



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Etude n°7 - Pesticides

Pesticides dans l'air ambiant : Bilan de la méthodologie de prélèvement

Novembre 2004
Convention : 04000087

Fabrice MARLIERE





Pesticides dans l'air ambiant : Bilan de la méthodologie de prélèvement

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

Convention 04000087

Financée par la Direction des Préventions des Pollutions et
des Risques (DPPR)

Etude N°8

NOVEMBRE 2004

F.MARLIERE

Ce document comporte 26 pages (hors couverture et annexes).

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	F. MARLIERE	R. PERRET	M. RAMEL
Qualité	Ingénieur de la DRC	Responsable Qualité de l'Air	Responsable LCSQA
Visa			

TABLE DES MATIERES

1. RESUME	3
2. INTRODUCTION	4
3. LES PRELEVEURS	5
3.1 PRELEVEURS « HAUT DEBIT »	5
3.2 .PRELEVEUR « BAS DEBIT »	6
4. CONDITIONNEMENT DES SUPPORTS D’ECHANTILLONNAGE	8
4.1 CONDITIONNEMENT INITIAL	8
4.2 RECYCLAGE DES MOUSSES	10
5. BLANCS	12
5.1 BLANCS DE LABORATOIRE	12
5.2 BLANC DE SITE	12
6. PRELEVEMENTS ATMOSPHERIQUES	14
6.1 EQUIVALENCE DES PRELEVEURS	14
6.2 DEBIT	15
6.3 DUREE	15
6.4 REPETABILITE	16
6.5 TRANSPORT DES ECHANTILLONS	16
6.6 LIMITE D’APPLICATION.....	17
6.7 CAS PARTICULIER DU GLYPHOSATE.....	18
7. STOCKAGE ET CONSERVATION DES ECHANTILLONS	20
7.1 STOCKAGE POST-PRELEVEMENT	20
7.2 CONSERVATION AU LABORATOIRE	20
8. EXTRACTION ET CONCENTRATION	21
8.1 EXTRACTION ASE	21
8.2 EXTRACTION SOXHLET	22
8.3 CONCENTRATION.....	22
9. ANALYSE	24
10. BILAN	25

1. RESUME

Le présent document répond à l'objectif premier du groupe de travail « pesticides dans l'air ambiant » regroupant le LCSQA/INERIS, les AASQAs et l'ADEME, à savoir la rédaction d'un document synthétique concernant la méthodologie de prélèvement. L'existence de ce document permet d'harmoniser les pratiques de prélèvements au niveau des AASQAs. Cette synthèse méthodologique est construite sur la base du savoir-faire du LCSQA/INERIS et des AASQAs, et constitue à ce titre un document de référence pour la rédaction du document préformatif NF X 43-058. Elle présente l'état des connaissances actuelles des différents paramètres qui interviennent dans la qualité du prélèvement :

- **les conditions de prélèvement** : les conditions de prélèvement préconisées pour le Digital DA80 se limitent à un débit de 15 à 30 m³/h associé respectivement à une durée de collecte de 48-72 h et 24 h. Pour le Partisol il est conseillé de ne pas dépasser 1 semaine.
- **l'équivalence des prélèvements bas et haut débits** : les préleveurs Digital DA80 et Partisol conduisent à des résultats similaires pour les pesticides les moins volatils.
- **la limite de validité de la méthode** : la méthode est adaptée pour les composés peu et non-volatils dans une gamme de concentration allant de la limite de détection des substances à une centaine de ng/m³. La répartition gaz/particule peut être faussée pendant le prélèvement, il convient donc de raisonner uniquement en concentration totale.
- **le conditionnement des supports** : Il est admis que la durée de conservation des mousses conditionnées est de 30 jours maximum. De plus, il est recommandé de ne pas recycler les mousses afin d'éviter tout doute concernant la qualité des blancs et la conservation de leur capacité initiale de piégeage qui pourraient affecter les mesures.
- **le conditionnement de la verrerie** : la procédure de conditionnement de la verrerie se limite à une calcination (2h à 500 °C).
- **blancs de supports** : les niveaux observés sont en général suffisamment faibles pour que, rapportés au volume d'air prélevé, leur incidence sur les résultats des mesures atmosphériques soit négligée.
- **blancs de terrain** : Les blancs de terrain comme de supports font partie des contrôles qualité indispensables pour valider les résultats. Compte-tenu de leur caractère aléatoire et des faibles valeurs habituellement rencontrées, les niveaux de blanc ne sont pas déduits des mesures réalisées. La définition d'un seuil maximal acceptable doit être envisagée.
- **les conditions de transport des échantillons** : le transport des échantillons au froid (< 4 °C) dans les 24 h suivant le prélèvement est impératif si des composés volatils sont à rechercher dans les échantillons.
- **les conditions de stockage** : les essais réalisés sur des durées de 24 h à 1 semaine et des températures variant entre l'ambiante et < 4 °C permettent de constater un intérêt certain à conserver les échantillons au froid et pour une durée aussi brève que possible (24h maximum), si l'on souhaite éviter la perte des substances les plus volatiles. Au delà de 24 h, il est recommandé de conserver les échantillons au congélateur.
- **la durée de conservation des échantillons en laboratoire** : les substances utilisées pour les dopages (liste INERIS) ne subissent pas de dégradation lorsqu'elles sont conservées même pour plusieurs mois au congélateur à – 20 °C dans la mousse ou dans l'extrait de dichlorométhane. Les écarts observés sont liés aux incertitudes analytiques.

2. INTRODUCTION

La problématique de la mesure des pesticides dans l'air ambiant implique de nombreuses AASQAs et le LCSQA/INERIS depuis quelques années. Les travaux à finalité méthodologiques ainsi que les campagnes de mesures respectives ont permis le recueil d'informations multiples qui conduisent à l'élaboration d'une méthodologie de prélèvement consensuelle commune à destination des AASQAs.

Le présent document reprend de manière synthétique les principaux paramètres des prélèvements haut et bas débits issus de ces diverses observations. Ces éléments sont destinés à constituer la base d'un document prénormatif (X 43–058). Il identifie également les principales lacunes pour lesquelles des actions sont à programmer à court terme.

