

# RAPPORT "ETUDE PHYTO AIR"

## Etude de la contamination du compartiment atmosphérique en produits phytosanitaires de la région Nord - Pas de Calais

de mars 2003 à mars 2005

**T. DELAUNAY** - Atmo Nord - Pas de Calais  
**F. LECOQ** - Institut Pasteur de Lille  
**P. LACOSTE** - Institut Pasteur de Lille  
**E. PICQUE** - Institut Pasteur de Lille



**PROJET COFINANCE  
PAR L'UNION EUROPEENNE**

en lien avec le comité de pilotage de l'ETUDE PHYTO AIR

## **REMERCIEMENTS**

Je tiens à remercier pour leur étude Madame Hélène Prouvost et Monsieur Christophe Declercq de l'Observatoire Régional de la Santé Nord-Pas de Calais (ORS). A l'aide des résultats de l'étude Phytoair, ils ont pu contribuer à évaluer l'exposition de la population aux pesticides et les conséquences sanitaire cette exposition au niveau régional.

**MEMBRES DU COMITE DE PILOTAGE**  
**DU PROJET PHYTO AIR**

<b>ADEME de Douai</b> (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)	Monsieur DEROUBAIX
<b>ADEME de Paris</b> (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)	Monsieur PERNIN
<b>Agence de l'Eau Artois-Picardie</b>	Madame GALLIAN
<b>APPA</b>	Monsieur BLANCHET
<b>Atmo Nord-Pas de Calais</b>	Monsieur DECHERF Madame SAGNIER Mademoiselle COQUELLE Madame DEROSIAUX Mademoiselle DOUGET Madame DELAUNAY Madame DRYJANSKI
<b>CDHR</b> (Comité Départemental de l'Habitat Rural)	Madame DESMETTRES
<b>Chambre d'Agriculture du Nord</b>	Monsieur LEFEBVRE Monsieur SIX
<b>Chambre d'Agriculture du Pas de Calais</b>	Madame NEMPONT
<b>Conseil Régional du Nord – Pas de Calais</b>	Monsieur DELZENNE Monsieur LERIQUE
<b>DIREN</b> (Direction Régionale de l'Environnement)	Monsieur FASQUEL Madame GOUSSARD
<b>DRAF - SRPV</b> (Direction Régionale de l'Agriculture et de la Forêt – Service Régional de la Protection des Végétaux)	Mademoiselle DESMARETZ
<b>DRASS</b> (Direction Régionale des Affaires Sanitaires et Sociales)	Monsieur COULPIER
<b>FREDON</b> (Fédération Régionale de Défense contre les Organismes Nuisibles)	Madame BAROIS
<b>INERIS</b> (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques)	Monsieur FARRET

**Institut Pasteur de Lille**

Monsieur LACOSTE  
Monsieur PICQUE  
Mademoiselle MARGAS  
Monsieur LECOQ

**MSA**

(Mutualité Sociale Agricole)

Madame DORDAIN

**O.R.S**

(Observatoire Régional de la Santé)

Monsieur DECLERCQ  
Madame PROUVOST

**UIPP**

(Union des Industries de la Protection des Plantes)

Monsieur MARQUET  
Monsieur TOURNAYRE

## ABREVIATIONS

AMM	Autorisation de Mise sur le Marché
APCI	Ionisation chimique à pression atmosphérique
API	Ionisation à Pression Atmosphérique
ASE	Extraction par solvant accélérée
DBCP	Dibromochloropropane
DE50 ou CE50	Dose ou concentration à effet chez la moitié de la population
DJA	Dose Journalière Admissible
DL50 ou CL50	Dose ou concentration létale (mort) chez la moitié de la population
DMSE	Dose maximale sans effet
DT50	Temps de demi-vie
ESI	Ionisation par électrospray
FMOC-Cl	9-fluorenylmethylchloroformate
H	Constante de Henry
LC-MS-MS	Chromatographie liquide – Spectrométrie de masse (tandem)
LMR	Limite maximale en résidus
POEA	Amine polyoxyéthylène
SAU	Surface agricole utile

### **Organismes**

ACTA	Association de Coordination Technique Agricole
AIRAQ	Association pour la Surveillance de la Qualité de l'Air en Aquitaine
AIRPL	Air Pays de la Loire – Réseau de Surveillance de la Pollution de l'Air Nantes – Estuaires de la Loire
AREMARTOIS	Association pour la Mise en Œuvre du Réseau d'Etude, de Mesure et d'Alerte pour la Prévention de la Pollution Atmosphérique dans le pays de l'Artois
AREMASSE	Association pour la Mise en Œuvre du Réseau d'Etude, de Mesure et d'Alerte pour la Prévention de la Pollution Atmosphérique en Scarpe - Sambre - Escaut
BCPC	British Crop Protection Council
CIRC	Centre International de Recherche sur le Cancer
COFRAC	Comité Français d'Accréditation
CORPEP	Cellule d'Orientation pour la Protection des Eaux contre les pesticides
CREDOC	Centre de Recherche pour l'Etude et l'Observation des Conditions de vie
DRAF-SRPV	Direction Régionale de l'Agriculture et de la Forêt Service Régional de la Protection des Végétaux
ENSP	Ecole Nationale de Santé Publique
EXTOXNET	Extension Toxicology Network
FREDEC	Fédération Régionale de Défense contre les Organismes Nuisibles des Cultures
INERIS	Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques
INMA	Institut National de Médecine Agricole
INRA	Institut National de la Recherche Agronomique
LERES	Laboratoire d'Etude et de Recherche en Environnement et Santé
LIG' AIR	Surveillance de la Qualité de l'Air en Région Centre
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
ORAMIP	Observatoire Régional de l'Air en Midi-Pyrénées
MSA	Mutualité Sociale Agricole
UIPP	Union des Industries de la Protection des Plantes
UPJ	Union des Parcs et Jardins

## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b>	<b>5</b>
---------------------	----------

<b>I – ETAT DES CONNAISSANCES : la contamination atmosphérique par les pesticides</b>	<b>6</b>
---	----------

