

NOTE DU LCSQA

THEME 5 : Métrologie – Polluants non réglementés

Observation des niveaux de concentration en pesticides dans l'air ambiant

Méthodologie de prélèvement et d'analyse du glyphosate dans l'air ambiant

F. MARLIERE, S. FABLE, F. GODEFROY, C. MARCHAND, JP BLANQUET, D. GRANIER

SYNTHESE

Le glyphosate est l'un des composés phytosanitaires les plus employés en France, en usage agricole mais aussi urbain et privé (désherbages divers). Ses caractéristiques de solubilité en font une substance qui n'est pas couverte par le champ d'application de la norme de prélèvement XP X 43-058 [AFNOR, 2007], relative aux pesticides. En effet, sa forte solubilité dans l'eau le rend insensible à l'extraction par solvant organique, contrairement aux autres pesticides et nécessite la mise en œuvre d'une extraction spécifique.

Cette note technique présente les principales recommandations en matière de prélèvement et d'analyse du glyphosate et de l'AMPA, son principal métabolite, dans l'air ambiant.

Ces éléments sont extraits d'un rapport plus complet décrivant les tests métrologiques et des campagnes de terrain réalisés dans le cadre du développement méthodologique effectué pour les milieux air ambiant et air intérieur (Rapport INERIS DRC-12-108763-13438A - Métrologie du glyphosate et de ses métabolites en air intérieur et extérieur: tests de dispositifs de prélèvements actifs.).

Ces travaux, étalés sur 2010 et 2011, ont été financés et réalisés pour la région Nord-Pas de Calais en collaboration avec la délégation régionale Nord-Pas de Calais de l'ADEME, et cofinancée par le LCSQA.

Des tests complémentaires devront cependant être réalisés afin de finaliser la validation de la méthode, en particulier sur les conditions de stockage des échantillons et sur le comportement de l'AMPA lors de la phase de prélèvement.

CONTEXTE ET OBJECTIFS

L'étude présentée concerne exclusivement la métrologie du glyphosate (N-(phosphonométhyl) glycine¹), et de ses métabolites. Elle a été financée et réalisée en collaboration avec la délégation Nord-Pas de Calais de l'ADEME, et a bénéficié d'un cofinancement du LCSQA. Cette note porte uniquement sur les résultats relatifs à l'air ambiant mais un rapport détaillé présente l'ensemble des travaux méthodologiques (en laboratoire et sur le terrain) réalisés à la fois pour l'air ambiant et l'air intérieur d'exploitation agricoles (INERIS DRC-12-108763-13438A).

Le glyphosate est l'un des composés phytosanitaires les plus employés en France, en usage agricole mais aussi urbain et privé (désherbages divers). Le glyphosate et ses métabolites se retrouvent quasi-principalement sous forme particulaire dans l'air du fait de leurs caractéristiques de volatilité (Cste de Henry de l'ordre de 10^{-10}) et de solubilité, qui font que cette substance qui n'est pas couverte par le champ d'application de la norme de prélèvement XP X 43-058 [AFNOR, 2007], relative aux pesticides. En effet, sa forte solubilité dans l'eau le rend insensible à l'extraction par solvant organique, contrairement aux autres pesticides, et nécessite la mise en œuvre d'une extraction spécifique. Ainsi, aucune méthodologie de prélèvement n'a été éprouvée concernant ce composé et ses métabolites. Il n'existe donc que très peu de données sur leurs concentrations retrouvées dans l'air ambiant.

Si la méthode d'analyse du glyphosate et de ses métabolites est maîtrisée, il n'en est pas de même pour la méthode de prélèvement et d'extraction. En effet, le LCSQA/INERIS participe depuis une dizaine d'années à l'élaboration de méthodes de prélèvement et d'analyse des pesticides dans l'air ambiant, et des tests avaient montré qu'après dépôt d'une quantité connue de glyphosate et de ses métabolites sur des filtres en microfibrilles de quartz (utilisés conventionnellement pour le piégeage et la quantification des pesticides dans leur phase particulaire), il n'avait pas été possible d'extraire ces substances dans des proportions suffisantes pour satisfaire aux critères du rendement d'extraction (60-120%) de la norme NF XP X 43-058. Ces substances restaient piégées dans les supports (rendement d'extraction < 10 %).

