit la nuit, soit le jours pendant 14 h pour éviter les écarts de température.</p>
1990-91 USA Great Lakes  79	Monosmith, Hermanson	Prélèvement de gros volumes d'air + <b>filtre fibre de verre</b> + matrice : <b>résine XAD-2 entre 2 mousses de polyuréthane.</b>  Echantillons gardés sous 0°C jusqu'à l'analyse.  Extraction et analyse GC-ECD.	12 m <sup>3</sup> /h, 576 m <sup>3</sup> prélevés	48 h tous les mois de  Nov 90 à Oct 91	<p><u>PCB, HCB, DDE, DDT, HCH, et leurs isomères.</u></p> <p>De l'ordre de la dizaine de pg/m<sup>3</sup> à quelques centaines, pouvant atteindre 1ng/m<sup>3</sup> pour le <math>\gamma</math>-HCH en Mai.</p>
1991 France  66	Chevreuil, Garmouma	Prélèvement d'air à travers un <b>filtre en fibre de verre</b> et une <b>résine XAD-2.</b>  Extraction et analyse chromatographique avec détecteur NPD.		1000 m <sup>3</sup> prélevés tous les mois d'Avril à septembre	<p><u>Atrazine.</u></p> <p>Concentrations proches de la limite de détection : 0.03ng/m<sup>3</sup>.</p>

				en milieu rural	
1991 Bloomington, Indiana 69	Burgayne, Hites	Prélèvement de gros volumes d'air + <b>filtre en fibre de verre</b> (20*25 cm) + <b>mousses de polyuréthane</b> ( D=9 cm, L= 10 cm).  Extraction et analyse GC-MS avec capteur ECD.	47.4 m3/h	24 h  pendant 14 mois, 3 fois par mois.	<u>αEndosulfan.</u>  Concentration moyenne de 86 pg/m3 pour un maximum de 890 pg/m3.
1991 Allemagne 36	Ballschmiter, Wittlinger	Prélèvement de gros volumes d'air par adsorption sur <b>gel de silice</b> .  Nettoyage, séparation par HRGC, détection par capture d'électron.	1000 m3 prélevés	Lors d'une prise d'échantillon en Dec 87.	<u>HCH, PCB, DDT, polychlorobenzènes.</u>  Concentrations :  α-HCH : 113 pg/m3, β-HCH : 173 pg/m3, DDT : <1 pg/m3, DDE : 4 pg/m3  Etude des échanges inter hémisphériques.
1992 USA Ontario  27	Hoff, Muir, Grift	Prélèvement de gros volumes d'air + <b>filtre</b> (D=10.2 cm) + une <b>mousse de polyuréthane</b> (D=7.5 cm, L=7.2 cm, d= 0.022g/cm3).  Echantillons conservés à 4°C ou gelés à une température inférieure à -5°C.  Extraction et analyse chromatographique.	800 m3 prélevés	De Juillet 88 à Septembre 89 tout au long de l'année	<u>Pesticides organohalogénés, HCB.</u>  Les concentrations moyennes :  HCH : 20 pg/m3, Chlordane : 81 pg/m3, Dieldrin : 46 pg/m3, Trifluraline : 270 pg/m3, Endosulfan : 346 pg/m3, DDT : 90 pg/m3