On retiendra par ailleurs que le traitement analytique des échantillons a été traité indépendamment au travers d'essais comparatifs interlaboratoires (dopage de mousses PUF). Les écarts observés sont pour l'essentiel moins liés aux équipements analytiques qu'au savoir-faire des laboratoires en matière de méthode de purification et d'extraction. Ces aspects purement analytiques seront examinés dans le cadre de la partie 2 du projet (norme NF X 43-059).

3. LES PRELEVEURS

3.1 PRELEVEURS « HAUT DEBIT »

Le DIGITEL DA80 est un appareil distribué par la société MEGATEC. Il a été modifié en 2000 pour pouvoir y insérer simultanément un filtre en microfibre de quartz et une mousse en polyuréthane.



Digitel DA80 standard



Option Pesticides et HAP

Un support recevant un cylindre de verre (ou nacelle) destiné à recevoir mousses ou résines en grande quantité y a été ajouté.

L'appareil est utilisé équipé d'une tête TSP. Les prélèvements s'effectuent le plus souvent à un débit régulé de $30 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ pour une durée de prélèvement n'excédant pas 24 heures. Par convention les volumes prélevés sont systématiquement ramenés dans les conditions standards de température et pression (20°C , 1013 mbar).



Supports de piégeage

ATMO Poitou-Charentes, ORAMIP et l'INERIS utilisent cet appareil dans les mêmes conditions.

Lig'Air a utilisé cet appareil à un débit réglé de $15 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ pour la même durée de prélèvement dans le cadre d'une étude d'intercomparaison des résultats des préleveurs EuroPUF (voir ci-dessous) et Partisol 2000.

On mentionnera l'existence du préleveur « TISCH » ou « EuroPUF », distribué par Ecomesure qui permet la réalisation de prélèvements « grands volumes » sans coupure granulométrique, à un débit de l'ordre de $15 \text{ m}^3/\text{h}$. La mesure du volume d'air prélevé est peu précise car cet appareil ne dispose pas de régulateur de débit. Il subit donc une chute du débit en fonction du temps et de la perte de charge liée à l'accumulation des particules sur le filtre. A ce titre il ne peut être utilisé qu'occasionnellement pour des mesures indicatives. Il met en œuvre des mousses PUF de dimensions identiques à celles du Digitel DA80. Les filtres utilisés sont d'un diamètre 110 mm.



EuroPUF



Support de piégeage

3.2 PRELEVEUR « BAS DEBIT »

Le Partisol 2000 est équipé d'un module d'échantillonnage PUF. L'échantillonneur est fabriqué par Rupprecht & Patashnick Co., Inc., distribué par Ecomesure. Il est utilisé sans coupure granulométrique mais les têtes PM 10 et PM 2,5 peuvent y être adaptées.

Il comprend un support de filtre capable de recevoir un filtre circulaire de diamètre 47 mm soutenu par un tamis en acier inoxydable, et un cylindre capable de recevoir une mousse de polyuréthane de 26 mm de diamètre et 76 mm de longueur.

Son débit de fonctionnement est réglé et fixé à $1 \text{ m}^3/\text{h}$.



Module d'échantillonnage assemblé dans le préleveur, et ses différents éléments

4. CONDITIONNEMENT DES SUPPORTS D'ECHANTILLONNAGE

4.1 CONDITIONNEMENT INITIAL

4.1.1 FILTRES ET SUPPORTS DE FILTRES

La procédure INERIS recommande que les filtres en microfibre de quartz soient calcinés dans une boîte de Pétri en pyrex pendant 2 heures à un palier de 500°C. Il s'écoule 24 heures entre le début de chauffe (20°C) et l'ouverture du four (50°C). Ils sont conservés emballés dans du papier aluminium calciné et sous dessiccateur en attendant leur utilisation.

ATMO Poitou-charentes fait calciner ses filtres durant une nuit à 500°C puis les stocke à l'obscurité dans un dessiccateur.

Lig'Air et ORAMIP calcinent les filtres à 400°C pendant 5 heures.

Ces nuances ne semblent pas apporter de modification sensible du niveau de blanc des filtres. Le paramètre important est l'isolement des filtres de l'atmosphère ambiante potentiellement contaminante. L'idée du dessiccateur peut être retenue, il permet un stockage dans un faible volume d'air ambiant non renouvelé ce qui limite fortement les risques de contamination.

Les supports de filtre sont passés dans une cuve à ultrasons (avec de l'eau déminéralisée et des détergents) pendant 15 minutes. Ces supports sont ensuite rincés à l'eau, puis à l'eau déminéralisée. Ils ne sont pas rincés avec les solvants car le joint risquerait d'être dégradé. Ils sont emballés dans du papier aluminium calciné jusqu'à leur utilisation.

4.1.2 MOUSSES PUF

Dans le cadre de prélèvements à effectuer à l'aide du Digitel DA80 ou de l'EuroPUF, les mousses à utiliser doivent mesurer 75 mm de hauteur. Les essais portant sur l'efficacité de piégeage ont en effet démontré un gain substantiel comparé aux mousses de 50 mm.

Les mousses peuvent être conditionnées par lavage en Soxhlet pendant un temps variable selon les laboratoires :

- 24 h sous dichlorométhane (procédure INERIS).
- trempage dans l'acétone une nuit, 8h dans un mélange diéthyl-éther/hexane (10/90) (procédure IANESCO).

Cette procédure est longue et peut être remplacée par l'utilisation d'un appareillage ASE 300 (Accelerated System Extraction). Dans cette procédure, les mousses sont placées dans des cellules Inox de hauteur 120 mm, ce qui permet de conditionner 4 mousses/cellule. L'appareil comporte 12 emplacements de cellule autorisant ainsi le conditionnement de 48 mousses en peu de temps.

NB : il existe des cellules de 33 mm et de 66 mm qui permettent le traitement individuel des mousses « chargées » lors de l'étape d'extraction.