Ainsi, les objectifs de cette étude étaient les suivants :

- Identifier les supports de prélèvements et techniques d'extraction adéquats à la métrologie du glyphosate et de son principal dérivé l'Ampa (acide aminométhylphosphonique²).
- Tester en laboratoire les supports sélectionnés afin d'étudier les performances des méthodes analytiques à mettre en œuvre pour quantifier le glyphosate et l'Ampa (rendements d'extraction notamment) ; et de tester leur compatibilité avec les dispositifs de prélèvements retenus (stabilité du débit notamment).
- Réaliser une campagne de mesure sur site du glyphosate afin de vérifier les performances de la méthode mise au point en laboratoire en conditions réelles.

¹ N°CAS : 1071-83-6. <http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/1031>.

² N° CAS : 1066-51-9.

TESTS MÉTROLOGIQUES

Dispositifs et support de prélèvement

Afin de rester cohérent avec les usages en matière de prélèvement de pesticides, **les préleveurs retenus sont le Digital DA 80 et le Partisol**. Ils sont rappelés dans le tableau 1 dans leur configuration d'essai.

Tableau 1 : Préleveurs pour les mesures en air ambiant

DA80	Partisol
 A tall, green metal cabinet with a white sampling head on top. The head has a large cylindrical filter housing.	 A white, compact rectangular unit with a sampling head on top. The brand name 'Thermo' is visible on the front panel.
<p>Le DA80 est un préleveur disposant d'une tête de prélèvement PM₁₀, et d'un porte-filtre de diamètre 150 mm. Son débit de fonctionnement (réglable) a été fixé à 500 L/min (soit 30 m³/h).</p>	<p>Le Partisol est un préleveur disposant d'une tête de prélèvement PM₁₀, et d'un porte-filtre de diamètre 47 mm. Son débit de fonctionnement est de 16,7 L/min (soit 1 m³/h).</p>

Les caractéristiques physico-chimiques et plus particulièrement la constante de Henry du glyphosate (de l'ordre de 10⁻¹⁰) ont orienté la sélection de supports vers ceux adaptés à la quantification de la phase particulaire. Parmi les possibilités offertes, les filtres en quartz ont été retenus par soucis de cohérence avec les dispositifs de piégeage habituels de la phase particulaire des pesticides (plus d'informations disponibles en ligne sur www.lcsqa.org).

Ce choix offre la possibilité de prélever le glyphosate et ses métabolites en même temps que d'autres substances pesticides, et d'éviter le recours à un prélèvement dédié. Toutefois, le traitement de l'échantillon (extraction et analyse) resterait une opération spécifique, et implique le découpage du filtre échantillonné.

Stabilité du débit de prélèvement

Les filtres en microfibrilles de quartz étant retenus, des tests de stabilité du débit de prélèvement n'ont pas été requis. En effet, les filtres en microfibrilles de quartz sont communément utilisés avec les préleveurs retenus dans les mêmes conditions, sans problème de stabilité des débits connu.

Conditionnement des supports

Avant utilisation, les filtres en microfibrilles de quartz ont été calcinés dans un four à 500 °C pendant au minimum 4 h.

Extraction et analyse des supports

L'extraction des supports de prélèvement est réalisée à l'aide d'une solution d'eau acidifiée (HCl à 0,1%), d'un volume défini de 3 ou 20 ml selon la taille du filtre (47 mm ou 150 mm), dans un bain d'ultra-sons pendant 15 minutes. Les extraits sont ensuite analysés par dérivatisation post-colonne à l'OPA (orthophthalaldéhyde) sur une chaîne HPLC munie d'un Pickering et d'un détecteur fluorimétrique (norme FD T90-187-1 [AFNOR, 2010]). Avant analyse, les extraits ont été conservés au réfrigérateur à une température de 2 à 4°C.