<b>I-1 GENERALITES SUR LES PRODUITS PHYTOSANITAIRES (ou PESTICIDES)</b>	<b>6</b>
<b>I-1-1 Quelques définitions</b>	<b>6</b>
<b>I-1-2 Classifications</b>	<b>6</b>
I-1-2-a Classification par groupe chimique	6
I-1-2-b Classification par cible	7
<b>I-2 CONSOMMATION et UTILISATION DES PRODUITS PHYTOSANITAIRES</b>	<b>8</b>
<b>I-2-1 Historique</b>	<b>8</b>
<b>I-2-2 Consommation des produits phytosanitaires en France</b>	<b>8</b>
I-2-2-a Usage agricole	8
I-2-2-b Usage non agricole	9
<b>I-2-3 Les méthodes alternatives</b>	<b>10</b>
<b>I-3 REGLEMENTATION DES PRODUITS PHYTOSANITAIRES</b>	<b>12</b>
<b>I-3-1 Teneurs limites réglementaires</b>	<b>12</b>
I-3-1-a Eaux	12
I-3-1-b Aliments	12
I-3-1-c Atmosphère	12
<b>I-3-2 Autorisation de mise sur le marché</b>	<b>12</b>
<b>I-3-3 Produits phytosanitaires homologués</b>	<b>13</b>
<b>I-4 IMPACTS ENVIRONNEMENTAL ET SANITAIRE DES PRODUITS PHYTOSANITAIRES</b>	<b>14</b>
<b>I-4-1 Voies d'exposition</b>	<b>14</b>
I-4-1-a Inhalation	14
I-4-1-b Voie cutanéomuqueuse	14
I-4-1-c Ingestion	14
<b>I-4-2 Toxicité des produits phytosanitaires</b>	<b>15</b>
I-4-2-a Toxicité pour l'homme	15
I-4-2-b Ecotoxicité	17
<b>I-4-3 Etudes épidémiologiques</b>	<b>18</b>
I-4-3-a Pesticides et cancer	18
I-4-3-b Pesticides et troubles de la reproduction	18
I-4-3-c Pesticides et pathologies neurologiques	19

<b>I-4-4</b>	<b>Evaluation de l'impact des produits phytosanitaires</b>	<b>19</b>
	I-4-4-a Impact environnemental	19
	I-4-4-b Impact sanitaire lié à l'inhalation	19
<b>I-5</b>	<b>CONTAMINATION DE L'ATMOSPHERE PAR LES PRODUITS PHYTOSANITAIRES</b>	<b>22</b>
<b>I-5-1</b>	<b>Généralités : Contamination de l'environnement</b>	<b>22</b>
<b>I-5-2</b>	<b>Transfert dans l'atmosphère</b>	<b>23</b>
	I-5-2-a Dérive lors de l'application	23
	I-5-2-b Volatilisation post traitement	23
	I-5-2-c Erosion éolienne du sol	24
<b>I-5-3</b>	<b>Répartition phase gazeuse / phase particulaire</b>	<b>24</b>
<b>I-5-4</b>	<b>Transport dans l'atmosphère</b>	<b>25</b>
<b>I-5-5</b>	<b>Transformation chimique</b>	<b>25</b>
<b>I-5-6</b>	<b>Déposition atmosphérique</b>	<b>25</b>
	I-5-6-a Déposition sèche	25
	I-5-6-b Déposition humide	26
<b>I-6</b>	<b>ETUDES DE LA CONTAMINATION DE L'ATMOSPHERE PAR LES PRODUITS PHYTOSANITAIRES</b>	<b>27</b>
<b>II – MATERIELS ET METHODES</b>		<b>30</b>
<b>II-1</b>	<b>ECHANTILLONNAGE</b>	<b>30</b>
	II-1-1 Sites de prélèvements	30
	II-1-2 Sélections de la liste de molécules recherchées	32
	II-1-3 Conditionnement des supports de prélèvements	34
<b>II-2</b>	<b>PRELEVEMENT</b>	<b>35</b>
	II-2-1 Choix du préleveur	35
	II-2-2 Principe	35
	II-2-3 Blancs et doublons	36
	II-2-4 Cas du glyphosate	37

<b>II-3 ANALYSES</b>	<b>37</b>
<b>II-3-1 Appareillage d'extraction</b>	<b>37</b>
<b>II-3-2 Appareillage d'analyses chromatographiques</b>	<b>37</b>
<b>II-3-3 Extraction des supports de prélèvements</b>	<b>38</b>
II-3-3-a Méthode d'extraction pour l'analyse du glyphosate	38
II-3-3-b Méthode d'extraction pour l'analyse « multirésidus »	38
<b>II-3-4 Analyse par LC-MS-MS</b>	<b>38</b>
II-3-4-a Principe de l'analyse par LC-MS-MS	38
II-3-4-b Analyse du glyphosate par LC-MS-MS	39
II-3-4-c Analyse « multirésidus » par LC-MS-MS	40
II-3-4-d Contrôle qualité	40
<b>III – RESULTATS</b>	<b>41</b>
<b>III-1 NOMBRE DE PRELEVEMENTS</b>	<b>41</b>
<b>III-2 BLANC ET DOUBLONS PRELEVEMENTS</b>	<b>42</b>
<b>III-2-1 Blancs</b>	<b>42</b>
<b>III-2-2 Doublons</b>	<b>42</b>
<b>III-3 TENEURS GLOBALES EN PRODUITS PHYTOSANITAIRES</b>	<b>42</b>
<b>III-3-1 Teneurs globales annuelles</b>	<b>42</b>
<b>III-3-2 Teneurs globales mensuelles</b>	<b>44</b>
<b>III-3-3 Teneurs globales hebdomadaires</b>	<b>45</b>
<b>III-3-4 Répartition des teneurs globales hebdomadaires</b>	<b>46</b>
<b>III-4 TENEURS INDIVIDUELLES EN PRODUITS PHYTOSANITAIRES</b>	<b>56</b>
<b>III-4-1 Glyphosate</b>	<b>56</b>
<b>III-4-2 Autres molécules</b>	<b>56</b>
II-4-2-a Molécules détectées	56
II-4-2-b Teneur globale annuelle de chaque molécule détectée	57
II-4-2-c Teneur maximale de chaque molécule détectée	59
<b>III-5 REPARTITION PHASE PARTICULAIRE / PHASE GAZEUSE</b>	<b>67</b>
<b>III-5-1 Teneurs globales hebdomadaires</b>	<b>67</b>
<b>III-5-2 Répartition des teneurs globales hebdomadaires (filtres et mousses)</b>	<b>68</b>
<b>III-5-3 Molécules</b>	<b>78</b>