ASE 300

Le programme ASE utilisé pour le conditionnement des mousses est le suivant :

Pression en Bar	103,4
Température en °C	100
Durée de chauffe en min	5
Etape statique en min	5
Volume de rinçage en %	90
Temps de purge en sec	150
Nombre de cycles	4
Solvant 1	CH ₂ Cl ₂ , 100%
Solvant 2	-

Durant un cycle, la cellule est remplie de solvant. Elle est chauffée à une température programmée sous une pression prédéfinie. Une fois la température atteinte (durée de chauffe) et après un temps donné (durée de l'étape statique), une quantité de solvant (volume de rinçage) exprimée en pourcentage du volume de la cellule est injectée à nouveau et une partie de l'extrait est dirigée vers le flacon de récupération. Enfin un passage d'azote gazeux (purge) permet d'éliminer le reste du solvant. Ce cycle est répété 4 fois.

Ensuite les mousses sèchent sous hotte aspirante afin d'éliminer le solvant. Puis elles sont enveloppées dans du papier aluminium calciné et conservées dans un dessiccateur.

Il est admis que la durée de conservation des mousses conditionnées est de 30 jours maximum.

4.1.3 VERRERIE

La verrerie (boîtes de pétri et nacelles) est passée dans une cuve à ultrasons (avec de l'eau déminéralisée et des détergents) pendant 15 minutes. Elle est rincée successivement à l'eau, à l'eau déminéralisée, puis à l'acétone. Après séchage à l'air libre, la verrerie peut subir un dernier rinçage facultatif mais conseillé au dichlorométhane. Enfin, après lavage, la verrerie Pyrex est calcinée à 500°C pendant 2 heures avant son utilisation (10 jours maximum).

La verrerie dite « blanche » peut être calcinée comme celle de qualité « pyrex » dans la mesure où elle est placée au départ dans un four froid, la pente de chauffe doit être lente (2 h minimum entre 20 et 500 °C), la température du palier ne doit pas excéder 500 °C (sinon le verre se déforme), enfin le retrait de la verrerie doit être effectué une fois le four totalement refroidi. La verrerie est conservée dans du papier aluminium calciné.

Ces opérations de nettoyage étant relativement longues et fastidieuses à réaliser, il a été vérifié, par des essais de nettoyage de verrerie contaminée en quantité connue (quelques µg) de plusieurs substances phytosanitaires, que les contaminations résiduelles correspondaient au grand maximum à 2 % de la contamination initiale. **On ne note donc pas de différence sensible entre le lavage classique et la calcination** sauf peut-être dans le cas des perméthrines. Compte-tenu de ces résultats, **la procédure de lavage de la verrerie peut se limiter à la seule calcination.**

4.2 RECYCLAGE DES MOUSSES

Le recyclage des mousses n'est pas recommandé par l'INERIS, tant pour des raisons de méconnaissance des modifications de la qualité (texture) de la mousse et des contaminations résiduelles possibles, que par mesure d'économie de solvant et de temps. Dans le cas où le recyclage est pratiqué, celui-ci nécessite une étape de reconditionnement poussé :

- passage de 2 h sous ultra-sons à 45 °C dans un mélange acétone/hexane (50/50).
- extraction Soxhlet 8h sous acétone
- extraction 8h sous diéthyl-éther/hexane (10/90)

Le nombre de recyclage peut être élevé, des exemples allant jusqu'à 9 recyclages existent. Dans ce cas, il est impératif que les mousses recyclées soient ré-affectées à des prélèvements à des niveaux de concentrations comparables. On évite ainsi d'utiliser des lots de mousses ayant collecté des concentrations importantes pour des prélèvements de fonds. Il est donc nécessaire d'avoir une gestion rigoureuse des stocks de mousse et surtout de les identifier individuellement (traçabilité des mousses).

On retiendra que le recyclage n'est pas envisageable lorsque l'on utilise l'ASE et le dichlorométhane lors de l'extraction car les mousses subissent une dégradation de leur qualité initiale (modification de la texture).

Il est recommandé de ne pas recycler les mousses afin d'éviter tout doute concernant la qualité des blancs, mais surtout sur la conservation de leur capacité initiale de piégeage qui pourraient affecter les mesures effectuées.

5. BLANCS

5.1 BLANCS DE LABORATOIRE

A la suite du conditionnement, un contrôle doit être effectué pour vérifier que les mousses ne sont pas contaminées. Des extractions à blanc sont réalisées et l'extrait récupéré est analysé afin de déterminer s'il subsiste des traces de composés pouvant gêner l'analyse des produits phytosanitaires.

Dans certains cas, **d'autant plus nombreux que la technique d'analyse est sensible** (utilisation de la spectrométrie masse ou double masse), des traces résiduelles de pesticides volatils, à savoir Trifluraline et Lindane, ont été retrouvées. L'origine de ces résidus n'a pu être identifiée. **Cependant, les niveaux observés sont en général suffisamment faibles pour que, rapportés au volume d'air prélevé, leur incidence sur les résultats des mesures atmosphériques soit négligée.**

Pour autant, il importe que l'étape de séchage des mousses, intervenant immédiatement après l'étape d'extraction (conditionnement), soit réalisée sous courant d'azote, ou dans un local « propre » non sujet à la manipulation d'échantillons chargés de pesticides, afin de limiter au plus bas le niveau des résidus dans les mousses.

5.2 BLANC DE SITE

Les procédures mises en œuvre dans le cadre de la réalisation de blancs de sites sont variées en nombre et dans leur nature.

Les blancs de sites peuvent varier de 1 pour toute une campagne de prélèvement, à 1 blanc pour 8 à 10 échantillons.

La réalisation d'un blanc consiste à emmener un filtre et une mousse dans leur emballage sur le site de prélèvement sans qu'il soit ouvert et exposé à l'air ambiant, dans les mêmes conditions de manipulation, de transport, de stockage et de transfert vers le laboratoire d'analyse que les filtres et mousses destinés aux prélèvements.

Certains choisissent de mettre en place les différents supports (porte-filtre et nacelle pour le Digitel, cartouche PUF pour le Partisol) dans les appareils à l'arrêt pendant quelques instants avant de les envoyer au laboratoire d'analyse. Il semble que cette dernière option conduise parfois à des niveaux de blancs excessifs, non représentatifs de la réalité (contamination des gants).