Dopages statiques

Ils ont pour but d'évaluer les rendements d'extraction de la méthode analytique (support de prélèvement, extraction et analyse) mise en œuvre pour la quantification des substances recherchées. Cette opération consiste à doper les filtres en quartz, en déposant, à l'aide d'une seringue micrométrique, un volume connu d'une solution étalon des substances étudiées. Après imprégnation du support, celui-ci est extrait puis analysé selon le protocole analytique décrit plus haut.

Une méthode (support de prélèvement, extraction et analyse) relative à la quantification d'un pesticide est validée si le rendement d'extraction moyen est compris entre 60 et 120% [AFNOR, 2007]. Le coefficient de variation (CV) de répétabilité est également à prendre en considération.

Trois niveaux de dopage en glyphosate et en AMPA ont été retenus afin de couvrir la gamme (0,1 à 50 ng/m³) des teneurs en pesticides susceptibles d'être mesurées dans l'environnement, tout en prenant en compte la limite de quantification de la méthode analytique mise en œuvre (10 ng/filtre). Les essais ont été triplés.

Les rendements d'extraction moyens sont de 90 % pour le glyphosate et de 92 % pour l'AMPA, et la répétabilité inférieure à 5% dans les 2 cas. La méthode analytique (support de prélèvement, extraction et analyse) mise en œuvre dans le cadre de ces tests, sans conservation avant analyse, est validée pour la quantification du glyphosate et de l'Ampa dans l'air ambiant.

Tests de vieillissement

Afin de disposer d'informations sur la conservation du glyphosate et de ses métabolites, des tests de vieillissement ont également été effectués sur les supports de prélèvements et dans les extraits.

Un premier test de conservation a été réalisé sur des filtres dopés en glyphosate et AMPA qui ont été stockés au réfrigérateur (2-4°C) pendant 45 jours avant extraction et analyse. Les rendements d'extraction sont compris entre :

- 41 et 56% pour le glyphosate, avec un rendement moyen de 48% (CV = 12%),
- 41 et 54% pour l'Ampa avec un rendement moyen de 51% (CV = 10%).

Compte tenu de ces résultats médiocres, un second test de vieillissement (filtres et extraits) a été réalisé. Les filtres ont été conservés au réfrigérateur (2-4°C) après dopage. Ces filtres ont été extraits et analysés à t_0 (le jour du dopage) puis t_{0+7} jours, t_{0+14} jours, t_{0+21} jours et t_{0+28} jours. Par ailleurs, les 3 extraits relatifs aux filtres analysés à t_0 ont été conservés au réfrigérateur (2-4°C) et analysés à t_{0+7} jours, t_{0+14} jours, t_{0+21} jours et t_{0+28} jours.

Des différents tests de vieillissement, il ressort qu'**après prélèvement, les filtres peuvent être conservés au réfrigérateur, sans perte de glyphosate, jusqu'à 21 jours**. En effet, le rendement d'extraction reste stable, aux environs de 75%, pour les filtres analysés à t_0 et jusqu'à 21 jours après dopage. En revanche, pour les filtres analysés 28 jours après le dopage, une perte de 10% du rendement d'extraction est enregistrée, traduisant la transformation d'une partie du glyphosate.

Concernant la stabilité des extraits, les résultats obtenus montrent que **les extraits peuvent être conservés au moins 28 jours après extraction, au réfrigérateur**. En effet, le rendement d'extraction obtenu est globalement stable pour les différentes séries d'analyse entre $t_{0+7\text{jours}}$ et $t_{0+28\text{jours}}$, autour de 80%.

Dopages dynamiques

Les dopages dynamiques ont pour but de simuler un prélèvement et servent à évaluer la capacité de rétention du support de prélèvement vis-à-vis de la substance étudiée en condition de prélèvement. Ces tests sont notamment utiles pour étudier les phénomènes de « perçage » des supports de collecte, qui pourraient conduire à une sous-estimation des concentrations mesurées.