<p>1992 Allemagne</p> <p>28</p>	<p>Kaup, Umlauf</p>	<p><b>Filtre</b> ou « <b>cascade impactor</b> » ou « <b>electrostatic precipitator</b> » + 2 pièges de la phase gaz, <b>résine XAD-2</b>.</p> <p>Extraction et analyse GC-MS.</p>	<p>10 m3/h</p>	<p>25-70 h</p> <p>d'Août à Octobre 88</p>	<p><u>PCB, DDE, DDT, HAP.</u></p> <p>Etude comparative de la séparation gaz-particules des composés lors du prélèvement.</p> <p>Description des artifices de prélèvement de la technique usuelle filtre et adsorbant.</p> <p>Denuder non adapté.</p> <p><b>Le mieux est donc la technique habituelle avec filtre.</b></p>
<p>1992 Russie, région du lac Baïkal</p> <p>35</p>	<p>Iwata, Tanabe, Ueda, Tatsukawa</p>	<p>6 échantillons d'air prélevés au dessus du lac Baïkal avec une colonne de verre contenant 1 <b>mousse</b> (D=2.7 cm, L=39 cm) et 1 <b>résine XAD-2</b> (D=1.5 cm, L=20 cm).</p> <p>Echantillons gardés à -20°C.</p> <p>Extraction, nettoyage et fractionnement par HPLC et identification par HRGC équipé d'un détecteur à capture d'électron.</p>	<p>100 m3 prélevés</p>	<p>De Mai à Juin 92</p>	<p><u>HCB, HCH, DDT, chlordane.</u></p> <p>Concentrations :</p> <p>70&lt;HCH&lt;170 pg/m3</p> <p>170&lt;HCH&lt;760 pg/m3</p> <p>10&lt;DDT&lt;29 pg/m3</p> <p>Chlordane : de l'ordre du pg/m3</p>
<p>1992-94 Artique</p> <p>6</p>	<p>Halsall</p>	<p>Prélèvement de gros volumes d'air +</p> <p><b>Filtre GFF</b> (D=20 cm) +</p> <p><b>2 mousses de polyuréthane</b> (D=20 cm).</p> <p>Extraction et fractionnement puis analyse GC-HRMS</p>	<p>60 m3/h</p>	<p>Toutes les semaines</p>	<p><u>DDT, toxaphene, chlordane, HCH (lindane), endosulfan, trifluraline.</u></p> <p>Concentrations annuelles moyennes de l'ordre du pg./m3 jusqu'à quelques dizaines de pg.</p>

					Des valeurs plus importantes pour le HCB et le $\alpha$ -HCH.
1993 date de publication Pays-Bas  71	Brouwer, Ravensberg, de Kort, Van Hemmen	Echantillonneur d'air modifié avec une résine XAD-2.  Cartouches fermées et stockées à -20°C jusqu'à l'analyse.		De 30 à 120 min	Détermination de l'efficacité du système pour 3 pesticides : <u>dichlorvos</u> , <u>methomyl</u> , <u>chlorothalonil</u> .  Utilisation pour l'évaluation des risques pour la santé humaine.
1993 Norvège  19	Oehme	Prélèvement de gros volumes d'air + <b>filtre fibre de verre</b> (D=14.2 cm) + <b>2 mousses de polyuréthane</b> (D=10 cm, L=5 cm, d=25 kg/m <sup>3</sup> ).  Extraction et analyse HRGC ou HRMS.	20 m <sup>3</sup> /h	48 h  Une fois par semaine de Mars à Oct 93, tous les deux jours de Nov à Dec.	Pesticides organochlorés (chlordane, HCH, DDT, PCB).  Concentrations : 6.8< $\alpha$ -HCH<203 pg/m <sup>3</sup> , 3.3< $\beta$ -HCH<37 pg/m <sup>3</sup> ,  Concentrations bien inférieures pour les autres, de 0.007 à 1.5 pg/m <sup>3</sup> .  Etude des changements de concentration suivant les saisons
1993 Canada  23	Cessna, Kerr	Pompe et <b>résine Tenax-TA</b> dans un tube. « thermal desorption gas chromatography »	6 mL/min	28 h	<u>Trifluraline et triallate</u> .  Test de l'appareillage.  Débit très faible.

					Confirmation de la faisabilité.
1993 USA  24	Billings, Bidleman	Prélèvement de gros volumes d'air + <b>filtre de fibre de verre</b> + : <ul style="list-style-type: none"> <li>• 2 mousses ou</li> <li>• 2 résines Tenax-GC ou,</li> <li>• 2 résines XAD-2.</li> </ul> Extraction et analyse chromatographique phase gazeuse et détecteur à capture d'électron.	21-30 m3/h	24 h	Vapeurs d'organochlorés.  Etude comparative de 3 adsorbants.  Tous les 3 ont effectivement collecté les substances avec peu de pénétration dans le 2ieme piège.  Les HCB sont moins bien collectés par les mousses, 24 h ne sont pas efficaces.
1993 Japon  30	Haraguchi Kitamura Yamashita, Kido	Prélèvement de gros volumes d'air + un <b>filtre fibre quartz</b> (20.3*25.4 cm) + une colonne contenant 20g de <b>résine XAD-2</b> sur une section de 50 cm2.	30m3/h	24 h en Juillet 91 et Avril 92	<u>39 pesticides (cf article).</u>  Les concentrations sont de l'ordre de quelques centaines de pg/m3, avec de petites variations selon les produits. Jusqu'à 3 ng en Juillet et 11 ng en Avril.  2 échantillonnages en parallèle.
1993-94 Canada  5	Zhu, Desjardins, Macpherson, Pattey, st Amour	<b>Mousse de polyuréthane.</b> Les protéger de la lumière, sous 0°C, jusqu'à analyse.  Extraction Soxhlet et analyse GC-MSD	23 m3/h	45-73 min en Juin 1993 et Juillet 94	<u>EPTC, butylate, trifluraline, atrazine, metolachlor.</u>  Concentrations de l'ordre du ng/m3.  Prélèvement par avion.