En règle générale, compte-tenu de leur caractère aléatoire et des faibles valeurs habituellement rencontrées, les niveaux de blanc ne doivent pas être déduits des mesures réalisées.

On admet que les blancs de site doivent représenter au moins 10% des échantillons, avec un seuil incompressible d'un blanc par site et par campagne de mesures. **La question de la nécessité de la mise en place dans les appareils reste à convenir entre spécialistes, de même que les actions à entreprendre en cas de niveaux de blancs élevés (définition d'un seuil tolérable?) isolés ou répétés.**

6. PRELEVEMENTS ATMOSPHERIQUES

Les supports de prélèvement sont constitués d'un filtre en microfibre de quartz et d'une mousse en polyuréthane utilisés pour prélever les pesticides atmosphériques présents respectivement dans la phase particulaire et la phase gazeuse.

Après avoir installé les filtres et les mousses dans leur support respectif, ces deux éléments filtrants sont insérés dans l'appareil.

Avant d'utiliser les préleveurs pour une campagne de mesures, il est recommandé de leur faire subir un test de fuite. Lors de la mise en marche de l'appareil, il faut prendre soin de programmer le temps de prélèvement dans le cas du Partisol, le temps et le débit de prélèvement pour le Digitel. Pour ce dernier, penser également à vérifier que la position de la cellule photoélectrique régulant le débit correspond bien au débit programmé.

Lorsque les prélèvements sont terminés, la nacelle de verre (ou la cartouche PUF) contenant la mousse est enveloppée dans une feuille de papier aluminium calciné, placée dans un sac en plastique hermétique et disposée dans un congélateur portable afin de conserver l'échantillon à faible température durant le transport. De cette manière les échantillons sont stockés individuellement sans possibilité de contaminations croisées. On peut retenir que les fournisseurs de nacelles commercialisent également des capuchons en Teflon qui permettent d'isoler celles-ci de l'atmosphère environnante. Leur efficacité apparaît équivalente au système papier Alu/sachet plastique. Après usage, ces capuchons doivent subir l'étape de lavage/conditionnement humide classique réservé à la verrerie et aux porte-filtres.

Le filtre est retiré de son support à l'aide de pinces, placé dans une boîte de pétri, enveloppé dans une feuille de papier aluminium calciné et conservé également à faible température durant le transport. Le support n'est pas réutilisé pour le prélèvement suivant.

6.1 EQUIVALENCE DES PRELEVEURS

Le coût élevé des analyses des pesticides a conduit de nombreuses AASQAs à s'intéresser au préleveur Partisol PUF dans la mesure où il effectue un prélèvement moyen de plusieurs jours alors que le Digitel DA80 nécessite plusieurs prélèvements.

Au regard des essais réalisés par dopages dynamiques de mousses balayées par de l'air zéro, il semble que les préleveurs Digitel DA80 et Partisol PUF conduisent à des taux de récupération globaux comparables pour une majorité de composés lors de mesures effectuées aux pas de temps et débits retenus (30 m³/h pendant 24 h pour le Digitel DA80, 1m³/h pendant 7 jours pour le Partisol PUF). Cette conclusion ne s'applique pas aux composés volatils (lindane, trifluraline, dichlorvos), ainsi qu'aux diazinon, fenpropimorphe, chlorothalonil et folpel pour lesquels le Digitel présente de meilleurs taux de piégeage.

Des essais complémentaires de longue durée sur le terrain, donc en configuration réelle, ont été entrepris par quelques AASQAs. Ils ont consisté à comparer les résultats des mesures quotidiennes sur 4 jours (Digitel DA80) à une mesure moyenne sur une durée équivalente (Partisol PUF). Ils montrent des résultats comparables en ordre de grandeur

aux incertitudes analytiques près, et reflètent tous deux les variations liées aux traitements ponctuels observés lors de ces essais. Dans le cas des pesticides volatils tels le lindane et la trifluraline, les valeurs mesurées sont trop faibles pour être représentatives, par contre d'autres composés tels le méthyl-parathion, le chlorpyrifos-éthyl, le folpel, le cyprodinil affichent une bonne cohérence.

La résine XAD-2 a aussi été testée et a donné des résultats comparables aux mousses PUF pour les quelques composés volatils détectés (lindane, trifluraline).

Cette série d'essais vient confirmer les premières conclusions, à savoir que **les préleveurs conduisent à des résultats similaires au moins pour les pesticides peu volatils**. On notera que des essais supplémentaires de plusieurs AASQAs sont programmés. Ils visent à comparer en situation réelle ces deux préleveurs sur une durée de 7 jours.

6.2 DEBIT

Ce point ne concerne que le Digitel DA80. Nombres de prélèvement sont effectués sur le Digitel DA80 au débit de 30 m³/h pendant 24 h. Cependant, le coût des analyses demande l'examen de la possibilité d'utiliser ce préleveur sur des durées plus longues. Dans cette optique, nous avons réalisé des dopages à 2 et 10 ng/m³ qui ont ensuite été soumis à des mises en conditions de prélèvement de 24 h à 30 m³/h, et de 48 h à 15 m³/h. Dans ces conditions, le seul paramètre influent est la vitesse de circulation de l'air.

Compte-tenu des résultats des essais réalisés par dopages dynamiques/balayage air zéro, il est difficile de conclure avec certitude d'une influence globale de la modification du débit de prélèvement sur les molécules présentes dans la liste « INERIS » (voir tableau p. 18). Il semble que les éventuelles variations occasionnées par une modification des paramètres du prélèvement ne soient pas systématiques d'une molécule à l'autre sans qu'une corrélation soit établie avec une caractéristique physico-chimique, et que, de plus, elles ne soient que peu importantes au regard des incertitudes analytiques et de la répétabilité constatées. A priori, les conditions de prélèvement étudiées conduisent à des résultats comparables. Il conviendrait toutefois de préciser l'influence de ce paramètre important par un complément aux tests méthodologiques réalisés, notamment en déterminant plus finement la répétabilité des essais de dopage en s'appuyant sur un nombre d'essais plus important ce qui permettrait de faire ressortir ou non l'intérêt de tenir compte du débit d'air dans l'efficacité de piégeage des supports.