<b>III-6 FREQUENCE DE DETECTION DES PRODUITS PHYTOSANITAIRES</b>	<b>80</b>
<b>III-6-1</b> Fréquence de détection de mars 2003 à mars 2004	<b>80</b>
<b>III-6-2</b> Fréquence de détection d'avril 2004 à mars 2005	<b>81</b>
<b>III-6-3</b> Fréquence de détection des molécules sans autorisation de mise sur le marché	<b>82</b>
<b>III-6-4</b> Comparaison des fréquences avec les constantes de Henry	<b>82</b>
<b>III-6-5</b> Comparaison des fréquences avec les DL50	<b>83</b>
<b>III-6-6</b> Le cas du diphénylamine	<b>83</b>
<b>III-7 ETUDES DES CONDITIONS METEOROLOGIQUES ET DES RESULTATS OBTENUS DANS DIVERSES ETUDES</b>	<b>84</b>
<b>III-7-1</b> Etude des conditions météorologiques	<b>84</b>
<b>III-7-2</b> Etudes sur les pesticides dans l'air dans les autres régions	<b>84</b>
<b>III-7-3</b> Comparaison avec l'étude de la contamination des eaux de pluie par les produits phytosanitaires dans la région Nord-Pas de Calais	<b>86</b>
<b>III-8 EXPOSITION DE LA POPULATION AUX PESTICIDES DANS LA REGION NORD- PAS DE CALAIS : APPORTS DU PROGRAMME PHYTOAIR</b>	<b>87</b>
<b>IV – COMPARAISON AVEC LES PERIODES D'UTILISATION</b>	<b>92</b>
<b>IV-1</b> Molécules ayant une fréquence de détection importante	<b>92</b>
<b>IV-2</b> Molécules sans autorisation de mise sur le marché	<b>94</b>
<b>IV-2</b> Autres molécules	<b>94</b>
<b>V – BILAN DES TRAVAUX DU LCSQA</b>	<b>98</b>
<b>CONCLUSION</b>	<b>128</b>
<b>PERSPECTIVES</b>	<b>130</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>131</b>

## **INTRODUCTION**

Un produit phytosanitaire désigne toute substance chimique minérale ou organique, de synthèse ou naturelle utilisée pour protéger les végétaux contre les organismes nuisibles (mauvaises herbes, insectes, champignons...). Ces substances sont appliquées dans des zones agricoles ou des zones non agricoles (protection des végétaux et du bois ; entretien des jardins, des espaces verts, des routes et des voies ferrées ; traitement des locaux...), sous forme solide (granulés, poudres...) ou liquide (émulsions, solutions aqueuses...).

La France étant le 3<sup>ème</sup> consommateur mondial et le 1<sup>er</sup> utilisateur européen, s'intéresse au devenir des produits phytosanitaires dans l'environnement.

En effet, les différents milieux (sols, eaux, air) ainsi que les produits alimentaires peuvent tous être contaminés par les pesticides à des niveaux variables.

Actuellement, au niveau régional, les pesticides sont recherchés dans les eaux destinées à la consommation humaine dans le cadre du contrôle sanitaire des DDASS du Nord – Pas de Calais ainsi que dans les eaux de surface et souterraines par les Réseaux de Mesure de l'Agence de l'Eau Artois - Picardie. Par contre, aucune donnée sur la présence de ces produits phytosanitaires dans l'air de la région n'est disponible.

En 1999, à l'initiative de l'Institut Pasteur de Lille, une étude d'une durée de 4 ans, cofinancée par l'Agence de l'Eau Artois Picardie, le Conseil Régional Nord - Pas de Calais et de l'Europe (crédits FEDER gérés par la DIREN), a démontré la présence de produits phytosanitaires dans les eaux de pluie dans la Région Nord - Pas de Calais.

A la suite de ces résultats et grâce à l'évolution des techniques de prélèvements, l'Institut Pasteur de Lille a souhaité poursuivre ses recherches dans le compartiment atmosphérique avec le soutien financier du FEDER, du Conseil Régional du Nord – Pas de Calais, de l'ADEME et de la DIREN.

Le projet PHYTO AIR « Etude de la contamination atmosphérique par les produits phytosanitaires dans la région Nord – Pas de Calais » a été mis en place en Mars 2003 avec l'aide des Réseaux de Mesure de la Qualité de l'Air de la région Nord – Pas de Calais.

L'objectif de cette étude d'une durée de deux ans est de mettre en évidence la présence et le comportement physico/chimique de produits phytosanitaires dans le compartiment atmosphérique sous la forme particulaire et gazeuse. Mais aussi d'identifier au niveau sanitaire, une éventuelle exposition des populations.

L'évaluation porte sur trois sites de la région Nord – Pas de Calais, un site urbain (Lille) et deux sites péri-urbains (Courcelles les Lens et Caudry). Au cours de l'étude, sur chacun des sites, les Réseaux de Mesure de la Qualité de l'Air effectuent des prélèvements d'air hebdomadaires à moyen débit (1m<sup>3</sup>/h) sur lesquels sont recherchés une centaine de produits phytosanitaires (composés d'herbicides, de fongicides et d'insecticides).

Dans ce rapport, après quelques généralités sur les produits phytosanitaires et une synthèse des principales études en France et à l'étranger sur la contamination atmosphérique par les pesticides, nous présenterons le matériel et les méthodologies employés pour la réalisation de cette étude. Enfin, les résultats et leur exploitation seront présentés pour l'ensemble des deux années du projet.