<p>1993-94 Inde  8</p>	<p>Ramesh</p>	<p>Pompe + <b>mousses de polyuréthane.</b> Extraction et analyse chromatographique en phase gazeuse.</p>	<p>1.5 m3/h</p>	<p>24h  d'Août 93 à Oct 94</p>	<p><u>DDT, HCH.</u>  Concentrations moyennes : HCH, 1.5-35.5 ng/m3 DDT, 0.16-5.93 ng/m3 Pics aux saisons sèches, hors mousson.  Faible débit.</p>
<p>1993-94 France Alsace  1</p>	<p>Wortham, Millet, Sanusi, Mirabel</p>	<p>Prélèvement de gros volumes d'air + <b>Filtre fibre de verre</b> (D=30 cm)+ <b>résine XAD-2</b> (20 g). Les échantillons sont stockés à l'abri de la lumière, à -18°C.  Extraction, Fractionnement, analyse GC.</p>	<p>10-15 m3/h</p>	<p>24 h</p>	<p><u>Organochlorés (HCH, HCB), trifluraline, organophosphorés (phosalone), mecoprop, triazine.</u>  13 produits au total.  De quelques dizaines de pg/m3 à quelques ng/m3 pour chaque produit. Valeurs plus importantes en milieu rural et quelques pics en ville</p>
<p>1993-96 Canada  7</p>	<p>Rawn, Halldorson, Lawson, Muir</p>	<p>Prélèvement de gros volumes d'air + <b>Filtre fibre de verre</b> + Mousses de polyuréthane <b>Mousses et filtres doivent être stockés à 4°C.</b> Extraction et analyse GC-MS.</p>	<p>15 m3/h</p>	<p>24 h  • de 93 à 95 :  toutes les semaines puis tous les 15</p>	<p><u>2.4-D, dichlorprop, MCPA, bromoxynil.</u></p>

				<p>jours.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• En 96 :</li> </ul> <p>Tous les 2 jours.</p>	<p>Concentrations importantes lors des traitements locaux.</p> <p>Du pg à la dizaine de pg pour les MPCA, de la dizaine à la centaine de ng/m<sup>3</sup> pour le dichlorprop et le 2.4-D, et de quelques centaines à quelques ng/m<sup>3</sup> (moins de 2.5 ng) pour le bromoxynil.</p> <p>Déposition par la pluie collectée par un préleveur automatique.</p>
<p>1993-96 Grands lacs USA  16</p>	<p>Ulrich, Hites</p>	<p>Prélèvement de gros volumes d'air + cartouche contenant 30-45 g de <b>résine XAD-2</b>.</p> <p>Les échantillons sont stockés avant analyse à -20°C.</p> <p>Extraction et analyse chromatographique.</p>	<p>800 m<sup>3</sup> prélevés</p>	<p>24 h</p>	<p><u>Pesticides organochlorés.</u></p>
<p>1994 Canada  54 et 56</p>	<p>Thomson, Treble, Waite, Cessna</p>	<p>Prélèvement de gros volumes d'air + <b>filtre borosilicate</b> (D=10.2 cm) + <b>cartouche</b> (6*9 cm) <b>contenant 25 ml de résine XAD-2 entre 2 mousses de polyuréthane</b> (L=5 et 2.5 cm respectivement)</p>	<p>2100 m<sup>3</sup> pour chaque période</p>	<p>Par période de 7 jours de Mai à Juillet</p>	<p>Pentachloronitrobenzène (quintozone ou tetrachlor).</p> <p>Concentration : 0.06&lt;C&lt;1.6 ng/m<sup>3</sup>.</p>
					<p><u>49 pesticides étudiés.</u></p>