6.3 DUREE

La plupart des prélèvements effectués avec le Digitel DA80 sont réalisés sur une durée de 24h, or les composés volatils font l'objet de perçage. Les essais réalisés ont pour but d'adapter le temps de prélèvement afin de limiter ce phénomène. Des dopages de filtres ont été effectués pour des durées de fonctionnement de 3 h et 24 h à 30 m³/h. et pour une durée de 24h et 72h au débit de 15 m³/h.

Il ressort de ces essais que les molécules sujettes au perçage le sont dans un délai très court, dès le début du prélèvement. Il est donc inutile de tenter de les piéger avec cette méthode sauf à réduire considérablement la durée du prélèvement et en augmenter le nombre, ce qui s'avère peu compatible tant financièrement qu'avec un objectif de suivi de la qualité de l'air. Pour les substances dont la migration est plus lente, la durée de prélèvement semble adaptée.

On retiendra que la migration des substances du filtre vers la mousse apparaît de manière plus prononcée avec la quantité dopée et le temps de collecte. La répartition gaz/particule d'une substance ne peut donc être clairement déterminée à l'aide des supports retenus associés à nos conditions de prélèvement. **Dans ces conditions, il convient de recommander la mesure globale (analyse filtre + mousse) des pesticides lors des campagnes sur sites afin d'éviter une présentation erronée du comportement d'une substance dans l'atmosphère.**

Les conditions de prélèvement préconisées pour le Digital DA80 se limitent à un débit de 15 à 30 m³/h associé respectivement à une durée de collecte de 48-72 h et 24 h.

6.4 REPETABILITE

Ce point n'a été que peu abordé dans les essais de terrain. Les seules informations disponibles sont plus relatives à la reproductibilité puisqu'elles concernent différents préleveurs sur un même site. A cette occasion la résine XAD-2 a été testée (à un débit de quelques l/min) et a donné des résultats comparables aux mousses PUF pour des composés volatils (lindane, trifluraline, pendiméthaline). Ces résultats ne sauraient être généralisés aux autres substances et conduisent à penser que la résine n'est pas plus adaptée que la mousse au piégeage de ces composés volatils. D'autres données assez variables ont été obtenues lors d'essais dédoublés menés avec de l'air zéro qui sont peu représentatifs de la réalité de terrain.

Il convient donc de préciser ce paramètre lors d'essais sur sites, tant pour les prélèvements « haut débit » que « bas débit ».

6.5 TRANSPORT DES ECHANTILLONS

Dans la plupart des cas, cette étape est réalisée avec beaucoup de soin. Les porte-filtres sont emballés sous alu ou boîte de Petri/film alu, les nacelles sont soit bouchées à l'aide de capuchons Teflon soit emballées sous alu calciné et mises sous sachet plastique.

L'expédition vers le laboratoire d'analyse s'effectue par colis express (livraison en moins de 24 h) au froid < 4°C (glacière + blocs froids), ou par les opérateurs eux-mêmes avec glacière électrique. **Il est rappelé que le transport froid (< 4 °C) est impératif si des composés volatils sont à rechercher dans les échantillons** (des pertes de l'ordre de 50 % ont été observées pour le dichlorvos).

Dans un premier temps, on peut envisager de faire des mesures de température par capteur/enregistreur placé dans le colis transporté au laboratoire à différentes périodes de l'année (l'été en particulier) afin de vérifier les conditions réelles de température à la réception des colis, et faire les ajustements nécessaires pour rester sous les 4 °C. Une fois réalisé, ce contrôle n'apparaît plus indispensable.

6.6 LIMITE D'APPLICATION

La réalisation d'essais multiples (AASQAs et LCSQA/INERIS) sur préleveurs « haut débit » et « bas débit » a démontré que **certains composés identifiés comme volatils, plus précisément le lindane, le dichlorvos et la trifluraline étaient mal retenus par la mousse**, alors que d'autres composés présentant des caractéristiques de volatilité relativement proches ne sont pas sujets au perçage. On peut citer par exemple le chlorpyrifos-éthyl et le fenpropimorphe. **Les seuls critères de tension de vapeur et constante de Henry ne semblent pas suffisants pour définir le comportement des substances lors des prélèvements**. On retiendra aussi que quelques données de terrain semblent indiquer une augmentation du perçage avec la température ambiante, ce qui peut paraître logique (la pression de vapeur et la constante de Henry augmentant avec la température) mais reste à confirmer. La confirmation de ce phénomène demanderait sa quantification ainsi que sa modélisation afin de l'intégrer au comportement des molécules lors de campagnes de prélèvements en particulier estivales.

Lors d'essais de dopage dynamique avec balayage d'air zéro, l'influence de la quantité de dopage sur la capacité de rétention des supports mis en œuvre a été mise en évidence. Ainsi on a constaté des phénomènes de migration à forte concentration de nombreux composés pour lesquels ce phénomène n'était jusqu'alors que peu important. L'efficacité de piégeage de la méthode n'en semble pas altérée. Les composés sujets à la migration sont toutefois plus nombreux pour le Partisol (chlorothalonil, diazinon). On peut en conclure que **la méthode est adaptée pour les composés peu et non-volatils dans une gamme de concentration allant de la limite de détection des substances à une centaine de ng/m³**. Ceci permet d'envisager l'application de la méthode aux sites de fond comme aux sites de proximité rurale. Les conditions de prélèvement préconisées se limitent à un débit de 15 à 30 m³/h associé respectivement à une durée de collecte de 48-72 h et 24 h pour le Digitel DA80, et une durée de prélèvement n'excédant pas 1 semaine pour le Partisol PUF (des durées supérieures à 1 semaine n'ont pas été testées à ce jour).