Ils finalisent la validation de la méthode de prélèvement /analyse du glyphosate et de l'AMPA. Le critère de validation à respecter est l'obtention d'une efficacité de piégeage moyenne comprise entre 60 et 120 % [AFNOR, 2007].

Ces tests de dopage dynamique ont été réalisés à titre indicatif car ces phénomènes de migration semblent peu probables pour le glyphosate et l'AMPA étant donné leurs propriétés de volatilité.

Pour chaque préleveur, deux gammes de concentrations ont été testées dans la gamme 0 – 10 ng/m³. Trois réplicats ont été réalisés. Les filtres ont été extraits et analysés au plus tard 24 h après la fin du test.

Les résultats obtenus pour le glyphosate et les différents niveaux de concentrations montrent que les taux de récupération sont compris entre 73 et 92 %, et entre 62 et 78 % pour le Partisol.

En conséquence, la méthode mise en œuvre, sans conservation avant analyse, est validée pour la quantification du glyphosate.

Pour l'Ampa, les résultats relatifs au Partisol ne sont pas satisfaisants quelle que soit la concentration (taux de récupération compris entre 18 et 49 %), de même que ceux du DA80 à basse concentration (taux de récupération compris entre 50 et 59 %).

On ne note pas de dégradation du glyphosate en AMPA sur la durée des essais. Compte-tenu des taux de récupération systématiquement inférieurs pour le Partisol comparé au Digitel, et de la différence de résultats avec les tests statiques, il semble qu'un phénomène de dégradation de l'AMPA ou d'adsorption sur le quartz soit favorisé sur le Partisol en raison d'une durée de 7 jours de prélèvement au lieu de 24 h pour le Digitel. Cette hypothèse restera à confirmer par des tests complémentaires.

VALIDATION DE LA MÉTHODE SUR SITE

L'objectif de cette campagne était de valider sur le terrain l'applicabilité sur site de la méthode de prélèvement retenue. De plus, l'objectif était également de pouvoir disposer de données de concentrations dans l'air du glyphosate et d'étudier la dispersion effective de ce composé dans l'air, suite au traitement de parcelles agricoles. En effet, étant donné sa faible volatilité, sa réelle propension à se retrouver en phase aérienne et à être dispersé dans l'air reste à confirmer.

Ce volet a été réalisé en collaboration avec l'Institut Pasteur de Lille3 (IPL), en charge des analyses des pesticides pour les campagnes de mesure d'Atmo NPdC, afin d'assurer un transfert opérationnel du protocole analytique pour les futures campagnes de mesure relatives au glyphosate et à ses dérivés.

³ A présent Eurofins IPL Nord.

La solution de glyphosate commerciale utilisée est du Prologue® (n° d'homologation : 2070092). Pour traiter un hectare, 3 l de solution sont dilués dans 120 l d'eau. La pulvérisation se fait à 80 - 100 cm du sol. L'angle de pulvérisation est de 90° par rapport l'axe de la rampe de pulvérisation (figure 1), qui dispose d'une buse de pulvérisation tous les 50 cm. Les rampes de pulvérisation sont équipées d'un système anti-dérive, permettant de ne pas produire de fines gouttelettes. Le traitement de la parcelle de 7 ha, reportée sur la figure 1, se déroule sur 20 minutes : un premier passage est réalisé sur le pourtour de la parcelle puis en lacets.

Figure 1 : Photographies du système de pulvérisation



Les préleveurs (2 Partisol et 2 DA80) ont été installés cote à cote en 2 points en limite de la parcelle traitée. Les mesures sur 24h ont été réparties afin de couvrir une période avant traitement, la période de traitement et la période post-traitement, afin de voir les éventuelles variations de concentration liées au traitement.

On retiendra de ce test sur site une très bonne cohérence sur les deux points de mesure tant pour les résultats relatifs aux DA80 qu'aux Partisol.