1995 USA  85	Foreman, Majewski, Goolsby, Wiebe, Coupe	Prélèvement de gros volumes d'air + <b>filtre de fibre de verre</b> (20.3*27.9 cm) + <b>2 mousses de polyuréthane</b> (D=8.6 cm, L=7.6 cm).  Extraction et analyse GC-MS.	60 m3/h	d'Avril 95 à Sept 95,  4 h tous les jours et dès Juin 5 min toutes les heures	18 pesticides au plus détectés dans un même échantillon d'air.
1995 Egypte  55	Badawy	Prélèvement de gros volumes d'air + <b>filtre</b> pour collecter la phase particulaire.  En parallèle, mesure de dépôt de poussière.		24 h de Nov à Dec 95  à 3 sites différents.	<u>Permethrine, Kothrine, cyperméthrine, chloropyrophos.</u>  De l'ordre du µg/m3, pouvant atteindre quelques dizaines pour le permethrin selon les sites.
1995 Brittish Columbia  15	Bidleman, Finizio	Pompe + <b>filtre fibre de verre + mousses de polyuréthane.</b>  Extraction soxhlet et analyse GC-ECD.	2 m3/h	10 h  Pendant Sept 95	<u>Organochlorés.</u>  D'une dizaine à quelques centaines de pg/m3, concentrations plus fortes pendant les jours chauds. (de l'ordre du ng/m3).  Etude de la volatilisation  Faible débit.
1995 Canada  22	Cessna, Kerr, Pattey, Zhu Desjardins,	Pompe +  • <b>mini-tube contenant de la résine Tenax-TA</b>  • <b>ou mousses de polyuréthane.</b>  Analyse chromatographique.	0.018 m3/h pour la résine  1.5 m3/h pour la mousse		Trifluraline  Faibles débits  <b>Pas de différence relevée dans les valeurs de concentrations.</b>  Le mini-tube serait mieux car

					l'échantillon est directement utilisé.
1997-99 Royaume-Uni  75	Peters, coleman, Jones	Prélèvement de gros volumes d'air + un <b>filtre</b> (GFF) + 2 <b>mousses de polyuréthane</b> .	650 m3 prélevés.	Prélèvement sur 2 années, tous les 15 jours puis toutes les semaines.	<p>HCb, PCNB, endosulfan, HCH, aldrin, dieldrin, endrin, heptachlor, chlordane, DDT</p> <p>Pour les HCH :</p> <p>60&lt;C moy annuelle&lt;900 pg/m3</p> <p>avec un maximum de 6 ng/m3 et des valeurs plus fortes au printemps et l'été (dû à la volatilisation directe lors du traitement ou quelque temps après).</p> <p>Pour les autres produits :quelques dizaines de pg/m3.</p>
1998 Lac Ontario  13	Bidleman	Air prélevé à travers un <b>filtre fibre de verre</b> et une <b>mousse polyuréthane</b> .  Analyse chromatographique en phase gazeuse			<p><u>Organochlorés (HCH, DDT).</u></p> <p>Estimations de ER.</p>
1998 date de publication RU et Irlande  17	Lohmann, Green, jones	Prélèvement gros volume + <b>filtre fibre de verre</b> (D=10 cm) + 2 <b>mousses polyuréthane</b> (D=6.25 cm, L=5 cm, d=0.035g/cm3).  Extraction et analyse HRGC, HRMS.	7 à14m3/h	En Mai 97.	<p>PCDD/F</p> <p>Pour chaque groupe homologue de PCDD/F, quelques dizaines à quelques centaines de fg/m3.</p>