Le tableau ci-dessous reprend les composés ayant fait l'objet des essais de perçage. Les composés 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 de prélèvement préconisées. Apparaissent en rouge les composés pour lesquels la méthodologie de prélèvement (Digitel et Partisol) n'est pas adaptée, et en orange ceux pour lesquels l'utilisation du Partisol est déconseillée.

	type	Pvap	H
Substances actives	Type	Pvap	H
alachlore	H	1,90E-03	2,10E-03
atrazine	H	4,00E-05	2,60E-03
carbaryl	I	4,10E-05	1,80E-06
chlorothalonil	F	7,70E-05	3,40E-02
chlorpyrifos éthyl	I	2,50E-03	1,75
deltaméthrine	I	1,24E-08	3,10E-02
diazinon	I	8,00E-03	1,15E-02
dichlorvos	I	0,3	0,19
diflufenicanil	H	7,07E-05	0,033
diuron	H	9,20E-06	5,10E-05
époxiconazole	F	<0.01e-3	-
endosulfan	I	2,30E-05	2,90E-02
fenoxaprop ethyl	H	2,00E-06	5,57E-04
fenpropimorphe	F	2,30E-03	0,16
folpel	F	2,00E-05	7,8 E-03
isoproturon	H	3,30E-06	9,7e-6
krésoxim-methyl	F	2,30E-06	3,60E-04
lindane (gamma HCH)	I	1,20E-03	0,98
malathion	I	1,10E-03	2,80E-03
métolachlore	H	1,70E-03	9,10E-04
oxadiazon	H	1,04E-03	3,57E-07
parathion methyl	I	2,00E-04	9,60E-04
perméthrine	I	1,70E-06	3,33E-03
tau-fluvalinate	I	<13.3e-6	-
tébuconazole	F	9,70E-07	1,20E-05
terbuthylazine	H	1,50E-04	4,00E-03
trifluraline	H	1,50E-02	16,8

Tableau 1 : Volatilité des substances recherchées (Pvap à Tambiante en Pa)

Suite à leur conditionnement en laboratoire, les mousses peuvent être dopées d'un pesticide deutéré (atrazine) comme traceur de la validité du prélèvement en assurant le respect des consignes méthodologiques tout au long de la chaîne allant de la prise en charge des supports jusqu'à leur retour au laboratoire pour analyse. Ce dopage peut être effectué par le laboratoire ou sur site à l'aide d'un vial, par l'utilisateur. Il permet de tracer le comportement de composés dont les comportements atmosphériques sont proches de l'atrazine. Il pourrait être utile de disposer d'un composé reflétant le comportement des composés plus volatils pour lesquels la méthodologie de prélèvement est validée (voir liste ci-dessus), car leur collecte est a priori plus sensible au non respect des consignes méthodologiques (en particulier stockage et transport). Ces composés deutérés pourraient eux-même faire l'objet de tests méthodologiques (migration, conservation,...) afin de mieux connaître leur comportement.

6.7 CAS PARTICULIER DU GLYPHOSATE

Le glyphosate est l'un des composés phytosanitaires les plus employés en France, en usage agricole mais aussi urbain et privé (désherbages divers). Sa forte solubilité dans l'eau le rend insensible à l'extraction par solvant organique et nécessite donc un **prélèvement dédié** pour mettre en œuvre une extraction spécifique. De plus, sa vitesse de dégradation

élevée dans l'eau implique l'analyse de son métabolite principal, l'acide amino-méthyl phosphonique (AMPA).

Des essais en laboratoire ont montré la difficulté d'extraire (rendement < 10 %) ce composé une fois déposé sur un filtre en microfibres de quartz.

A noter que les AASQAs du Nord/Pas-de-Calais (AREMASSE en particulier) associées à l'Institut Pasteur de Lille ont inscrit la recherche du glyphosate dans leur liste de molécules. Le prélèvement est réalisé à 1 m³/h pendant une semaine à l'aide d'un Partisol Spéciation (Ecomesure), sur une cartouche dédiée contenant une mousse en polyuréthane et un filtre en fibres de quartz. Le site choisi est un site péri-urbain. Le prélèvement se fait toutes les semaines de mars à novembre. Après prélèvement, les échantillons sont conservés à 4°C (maximum pendant 7 jours avant extraction), de même pendant le transport. Les supports (mousses et filtres) sont extraits deux fois par de l'eau ultra pure aux ultrasons pendant 10 minutes. Un aliquot de l'extrait aqueux est dérivatisé puis analysé par LC-MS-MS sur colonne de phase inverse. Les résultats obtenus sont rarement (et de très peu) supérieurs à la limite de détection (seulement 6% des échantillons). Ces valeurs ont été mesurées en été (juillet et août), uniquement en phase particulaire, l'une d'entre-elles étant confirmée par un doublon.

En technique alternative, pour l'heure, il existe comme support de piégeage dédié au glyphosate et à son métabolite le tube Orbo 47, après en avoir ôté la laine de quartz, mis en oeuvre via une pompe de type individuelle à faible débit. Pour autant ce type de support est mal adapté au cas du prélèvement dans l'air air ambiant compte-tenu du débit de prélèvement (méthodologie « atmosphère de travail »), de la nature a priori particulaire du glyphosate atmosphérique et de la limite de détection de la technique analytique (HPLC-dérivatisation). Une solution plus adaptée est à rechercher ou développer sur la base de ce matériau support de collecte.

7. STOCKAGE ET CONSERVATION DES ECHANTILLONS

7.1 STOCKAGE POST-PRELEVEMENT

A l'issue des phases de prélèvement, les échantillons retirés des préleveurs peuvent être stockés dans diverses conditions de froid et de durée avant d'être extraits. Il est essentiel de connaître l'influence des conditions de stockage des échantillons dans la phase précédant leur remise au laboratoire d'analyse afin d'éviter toute détérioration.

Les essais réalisés sur des durées de 24 h à 1 semaine et des températures variant de l'ambiante et < 4 °C permettent de constater un intérêt certain à conserver les échantillons au froid et pour une durée aussi brève que possible (24h maximum), si l'on souhaite éviter les pertes d'informations, notamment en ce qui concerne les substances les plus volatiles. Au delà de 24 h, il est recommandé de conserver les échantillons au congélateur.