## I – ETAT DES CONNAISSANCES : la contamination atmosphérique par les pesticides

### I-1 GENERALITES SUR LES PRODUITS PHYTOSANITAIRES (ou PESTICIDES)

#### I-1-1 Quelques définitions

Le terme **pesticides** est une appellation générique couvrant toutes les substances (molécules) ou produits (formulations) qui **éliminent les organismes nuisibles**, qu'ils soient utilisés dans le secteur agricole ou dans d'autres applications. Parmi les pesticides, on distingue réglementairement :

- les **produits phytosanitaires** : ce sont des substances chimiques minérales ou organiques, de synthèse ou naturelles. Ces substances sont similaires aux biocides, mais elles sont destinées à des emplois différents : elles sont utilisées pour la **protection des végétaux** contre les maladies et contre les organismes nuisibles aux cultures.
- les **biocides** : ce sont des substances actives et des préparations contenant une ou plusieurs substances actives utilisées par exemple dans des applications comme la conservation du bois, la désinfection, ou certains usages domestiques, etc., pour détruire, dissuader, neutraliser ou prévenir l'action des organismes indésirables ou nuisibles (ravageurs), ou pour les contrôler de toute autre manière que ce soit.

Les pesticides désignent tout aussi bien :

- **La substance active** qui est une substance ou un micro-organisme qui détruit ou empêche l'agent nuisible de s'installer ou de se développer sur la culture et les récoltes.
- **La spécialité commerciale ou préparation** est composée d'une ou plusieurs substances actives ainsi qu'un certain nombre d'adjuvants, des solvants, des ingrédients inertes, des substances résiduelles associés à la substance active.
- **Les adjuvants** peuvent être des agents mouillants, des émulsifiants, des agents adhésifs, des agents anti-moussants, des agents épaississants, des agents activateurs, des agents de prolongation, des agents anti-agglutinants. Leur rôle est de modifier des caractéristiques telles que l'efficacité ou la phytotoxicité, en modifiant le mode de dispersion du produit ou sa persistance.

**Les métabolites** sont des molécules qui apparaissent au cours de la dégradation du produit.

#### I-1-2 Classifications

Les produits phytosanitaires sont classés par grandes familles selon un double classement, par groupe chimique ou par cible :

##### I-1-2-a Classification par groupe chimique

- Les triazines
- Les urées
- Les azoles
- Les carbamates
- Les organophosphorés
- Les anilides
- Les morpholines
- Les organochlorés

- Les uraciles
- Les phénoxyalcanoïques
- Les amides
- Les triazinones
- Les strobilurines...

*I-1-2-b Classification par cible*

Les produits phytosanitaires sont aussi classés selon la nature de l'espèce nuisible. On distingue principalement trois grandes familles :

- **Les insecticides :**

Les insecticides sont destinés à lutter contre les insectes en les tuant ou en empêchant leur reproduction pour la protection des cultures. Insecticides de contact, d'ingestion ou d'inhalation, ils sont souvent les plus toxiques.

- **Les fongicides :**

Les fongicides sont destinés à lutter contre les maladies des plantes provoquées par des champignons ou des mycoplasmes, notamment en éliminant les moisissures et les espèces nuisibles aux plantes.

- **Les herbicides :**

Les herbicides sont destinés à lutter contre certains végétaux (les « mauvaises herbes ») qui entrent en concurrence avec les plantes à protéger en ralentissant leur croissance. Herbicides de contact ou systémiques, ils agissent par absorption foliaire ou racinaire.

Les autres familles de pesticides correspondent à des composés destinés à combattre des cibles spécifiques :

- Nématicides (contre les vers)
- Acaricides (contre les acariens)
- Rodenticides (contre les rongeurs)
- Molluscicides (contre les limaces)
- Algicides (contre les algues)
- Corvicides (contre les oiseaux ravageurs).

## **I-2 CONSOMMATION et UTILISATION DES PRODUITS PHYTOSANITAIRES**

### **I-2-1 Historique**

De tout temps, l'homme a essayé de protéger ses cultures et ses récoltes des divers ennemis, mais il est resté souvent désarmé contre ces fléaux. Jusqu'à la seconde guerre mondiale, l'agriculture utilisait principalement des dérivés minéraux (soufre, sulfate de cuivre, arséniate de plomb...) ou végétaux (nicotine, pyrèthre, roténones).

A partir des années 40, les premiers pesticides de synthèse vont apparaître sur le marché. Les organochlorés (insecticides) vont dominer le marché pendant plusieurs décennies. Aussi à la même époque, les insecticides organophosphorés ainsi que les acides phenoxyalcanoïques (herbicides) vont se développer. Des résultats très positifs seront observés quant à l'augmentation des rendements agricoles.

Après 1950, le redressement économique et l'évolution des structures agricoles entraînent un essor considérable du nombre de pesticides organiques de synthèse. (Ex : les urées substituées)

Depuis les années 1980, la tendance est à la consolidation du marché des grandes familles de pesticides récemment apparues ou à une recherche de propriété nouvelles à l'intérieur de ces familles.

### **I-2-2 Consommation des produits phytosanitaires en France**

Aujourd'hui, la France est l'un des principaux pays utilisateurs de pesticides avec une grande diversité des substances actives et formulations commercialisées (environ 500 substances actives et 3000 formulations commercialisées).

Avec ses 14,3 millions d'hectares de forêts et 18 millions d'hectares de productions végétales diverses, la France est le 3<sup>ème</sup> consommateur mondial de produits phytosanitaires après les Etats-Unis et le Japon.

Notre pays est le 1<sup>er</sup> utilisateur de pesticides en Europe, du fait qu'il est aussi le 1<sup>er</sup> producteur agricole européen (21,7% de la production totale de l'Union Européenne et 1<sup>er</sup> producteur européen de maïs) et qu'il dispose de la plus grande surface agricole utilisée (SAU : 284 millions d'hectares soit 22% de la SAU totale). La consommation de substances actives phytosanitaires est de 4,4kg/ha de surface agricole qui situe la France en 5<sup>ème</sup> position au niveau des pays européens, après les Pays-bas (17,5%), la Belgique (10,7%), l'Italie (7,6%) et la Grèce (6.0 %) (Source UIPP).