<p>1998 date de publication Espagne  18</p>	<p>Gonzales</p>	<p>5 types d'absorbants testés :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• mousses de polyuréthane,             <ul style="list-style-type: none"> <li>• résine XAD-2,</li> <li>• résine XAD-4,</li> </ul> </li> <li>• Supelpak-2, chromosorb 102,             <ul style="list-style-type: none"> <li>• Porapak R</li> </ul> </li> </ul> <p>Extraction Soxhlet et analyse chromatographique.</p>			<p><u>Metamidophos.</u></p> <p>Etude réalisée dans une serre.</p> <p><b>Les meilleurs absorbants sont les mousses, et les résines XAD-2 et XAD-4.</b></p>
<p>1999 date de publication Espagne  64</p>	<p>Vidal, Gonzales, Glass, Galera, Cano</p>	<p>Méthode d'échantillonnage testées (chromosorb 102, porapak R, supelpak-2, XAD-2, XAD-4, mousses de polyuréthane).</p> <p>Choix d'utiliser les mousses pour prélever le lindane et l'endosulfan dans une serre expérimentale.</p> <p>Echantillons stockés à -20°C jusqu'à l'analyse. Analyse GC-ECD et confirmation par MS.</p>	<p>2 L/min</p>		<p><u>Lindane, endosulfan.</u></p> <p>Etude réalisée dans une serre.</p> <p>Concentrations de l'ordre du mg/m3</p>
<p>2000 date de publication France  26</p>	<p>Clément, Arzel, Le Bot, Seux, Millet</p>	<p>Pendant l'application : pompe + l'un des 7 adsorbants (Tenax-TA, Carbpak Y, Carbpak B, Carbotrap, Carboxen, Chromosorb 106, XAD-4).</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 1h après le traitement : préleveur d'air automatique + pompe + un adsorbant.</li> <li>• 24 -72 h après traitement : idem.</li> </ul>	<p>0.0048 m3/h</p> <p>4.8 l par tube</p> <p>19.2 l par tube</p>	<p>Ttes les h pendant 6 h.</p>	<p><u>Alachlor, atrazine, captan, formothion, lindane, phosalone.</u></p> <p>Concentrations après pulvérisation :</p> <p>23&lt;C&lt;83 ng/m3 (6h après)</p> <p>0&lt;C&lt;100 ng/m3 (3 jours après)</p>



		« adsorption/thermal desorption » relié à un chromatographe phase gazeuse.		Ttes les 4 h pendant 5 j.	<p>pour l'atrazine.</p> <p><b>La résine Tenax donne les meilleurs résultats.</b></p> <p>Système rapide, précis, sensible, sans extraction ni concentration.</p> <p>Le volume de prélèvement faible permet la visualisation de variations temporelles dans un temps court.</p> <p>Inadapté pour les produits à faibles pressions de vapeur ou stabilité thermique, qui ne peuvent pas être quantitativement thermiquement désorbés.</p> <p>Méthode efficace pour des intervalles de prélèvement courts pour voir l'évolution de la concentration après pulvérisation.</p>
--	--	--	--	---------------------------	--

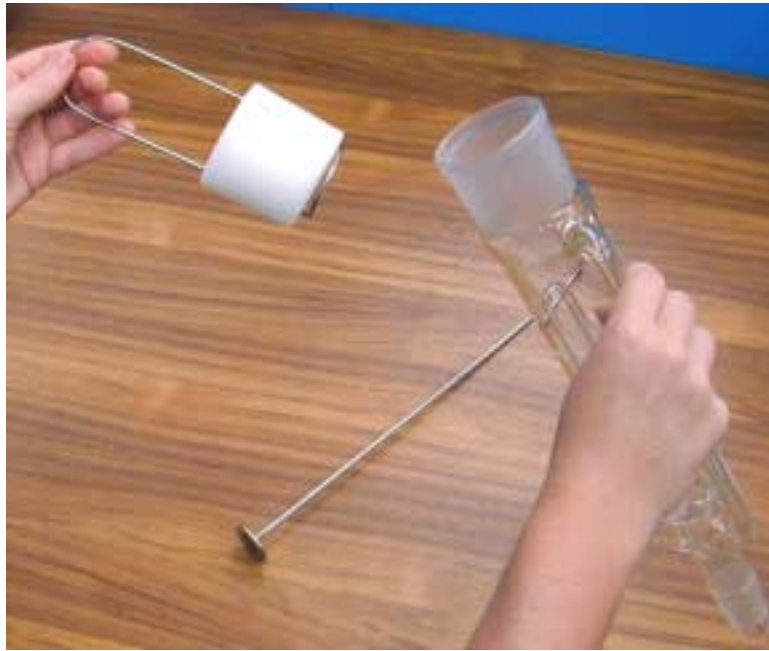
### 6.3 CONDITIONNEMENT DES SUPPORTS AVANT UTILISATION

Les filtres, les mousses, les résines et tous les adsorbants utilisés lors du prélèvement d'air doivent être propres et ne contenir aucune poussière et particule. Ces supports font donc l'objet d'un conditionnement spécifique.