7.2 CONSERVATION AU LABORATOIRE

Des essais de vieillissement d'échantillons ont été réalisés sur des mousses PUF de 50 mm de hauteur. Ils ont consisté à doper les mousses avec une quantité équivalente à un prélèvement de 24 h à $30 \text{ m}^3/\text{h}$ d'une concentration atmosphérique de $2 \text{ ng}/\text{m}^3$ (soit $1.8 \text{ } \mu\text{g}/\text{mousse}$). Le même jour, l'ensemble des mousses a été dopé, emballé sous papier aluminium et mis en sachet individuel. Les mousses dopées ont été stockées au congélateur thermostaté à -20 °C. Les délais de conservation ont été fixés à T_0 , T_{+7j} , T_{+15j} , T_{+30j} , T_{+60j} , T_{+90j} et T_{+150j} . Pour chaque échéance 3 mousses dopées ont été préparées. A la date prévue, les mousses concernées ont été décongelées, extraites (ASE/dichlorométhane) et analysées dans la même journée.

En parallèle, des simulations d'extraits ont été réalisées avec des quantités identiques aux mousses, puis ont été conservées au congélateur pendant les mêmes durées de conservation. Aux échéances citées plus haut, 3 échantillons d'extraits ont fait l'objet d'analyses dans les mêmes conditions que les mousses.

Les résultats obtenus montrent sans ambiguïté que les substances utilisées pour les dopages ne subissent pas de dégradation lorsqu'elles sont conservées même pour plusieurs mois au congélateur à -20 °C dans l'extrait de dichlorométhane. Les écarts observés sont uniquement liés aux incertitudes analytiques.

Quelle que soit la substance considérée, les vieillissements sur mousse au congélateur conduisent à des résultats homogènes avec ceux obtenus dans l'extrait. Ils ne présentent pas de décroissance significative traduisant une quelconque dégradation. On note cependant une dispersion plus importante des valeurs en raison des impuretés libérées par la mousse lors de l'étape d'extraction et qui perturbent quelque peu les analyses. On notera enfin que **la présence de givre dans les échantillons de mousse n'a pas entraîné de phénomène de dégradation** (hydrolyse ?) significatif.

8. EXTRACTION ET CONCENTRATION

L'extraction des supports (mousse et filtre) chargés peut être effectuée soit par traitement à l'ASE soit à l'aide d'un système Soxhlet. Plusieurs solvants sont adaptés.

Des essais comparatifs ASE/Soxhlet réalisés par dopage de mousses en laboratoire ont montré une baisse du taux de récupération de l'ASE par rapport au soxhlet pour la trifluraline, le chlorothalonil, le dichlorvos, le fenpropimorphe et le lindane. On observera que ces composés sont aussi les plus mal piégés sur les mousses, à l'exception du fenpropimorphe. Pour l'ensemble des autres composés, les résultats sont légèrement plus faibles voire comparables. Les résultats sont acceptables **pour une grande majorité de substances et l'équivalence ASE/Soxhlet peut être admise en terme d'efficacité.**

8.1 EXTRACTION ASE

L'appareillage ASE est un système d'extraction rapide fonctionnant à une température et une pression élevées.

Le filtre est enroulé sur lui-même puis plié à l'aide de pinces brucelle pour qu'il puisse être introduit dans la cellule d'extraction. Les mousses et les filtres sont enroulés dans une lingette en papier (type Kimwipes) de manière à ne pas être manipulés directement et éviter ainsi les pertes de matière par contact avec les gants de l'opérateur. La mousse est comprimée manuellement pour être introduite dans la cellule d'extraction.

Une fois les cellules et les flacons disposés sur l'appareil, les cellules subissent une à une un cycle d'extraction préprogrammé qui est le suivant :

Pression en Bar	103,4
Température en °C	90
Durée de chauffe en min	5
Etape statique en min	5

Volume de rinçage en %	90
Temps de purge en sec	150
Nombre de cycles	4
Solvant 1	CH ₂ Cl ₂ 100 %
Solvant 2	-
Solvant 3	-
Solvant 4	-

Cette procédure est validée pour l'utilisation du dichlorométhane comme solvant d'extraction.

L'utilisation du dichlorométhane **seul** en tant que solvant d'extraction des pesticides n'est pas très fréquente et quelques composés présentent des rendements d'extraction qui pourraient être améliorés en changeant de solvant. Les taux de récupération du dichlorométhane ont été confrontés à ceux de mélanges acétone/hexane. Les essais ont été réalisés sur mousses dopées puis extraites à l'ASE. **Il en ressort que le dichlorométhane n'est pas le meilleur solvant dans certains cas, on peut citer en exemple le chlorpyrifos ou le tébuconazole, mais qu'il fournit les meilleurs rendements en moyenne sur l'ensemble des molécules de la liste INERIS**

D'autres solvants tel l'hexane, un mélange hexane/dichlorométhane (50/50 ou 80/20) ou hexane /diéthyl éther (95/5) peuvent être employés, la procédure doit alors être adaptée.

8.2 EXTRACTION SOXHLET

L'extraction peut être réalisée sous dichlorométhane pendant 24 h mais aussi pendant 8 h sous éther diéthylique/hexane (5/95).

Bien que les volumes d'extraits soient ramenés au final à 2 cc, les volumes de solvants mis en œuvre sont à adapter en fonction de la taille des mousses afin de limiter dans le temps l'étape de concentration.

8.3 CONCENTRATION

Afin de pouvoir doser les composés à l'état de trace, les extraits obtenus sont concentrés.

Les solutions sont filtrées avec une laine de quartz recouverte de sulfate de sodium dans un tube Zymark que l'on place ensuite dans un turbo évaporateur.

Un courant d'azote évapore la solution jusqu'à atteindre un volume de 10 ml environ.

Pour éviter une évaporation totale à sec ou une perte de l'échantillon, 1 ml d'un élément lourd ou keeper comme le propanol-2 est ajouté.

Le volume final est repris avec de l'acétone à 2 ml.

Il convient de vérifier la validité de la méthode d'extraction employée lors de chaque modification concernant la liste des molécules recherchées. De même lors d'un changement dans la nature du solvant habituellement utilisé. Un pourcentage de récupération compris entre 60 et 120 % est considéré comme acceptable.