#### **I-2-2-a Usage agricole**

Ces dernières années, la consommation de produits phytosanitaires pour l'agriculture se répartit par famille de produit de la manière suivante :

**Tableau I-1 :** Tonnages de substances actives phytosanitaires entrant dans la composition des spécialités commercialisées par les adhérents de l'UIPP entre 1999 et 2004. (Usage agricole)

<b>Tonnages de substances actives phytosanitaires entrant dans la composition des spécialités commercialisées par les adhérents de l'UIPP (en tonnes)</b>						
<b>Année</b>	<b>1999</b>	<b>2000</b>	<b>2001</b>	<b>2002</b>	<b>2003</b>	<b>2004</b>
Fongicides	63021	52834	54130	44400	39300	37200
Insecticides	3612	3103	2488	2300	2200	2400
Herbicides	42462	30845	32121	28800	24500	26100
Divers	11407	7911	10896	8000	8500	10400
<b>Total</b>	<b>120502</b>	<b>94693</b>	<b>99635</b>	<b>83500</b>	<b>74500</b>	<b>76100</b>

Les produits phytosanitaires utilisée en majorité en agriculture est celle des fongicides (49 à 56%), suivie par les herbicides (32 à 35%). Tandis que les insecticides représentent environ 3% du volume annuel consommé.

Pour expliquer les tendances des dernières années des tonnages en zones agricoles (-37% en 2004 par rapport à 1999), plusieurs facteurs peuvent être avancés parmi lesquels :

- Les contraintes économiques qui pèsent sur les exploitations agricoles. La baisse des prix agricoles engage les agriculteurs à réduire leurs coûts et donc leurs investissements en terme d'intrants;
- Les modifications de comportements (plus de raisonnement dans l'utilisation des produits, développement de l'agriculture raisonnée...);
- Les évolutions réglementaires et notamment le retrait de nombreuses substances actives;
- Les efforts de la recherche pour développer de nouvelles substances actives ayant une dose/ha plus faible.

#### I-2-2-b Usage non agricole

Parallèlement à l'utilisation agricole (grandes cultures, viticulture, maraîchage, horticulture), environ 10000 tonnes de produits phytosanitaires sont utilisées par l'industrie (protection du bois), les gestionnaires privés d'infrastructures autoroutières, les services départementaux (entretien des routes) et communaux (entretien des espaces verts), les particuliers (jardinage, traitement de locaux), les Voies Navigables de France, la SNCF (entretien des voies ferrées), les golfs... Cet usage non agricole ne représente qu'environ 10% de la consommation totale des pesticides mais participe également à la pollution phytosanitaire du milieu aquatique et à l'exposition de la population.

#### • **Les jardins**

Selon Cheroux (UPJ), les Français ont acheté 8443 tonnes de produits phytosanitaires durant l'année 2000 pour un usage non agricole afin de traiter leurs 13 millions de jardins. La répartition était la suivante :

60% pour le gazon, 23,5% pour les zones non cultivées, 8,8% pour les potagers et 7,7% pour les haies, les fleurs...

Il note aussi que seul la moitié des jardins sont traités. Mais que les particuliers qui vont utiliser des produits phytosanitaires dans leurs jardins sont en règle générale très peu avertis des précautions à prendre.

- **Les espaces verts**

Les « espaces verts » sont ceux des collectivités locales (parcs et jardins, trottoirs, terrains de sport, cimetières...), des terrains de golf et des terrains des infrastructures de transport (bords d'autoroutes, SNCF...).

En 2001, la quasi-totalité des 1975 tonnes utilisées est constituée d'herbicides. Les collectivités locales consomment 70 % du total. Tandis que les golfs eux consomment essentiellement des fongicides.

Le réseau ferré en France représente 115000 hectares dont 70000 hectares de voies ferrées. Traitant une surface de 55000 hectares, la SNCF a réduit ses usages de produits phytosanitaires de 40% entre 1984 et 2001, soit de 397 à 236 tonnes (7,2 à 4,3 kg/ha), par l'utilisation de «trains désherbeurs» munis de caméras de reconnaissance de végétation pour doser l'épandage, par la gestion des épandages et par la sélection des produits (Source : SNCF).

Les données de l' UPJ (Union des Parcs et Jardins) et les données des enquêtes régionales réalisées entre 1998 et 2005 ont permis d'estimer la répartition de l'utilisation des produits phytosanitaires en France.

**Tableau I-2 : Répartition de l'utilisation des produits phytosanitaires.**

		<b>Tonnage</b>	<b>%</b>
	<b>Usage agricole</b>	95100	<b>91</b>
<b>Usage non agricole</b>	Particuliers	8500	<b>9</b>
	Collectivités	1000	
	SNCF	200	
	Subdivisions DDE	60-70	
	Autres	130-140	
	<b>TOTAL</b>	<b>105000</b>	<b>100</b>

Les produits phytosanitaires utilisée en majorité pour l'entretien des jardins et des espaces verts est celle des herbicides (85%), suivie de loin par les fongicides (8%) et les insecticides (2% du volume annuel consommé).

### **I-2-3 Les méthodes alternatives**

Miquel (2003) signale qu'il n'existe pas de véritable solution alternative aux pesticides au moins pour les herbicides des grandes cultures céréalières mais il existe des traitements de substitution pour les insecticides et les fongicides. Des méthodes permettant de réduire les apports d'intrants existent :

- La rotation des cultures qui permet une meilleure gestion des adventices, maladies et parasites;
- La lutte par confusion sexuelle/insectes (pratiquée couramment aujourd'hui en arboriculture fruitière)
- Le désherbinage (traitement sur le rang, binage entre les rangs pour le maïs)
- Les insectes auxiliaires (mise en place de haies et de bandes enherbées pour préserver ces insectes (ex : coccinelle).
- Le compagnonnage qui consiste à planter autour des plantes à protéger d'autres plantes qui éloignent les insectes (les capucines, les géraniums ou la coriandre qui éloignent les pucerons des rosiers, ...)
- Les « tisanes naturelles » (mélanges de rhubarbe, d'oignons, d'ail et de savons, radicales pour chasser les insectes ...)

*Produits phytosanitaires dans l'atmosphère de la Région Nord – Pas de Calais*

- Les méthodes mécaniques (herse étrilles, herse rotatives...)
- Les méthodes thermiques (problème : augmentation de l'effet de serre)



### **I-3 REGLEMENTATION DES PRODUITS PHYTOSANITAIRES**

La réglementation française applicable à l'usage des pesticides s'intéresse aux substances, à leur mise sur le marché, à leur présence dans les eaux et leurs résidus dans les produits d'alimentation.