En général, les techniques décrites dans la littérature sont sensiblement les mêmes. Les filtres sont calcinés (de 300 à 500°C) pendant plusieurs heures (de 2 à 8 h le plus souvent), ils sont stockés dans des boîtes de Petri, elles-même enveloppées dans du papier aluminium. Les mousses subissent plusieurs extractions successives au Soxhlet d'une durée de 24 h. Les solvants utilisés sont l'acétone, l'hexane, l'ether de pétrole, le diethyl ether, ou le dichlorométhane. Il n'y a pas de solvant utilisé en priorité. Les mousses doivent ensuite sécher à l'air libre pour éliminer le solvant (elles sont imbibées de solvant à la suite du conditionnement au Soxhlet). Elles sont ensuite enveloppées dans du papier alu et conservées dans un dessiccateur.



*Appareillage Soxhlet*



Pour faciliter la manipulation des mousses dans le Soxhlet, un porte-mousse peut aussi être utilisé (voir photo ci-dessus).



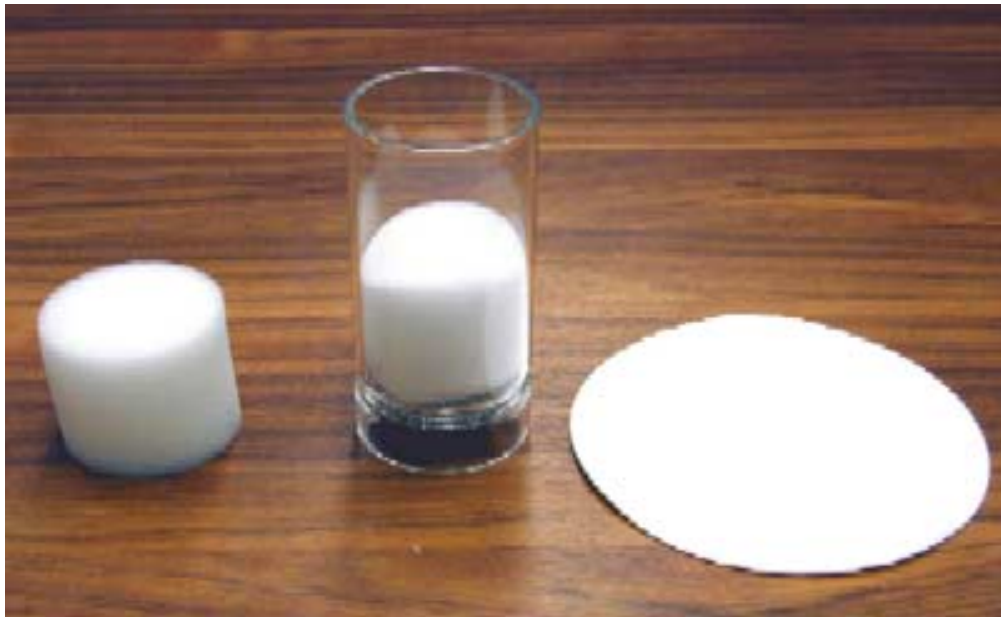
*Stockage des mousses dans un dessiccateur avant leur utilisation.*

#### 6.4 CHOIX DE LA METHODE DE PRELEVEMENT

Etant donnée l'expérience de l'INERIS en matière de prélèvement et les informations obtenues dans l'étude bibliographique, le choix de la méthode de prélèvement se porte, dans un premier temps, sur un prélèvement grand volume à l'aide d'un appareil DIGITEL DA80 «modifié» à notre demande permettant l'utilisation simultanée d'un filtre en microfibre de quartz et de mousses de polyuréthane (voir photos ci-après). La phase particulaire sera piégée par le filtre de quartz ( $\phi = 150$  mm) et la phase vapeur par la mousse de polyuréthane ( $\phi = 64$  mm, hauteur  $H = 52$  mm). L'appareil fonctionne à un débit de  $30 \text{ m}^3/\text{h}$  avec une tête PM10 et jusqu'à  $60 \text{ m}^3/\text{h}$  avec une tête TSP.