9. ANALYSE

Les pesticides sont analysés soit par chromatographie en phase gazeuse (GC) pour les composés thermorésistants et volatilisables, soit par chromatographie liquide haute performance (HPLC) pour les composés thermolabiles et les substances ionisées, ces deux appareils étant équipés d'un détecteur approprié.

Par exemple les organophosphorés et les chlorotriazines ou triazoles contenant un cycle aromatique azoté sont analysés par chromatographie en phase gazeuse équipée d'un détecteur thermoïonique (TSD). Les organochlorés et certains organophosphorés possédant des noyaux aromatiques et des atomes de chlore sont analysés par chromatographie en phase gazeuse équipée d'un détecteur à capture d'électrons (ECD). Ces détecteurs spécifiques sont couramment remplacés par une détection masse voire double masse qui apporte une meilleure résolution, abaisse les limites de détection d'un facteur moyen de 10 et limite les interférences plus particulièrement lorsque la liste des substances recherchées est importante.

Pour autant, les essais d'intercomparaison analytiques réalisés dans le cadre du LCSQA sur un nombre limité de substances (voir tableau p 18) ont montré que les écarts de résultats dépendaient moins des équipements analytiques mis en œuvre que du savoir-faire et de l'expérience des laboratoires en matière de purification d'échantillon, de méthodologie d'extraction et d'analyse des pesticides.

Cette partie sera de nouveau examinée en 2005 par le LCSQA/INERIS lors d'un nouvel exercice d'intercomparaison analytique, et par le groupe de travail AFNOR dans le cadre de l'élaboration du projet de norme NF X 43-059 partie 2.

10. BILAN

Ce recueil des données méthodologiques permet de constater que les paramètres du prélèvement au sens large (du conditionnement jusqu'à l'analyse) sont relativement bien maîtrisés.

Il subsiste néanmoins de nombreux points sur lesquels il est important de poursuivre les investigations :

- l'un des plus importants est la recherche ou le développement d'une méthode de collecte spécifique à certains composés volatils qui posent encore des problèmes méthodologiques. On peut y ajouter la mise au point d'un piègeage dédié au glyphosate et à son métabolite. Au final, les dispositifs de prélèvement à mettre en œuvre pour assurer un suivi global des pesticides actuellement recherchés par les AASQAs seraient donc triple (1 reprenant la méthodologie adaptée à une majorité de substances, 1 dédié au glyphosate, 1 spécifique aux composés au comportement atypique).

- dans le même ordre d'idée, la validation de la méthodologie de prélèvement a été effectuée pour un nombre de substances limitées mais aux caractéristiques physico-chimiques variées en terme de volatilité. Les AASQAs recherchent généralement un nombre élevé de molécules dont la plupart n'a pas fait l'objet de cette validation. Il apparaît important de pallier rapidement ce manque afin de confirmer les résultats obtenus pour ces molécules. Ces essais seraient à mener sur banc dynamique, par dopage puis balayage d'air zéro (installation LCSQA/INERIS), et à confirmer sur site par des essais de perçage tels que les réalisent les AASQAs. Dans ce cadre, le LCSQA/INERIS pourrait mettre à disposition des AASQAs des solutions de dopage mono ou multiconstituant sous forme de vial pour les composés issus des listes actuelles, mais aussi au fur et à mesure de l'évolution de ces listes ou lors de la mise sur le marché de nouvelles substances. Le LCSQA/INERIS pourrait en outre assurer les analyses de ce type d'essais

- la poursuite des essais de validation de l'équivalence des préleveurs s'avère nécessaire. Les données disponibles sont peu nombreuses et méritent d'être complétées. Les travaux en cours ou programmés dans les AASQAs devraient apporter des réponses à court terme.

- les mesures des AASQAs ont été menées avec des têtes TSP ou PM10 et concernent des sites différents. Aucune comparaison des prélèvements en simultanée sur un même site n'a été effectuée. Il convient de procéder à ce type d'essais, en y intégrant aussi les PM2.5 afin de préciser l'importance de la coupure granulométrique des particules sur les résultats de mesures. Ce paramètre est à étudier pour différentes typologies de sites (urbain, rural, proximité de trafic,...) et tenir compte ainsi des capacités d'adsorption particules/substances potentielles.

- les données actuellement délivrées sont peu fiables en terme de répartition gaz/particules. Cette répartition peut s'avérer importante lors de l'exploitation des données en terme sanitaire. Pour y accéder, il est nécessaire de déterminer les paramètres qui régissent cette distribution. Dans le même ordre d'idée, l'influence des particules en suspension est sans doute à prendre en compte dans la compréhension des phénomènes, de même que la prise en compte de la température et l'hygrométrie ambiantes. Une réflexion est à mener sur ce thème en intégrant les travaux de recherche universitaires.

- compte-tenu de la durée importante des prélèvements, l'influence de l'ozone sur les résultats de mesures affichés peut être envisagée, au même titre que les HAP. Une recherche bibliographique est à mener sur ce point particulier avant la définition de tests sur le terrain utilisant le Partisol Spéciation et ses cartouches de prélèvement équipées d'un système dénudeur.
- la détermination de la répétabilité des mesures est indispensable dans le contexte de l'incertitude associée au prélèvement. Dans le même but, la vérification de la qualité homogène et constante des mousses est à préconiser. Les fournisseurs seront à sensibiliser sur ce point.
- le retrait des supports après collecte est actuellement effectué immédiatement après l'arrêt des préleveurs, ce qui peut constituer une contrainte pour le personnel affecté à cette tâche. Quelques essais pourraient contribuer à déterminer l'influence du temps de latence des supports à l'intérieur des préleveurs en intégrant l'influence de la température interne du préleveur, cette dernière étant éminemment variable selon les saisons et la situation du préleveur.
- l'apport du dopage deutéré en tant que critère qualité de la validité du prélèvement est une option à retenir. Il faut vérifier dans quelles limites (gamme de concentration, nature des pesticides,...) les substances deutérées dopées peuvent refléter le comportement des pesticides en général.