On aura observé, grâce au suivi sur 24h avec les DA80 une évolution des concentrations ambiantes :

- inférieures à 0,1 ng/m³ durant les 2 jours précédents le traitement
- une augmentation significative de la teneur en glyphosate dans l'air ambiant qui dépasse les 0,2 ng/m³ à partir du jour de traitement de la parcelle
- une tendance à l'augmentation des concentrations enregistrées avec un maximum à J_{traitement} + 2 (0,5 ng/m³ en moyenne pour les 2 points de prélèvement), ce qui pourrait laisser présager d'une certaine rémanence de la substance dans l'air.

Les concentrations mesurées à l'aide du Partisol sur 7 jours (0,2 ng/m³ en moyenne pour les 2 points de prélèvement) sont inférieures à celles mesurées par DA80 à partir du jour de traitement. Cette différence peut s'expliquer par une durée d'échantillonnage plus importante, couvrant une période avec une baisse potentielle des teneurs en glyphosate, quelques jours après le traitement (hypothèse qui reste à confirmer).

CONCLUSION

Ce travail aura permis de mettre au point une méthode de mesure du glyphosate et de son principal métabolite (Ampa) dans l'air ambiant, à partir de prélèvements réalisés à l'aide de préleveurs classiques (Partisol simple et Digitel DA80) sur des supports en microfibres de quartz, communément utilisés pour la quantification de la phase particulaire d'autres pesticides.

Il serait ainsi possible d'envisager un seul prélèvement, à la fois pour le glyphosate et d'autres pesticides, sans avoir recours à un prélèvement dédié. Cependant ceci implique de couper le filtre échantillonné, ce qui n'est pas sans impact sur la détection de certaines substances, en particulier lors de prélèvements sur Partisol.

Les tests méthodologiques ont permis la validation de la méthode pour le glyphosate au regard du critère du taux de récupération compris entre 60 et 120 % retenu dans la norme NF X PX 43058.

Le stockage entre 2 à 4 °C des échantillons non extraits peut se faire pendant 21 jours sans perte de glyphosate.

Les extraits peuvent être conservés dans les mêmes conditions jusqu'à 28 jours.

Des essais complémentaires sont toutefois nécessaires afin de d'expliquer le comportement sensiblement différent de l'AMPA entre les essais statiques et dynamiques, en particulier sur le Partisol. Il conviendrait, d'une part, de réaliser des tests de vieillissement de filtres dopés à température ambiante afin d'étudier une potentielle dégradation du glyphosate et de l'Ampa sur le support, en lien avec des prélèvements pouvant être conduits sur 7 jours. Par ailleurs, il conviendrait également de conduire un programme de tests de dopages dynamiques complémentaires, notamment à basses concentrations, afin d'étudier les différences de comportement constatées entre le glyphosate et l'Ampa, mais également entre des prélèvements sur 7 jours, à des débits de prélèvement différents.

Ce travail aura également permis d'acquérir des données de concentrations en glyphosate dans l'air. Les résultats obtenus montrent des niveaux de concentrations quantifiables, avec une augmentation de la teneur en glyphosate à partir du jour de traitement (0,25 à 0,54 ng/m³) par rapport aux jours précédant le traitement (0,03 à 0,07 ng/m³). De plus, cette augmentation de la concentration a également été constatée les jours suivants le traitement, mettant en évidence une certaine rémanence de la substance dans l'air.

RÉFÉRENCES

- Norme NF X PX 43058 : Air ambiant - Dosage des substances phytosanitaires (pesticides) dans l'air ambiant - Prélèvement actif.
- Norme NF X PX 43059 : Qualité de l'air - Air ambiant - Dosage des substances phytosanitaires (pesticides) dans l'air ambiant - Préparation des supports de collecte - Analyse par méthodes chromatographiques
- Rapport INERIS : Métrologie du glyphosate et de ses métabolites en air intérieur et extérieur : tests de dispositifs de prélèvements actifs - Appui technique dans le cadre du programme mis en œuvre par Atmo Nord-Pas-de-Calais pour la surveillance des pesticides dans l'air intérieur de logements d'exploitation agricoles (DRC-12-108763-13438A):