*Appareil de prélèvement DIGITEL (non modifié sur la photo).*

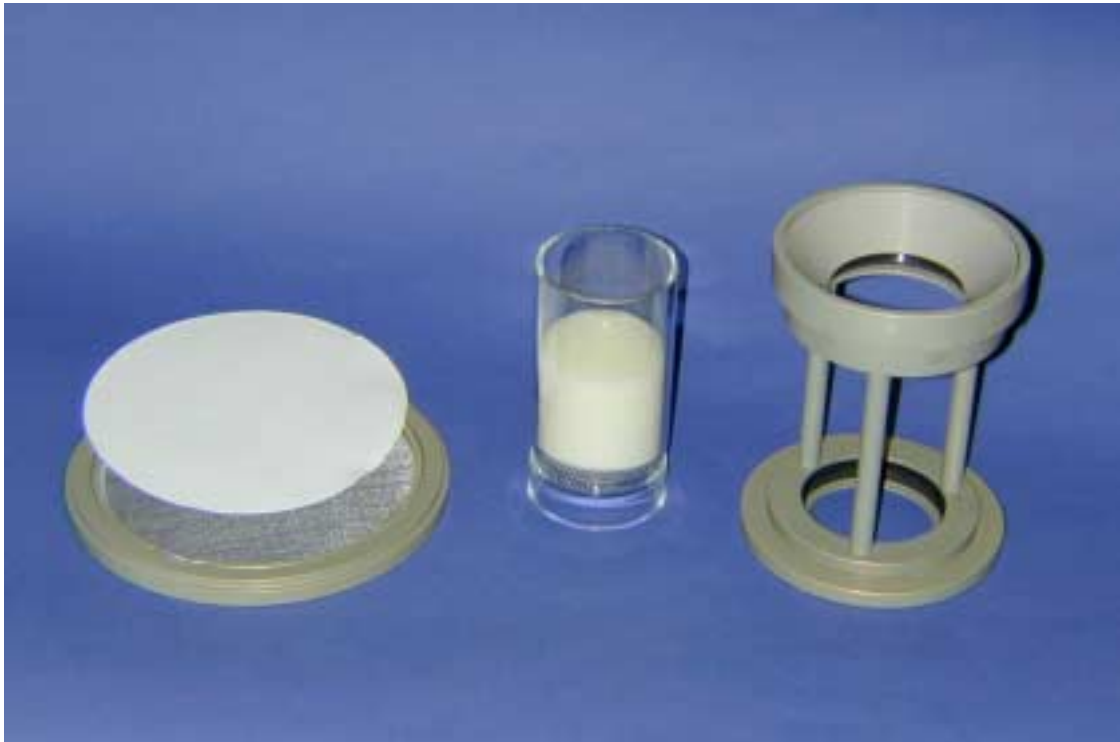


*Mousse, mousse insérée dans sa nacelle et filtre.*

N.B. : les mousses et nacelles utilisées pour les pesticides sont identiques à celles employées pour les prélèvements des HAP.



*Vue de l'adaptateur(cône amovible + support de nacelle) réalisé par DIGITEL à la demande de l'INERIS*



*Vue de l'ensemble des supports et éléments filtrants.*



*Vue du support de nacelle dans le DA80*

La modification du DIGITEL DA 80 consiste en un support qui se loge dans l'emplacement normalement prévu pour recevoir un cylindre de verre destiné à recevoir mousses ou résines en grande quantité (volume du cylindre = 1 l, diamètre = 150 mm). Les dimensions du support et les tolérances des joints assurant l'étanchéité permettent d'accepter des nacelles dont les côtes peuvent varier de +/- 1.5 mm. Plusieurs dispositifs ont été testés pour aboutir fin septembre à un support finalisé que le constructeur met dès à présent à disposition des réseaux

Le dispositif de prélèvement proposé présente l'avantage de faire partie des équipements généralement acquis par les réseaux, à l'origine pour les prélèvements de métaux lourds. Il peut être modifié sans difficulté par DIGITEL pour permettre les prélèvements de HAP et de pesticides à la fois.

Cet appareil est destiné à la réalisation de prélèvement ponctuels de courtes durées, inférieures à 24 h.

Dans un second temps, nous avons prévu de tester un prélèvement bas volume à l'aide d'un PARTISOL (matériel équipant les réseaux pour les particules) équipé d'une cartouche PUF (équipement en test à l'INERIS, non commercialisé à ce jour). Cette cartouche comprend un filtre de quartz ( $\phi = 47$  mm) suivi d'une mousse de polyuréthane ( $\phi = 25$  mm). . L'ensemble a été mis à disposition de l'INERIS en fin d'année. Les photos présentées ci-dessous illustrent ce dispositif de prélèvement. L'appareil fonctionne à un débit régulé de  $1 \text{ m}^3/\text{h}$ . et est plutôt destiné aux mesures ponctuelles mais intégrées sur plusieurs jours



*Vue de la cartouche PUF et des éléments filtrants*

*Vue des différents éléments composant la cartouche PUF*

*Vue de la cartouche PUF installée sur le préleveur*