#### **I-3-1 Teneurs limites réglementaires**

La réglementation française fixe des teneurs limites dans l'eau et les aliments pour toutes les substances actives de pesticides.

##### I-3-1-a Eaux

Les limites réglementaires françaises concernant les pesticides dans **les eaux destinées à la consommation humaine** à l'exception des eaux minérales sont fixées par le décret 2001-1220 du 20 décembre 2001 :

- Dans les eaux brutes utilisées pour la production d'eau potable :
  - 2µg/l par substance individualisée ;
  - 5µg/l pour le total des pesticides quantifiés.
- Dans l'eau de boisson :
  - 0,1µg/l par substance individualisée (sauf aldrine, dieldrine, heptachlore et époxyde d'heptachlore à 0,03 µg/l);
  - 0.5µg/l pour le total des pesticides quantifiés (y compris les produits de dégradation).

Ce décret reprend pour l'essentiel les normes fixées antérieurement par le décret du 3 janvier 1989 transposant la directive européenne 80-777 du 15 juillet 1980. Cette directive a été modifiée par la directive 98/83 du 3 novembre 1998 qui conserve les mêmes contraintes que celles fixées en 1980 mais en étendant les seuils antérieurement applicables aux seules molécules mères, à leurs métabolites ainsi qu'aux produits de dégradation.

##### I-3-1-b Aliments

Les limites maximales en résidus (LMR) sur **les produits d'alimentation** traités aux pesticides sont fixées par produit et par catégorie, voire par type de fruit (en mg/kg) par l'arrêté du 5 août 1992 modifié par l'arrêté du 18 septembre 2002.

##### I-3-1-c Atmosphère

Aucune législation ne fixe la teneur limite acceptable en pesticides de **l'atmosphère (air, brouillards ou eaux de pluie)**.

#### **I-3-2 Autorisation de mise sur le marché**

Dès novembre 1943, la législation stipule qu'aucune formulation phytosanitaire ne peut être mise sur le marché sans avoir obtenu au préalable une homologation.

Jusqu'en 1991, les matières actives et préparations étaient homologuées de façon indépendante dans les états membres de la communauté européenne, selon la législation propre à chacun des pays. Désormais, la procédure d'homologation à une dimension européenne puisqu'au niveau communautaire il existe **la directive 91/414/CEE du 15 juillet 1991**

Le «comité phytosanitaire permanent» décide de l'inscription sur une liste évolutive des substances actives autorisées selon la toxicité et l'écotoxicité (les matières actives utilisées avant l'entrée en

vigueur de la directive sont soumises à un réexamen dont l'échéance est fixée à 2008). La directive européenne a été transcrite en droit français par le **décret n°94/359 du 9 mai 1994 et l'arrêté du 6 septembre 1994**.

Pour qu'un produit phytopharmaceutique obtienne une autorisation de mise sur le marché français (c'est-à-dire l'homologation pour permettre la distribution, la commercialisation et l'utilisation), le demandeur doit prouver par :

- Un dossier toxicologique : l'innocuité de ce produit pour l'homme (utilisateur et consommateur) et pour l'environnement ;
- Un dossier biologique : l'efficacité et la sélectivité du produit sur la ou les cultures traitées.

Les autorisations de mise sur le marché de la spécialité commerciale sont valable 10 ans renouvelable. Elles sont délivrées à l'appréciation des états membres par le Ministère de l'Agriculture pour un produit et pour un ou plusieurs usages agricoles.

Une spécialité commerciale peut être retirée du marché si :

- La substance active s'avère insuffisamment efficace par rapport à l'objectif fixé ;
- La cible à éliminer développe une résistance à la substance active ;
- La spécialité commerciale renfermant la substance active ne montre pas les résultats financiers escomptés et n'a plus d'intérêt pour la firme qui le détient;
- Les nouveaux résultats scientifiques indiquent une nouvelle toxicité de la substance active.
- Impacts environnementaux détectés dans l'eau

La commercialisation et/ou l'utilisation de molécules peuvent être interdites, soit localement, soit temporairement, soit par une mesure générale. La mise en application de l'interdiction de commercialisation et d'utilisation n'est pas immédiate.

Exemple : Atrazine (désherbant du maïs) : homologation en 1959, diminution des doses d'emploi en 1990 puis en 1997, interdiction d'utilisation sur les zones non agricoles en 1997, interdictions locales notamment en Bretagne en 1998, avis d'interdiction totale en 2001 avec la date limite de distribution fixée au 30 septembre 2002 et la date limite d'utilisation fixée au 30 septembre 2003.

### **I-3-3 Produits phytosanitaires homologués**

Les produits phytosanitaires homologués sont répertoriés :

#### **Au niveau international :**

- Dans « The Pesticide Manual », un compendium international écrit par le BCPC (British Crop Protection Council) : 13<sup>ème</sup> édition, 2003.

#### **En France :**

- Dans l'index phytosanitaire ACTA (Association de Coordination Technique Agricole) : 39<sup>ème</sup> édition, 2003 ;
- Dans le catalogue des produits phytopharmaceutiques et de leurs usages établi par le Ministère de l'Agriculture français (<http://e-phy.agriculture.gouv.fr>).

## **I-4 IMPACTS ENVIRONNEMENTAL ET SANITAIRE DES PRODUITS PHYTOSANITAIRES**

Les premières accusations d'atteinte à la santé des personnes et à l'environnement furent amenées par le livre « Silent spring » de Carson R. paru aux Etats Unis en 1962. Il révéla l'extrême nocivité planétaire du DDT (mis sur le marché en 1942) qui, malgré son interdiction quasi générale, se trouve encore dans l'environnement.

En 2002, l'ouvrage « Pesticides, le piège se referme » écrit par Veillerette F. dénonce la nocivité de nombreux pesticides qui s'accumulent dans l'environnement. Ces produits sont présents aussi bien dans les zones rurales qu'au sein des villes.

Les pesticides étant retrouvés dans tous les milieux, les voies d'exposition sont donc multiples.

### **I-4-1 Voies d'exposition**

L'homme mais aussi les animaux sont exposés aux pesticides, sous forme de résidus présents dans l'eau de boisson et dans la nourriture mais aussi via l'air respiré et à travers la peau (manipulation des substances sans protection individuelle).

Les produits phytosanitaires présents dans l'atmosphère seront inhalés et rentreront en contact avec la peau avant ou après leur épandage (Spear, 1991). Les agriculteurs ou les ouvriers d'exploitation agricole qui réalisent les mélanges et traitements seront les personnes les plus exposées.

#### I-4-1-a Inhalation

Les agriculteurs lors de la préparation et de l'épandage sont sujets à des concentrations de l'air en pesticides très importantes ainsi que leur famille vivant à proximité des épandages ou manipulant des vêtements contaminés. Le LERES (Laboratoire d'Etude et de Recherche en Environnement et Santé) de l'ENSP (Ecole Nationale de Santé Publique) a montré que la concentration en pesticides à l'intérieur de la cabine d'un tracteur lors de l'épandage atteint le  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  soit mille fois supérieure aux concentrations observées dans l'air ambiant (Charbonnel, 2003).

L'exposition d'une famille au diazinon, a permis de démontrer des troubles du fonctionnement et du développement du système nerveux central. Mais aussi d'autres manifestations, telles que des troubles osseux, des perturbations endocriniennes et des maux de tête. Les parents sont toutefois moins exposés au effet du diazinon que les enfants (Dahlgren et al., 2004).

Plusieurs autres études ont montré une exposition supérieure aux valeurs sans effet chez l'homme à la suite de l'utilisation de certains produits domestiques (produits de traitement des bois ou tissus, insecticides, produits antiparasitaires, ...) dans les maisons : 85% des pesticides inhalés par les enfants proviennent de l'air intérieur (Leiss et Savitz, 1995).

#### I-4-1-b Voie cutanéomuqueuse

Des expositions aiguës par des troubles au niveau de l'épiderme (Brûlures chimiques au niveau des yeux, lésions cutanées) sont les symptômes rencontrés par des agriculteurs suite à l'utilisation de pesticides sans protection (Fabre et al., 1998) ou par des enfants jouant sur une pelouse récemment traitée. Dahlgren et al. (2004), ont observé des phénomènes proches (Erythèmes persistants, irritation des yeux et conjonctivites...) sur des enfants exposés au diazinon.

#### I-4-1-c Ingestion

Une étude a indiqué que, pour 7 pesticides, la consommation potentielle est supérieure à 200% de la DJA (Dose Journalière Admissible) (CREDOC, 1994).

La population peut être exposée aux pesticides par la consommation d'eau contaminée mais c'est une voie beaucoup moins importante que les aliments : l'apport en pesticides de l'eau est 5 à 20 fois inférieur à celui de l'alimentation (LERES, 2001).

#### **I-4-2 Toxicité des produits phytosanitaires**

La toxicité d'une substance chimique est estimée à partir de la dose (ou concentration) qui provoque un effet particulier chez la moitié, statistiquement, de la population soumise au toxique (DE50 ou CE50). Si cet effet est la mort, on parle de dose létale (DL50 ou CL50). La dose maximale sans effet (DMSE) est la dose immédiatement inférieure à celle qui provoque le moindre effet dans la même épreuve expérimentale.

##### I-4-2-a Toxicité pour l'homme

L'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) retient comme facteurs influant sur la toxicité des pesticides pour l'homme :

- La dose ;
- Les modalités de l'exposition ;
- Le degré d'absorption ;
- La nature des effets de la matière active et de ses métabolites ;
- L'accumulation et la persistance du produit dans l'organisme.

et compte 1 million d'empoisonnements dans le monde dont 20000 décès surtout dans les pays en voie de développement confrontés à des produits interdits d'usage dans les pays industrialisés avec symptômes liés aux muqueuses (40%), aux voies digestives (24%) et aux voies respiratoires (20%).

Dans le secteur agricole, la MSA (Mutualité Sociale Agricole) a créé en 1991, en partenariat avec l'INMA (Institut National de Médecine Agricole), un réseau national de toxicovigilance agricole étendu à toute la France depuis le 1<sup>er</sup> janvier 1997.

Selon la MSA, les intoxications surviennent en majorité avec l'utilisation des fongicides (36%), des insecticides (31%) et des herbicides (21%). Comparativement à la quantité de produits mis sur le marché, les insecticides entraînent souvent les troubles les plus graves d'ordre neuromusculaires. Les fongicides sont plutôt irritants par des troubles cutanés et les herbicides sont souvent mis en cause dans les troubles digestifs.

Pour apprécier la toxicité d'un produit, il faut considérer la toxicité directe (accident de manipulation) et la toxicité chronique (diffusion de la pollution dans l'environnement) qui est plus difficile à déceler.

##### **• La toxicité aiguë**

Certains produits peuvent présenter une toxicité aiguë importante en pénétrant dans l'organisme, principalement par la peau, mais ils peuvent être éliminés facilement par l'organisme.

La toxicité à court terme est quantifiée par la DL50 (Dose Létale 50 : quantité de matière active qui, administrée en une seule fois, par ingestion ou voie cutanée, entraîne la mort de 50% des animaux traités) : plus la DL50 est basse, plus le produit est dangereux.

Les valeurs de DL50 pour chaque pesticide détecté ont été mesurées par voie orale sur le rat.

**Tableau I-3 :** Valeurs des DL 50 par voie orale sur le rat pour les pesticides détectés. (Source: The Pesticide Manual)

Pesticides détectés	DL50 (mg/kg)
2,4-D	639-764
Alachlore	930-1350
Aldicarbe	0.93
Atrazine	1869-3090
Azoxystrobine	> 5000
Bromacile	2000 (male), 1300 (femelle)
Bromoxynil	190
Butraline	1170 (male), 1049 (femelle)
Carbaryl	850 (male), 500 (femelle)
Carbétamide	> 2000
Carbofuran	8
Chlorothalonil	> 10000
Chlorpyrifos-méthyl	> 3000
Chlortoluron	> 5000
Cymoxanil	1196
Cyproconazole	1020
Cyprodinil	> 2000
Déisopropylatrazine	-
Déséthylatrazine	-
Déséthylterbuthylazine	-
Diazinon	1250
Dieldrine	-
Diflufénicanil	> 2000
Dimefuron	> 5000
Dimethenamid	1570
Diphénylamine	1165-2000
Diuron	3400
Endosulfan	70
Epoxyconazole	> 5000
Ethidimuron	-
Ethiofencarbe	200
Ethion	208
Ethoxyquine	1920
Fenpropidine	> 1447
Fenpropimorphe	> 1467
Fluroxypyr	2405
Flusilazole	1100
Glyphosate	5600
Heptachlore	147-220
Hexaconazole	2189 (male), 6071 (femelle)
Imazaméthabenz-méthyl	> 5000
Isoproturon	1826-2417
Krésoxim-méthyl	> 5000
Lindane	88-270
MCPA	700-1160
MCPP	300-700
Metalaxyl	633
Metazachlore	2150
Metobromuron	2603
Metolachlore	2780
Metribuzine	510
Monuron	3600
Oxydémeton-méthyl	50
Pendimethaline	> 5000
Phenmediphame	> 8000
Prochloraze	1600-2400
Prométryne	5233
Propiconazole	1517

Pesticides détectés	DL50 (mg/kg)
Propyzamide	8350 (male), 5620 (femelle)
Prosulfocarbe	1820 (male), 1958 (femelle)
Pirimicarbe	142
Terbutryne	2500
Tetraconazole	1248 (male), 1031 (femelle)

La réglementation française a classé ces substances en 3 classes :

- Très toxiques : DL50 inférieures ou égales à 25 mg/kg
- Toxiques : DL50 comprises entre 25 et 200 mg/kg
- Nocives : DL50 comprises entre 200 et 2000 mg/kg

On constate que parmi les substances détectées, deux d'entre elles sont classées en « Très toxiques » : l'aldicarbe, le carbofuran. Six substances sont classées « Toxiques » et le reste des substances sont classées « Nocives ».

On dispose des données sur la toxicité aiguë pour l'homme (mesurée de façon normalisée par expérimentation sur des animaux de laboratoire, nécessaire à l'homologation du produit) pour presque toutes les matières actives mais peu de données existent sur leur toxicité chronique.

Au niveau national, le réseau Phyt'attitude a été créé en 1991 par la Mutualité Sociale Agricole (MSA) pour recenser les intoxications aiguës. Le réseau fonctionne avec un numéro vert depuis 2004, et recense les incidents signalés par les professionnels de l'agriculture. Chaque dossier est ensuite un toxicologue.

- **La toxicité chronique**

A l'inverse, d'autres substances, de toxicité aiguë moindre, peuvent s'accumuler dans l'organisme et induire des effets à plus long terme du fait d'expositions chroniques (à très faible dose et en synergie avec d'autres biocides ou polluants).

Une enquête a débuté en 2005 : « Système Agrican ». Il fonctionne uniquement dans les départements disposant d'un registre sur les cancers. Aucun des départements de la région Nord-Pas de Calais n'est concerné pour le moment.

- **La toxicité des métabolites et des adjuvants**

Parallèlement, ces produits sont transformés en différents métabolites susceptibles d'engendrer d'autres répercussions sur l'organisme humain. De même, les adjuvants peuvent présenter une toxicité non négligeable par rapport à celle de la substance active.

La toxicité des métabolites est souvent renseignée dans les dossiers d'homologation des produits phytosanitaires contrairement aux adjuvants.

Par exemple, la spécialité commerciale « Roundup » contient un surfactant, l'amine polyoxyéthylène (POEA) dont la DL50 est trois fois inférieure soit une toxicité aiguë trois fois plus élevée à celle du glyphosate, substance active (Blot, 2001).

#### I-4-2-b Ecotoxicité

L'écotoxicologie donne lieu à de nombreuses recherches, mais mesurer l'écotoxicité d'une substance est compliqué car il faut prendre en compte des milliers d'espèces d'êtres vivants qui toutes réagissent différemment à l'exposition du polluant.

Le CORPEP (Cellule d'Orientation pour la Protection des Eaux contre les Pesticides) étudie les conséquences des pesticides sur la faune et la flore.

Les produits phytosanitaires ont des effets nocifs sur la microflore du sol (les bactéries, les champignons, les algues, les vers de terre et les insectes) essentielle au maintien de la fertilité (Hayo, 1997). Les herbicides sont les produits les plus nocifs pour les plantes non cultivées et causent la disparition des lichens et le dépérissement forestier.

Les animaux absorbent les pesticides via l'air respiré, la nourriture, l'eau d'alimentation ou au travers de leur peau ou cuticule :

- Les poissons d'eau douce sont affectés dans leur reproduction : certains pesticides très lipophiles sont stockés dans les graisses des poissons ;
- Les batraciens : l'atrazine perturbe le développement sexuel des grenouilles, démasculinise les têtards et les transforme en hermaphrodites ;
- Les reptiles : déficience des organes sexuels des alligators d'un lac en Floride longtemps pollué par un insecticide ;
- Les oiseaux : victimes de la fragilisation des coquilles de leurs œufs par le DDT ;
- Les insectes : les insecticides éliminent parfois des insectes prédateurs des espèces visées (régression des papillons, abeilles empoisonnées par l'imidaclopride du Gaucho ou le fipronil du Régent) ;
- Les mammifères : éléphants, phoques, baleines, dauphins, pumas de Floride.

Cependant, plus de 600 espèces d'insectes ravageurs et plus de 60 espèces de « mauvaises herbes » sont devenues résistantes aux produits phytosanitaires (Univers Nature, 2002).

#### **I-4-3 Etudes épidémiologiques (d'après TRON et al., 2001)**

Peu d'études épidémiologiques ont été menées sur des populations générales contrairement aux populations professionnelles, excepté pour les enfants.

En 1998, Baldi et al. ont fait le point sur l'état des connaissances épidémiologiques sur les effets des pesticides sur la santé.

Les connaissances sur les effets chroniques des produits phytosanitaires sur la santé sont encore fragmentaires et font l'objet d'études. En revanche, les intoxications aiguës sont mieux connues, car les utilisateurs (agriculteurs, salariés des collectivités et des entreprises chargées de l'entretien des espaces verts, ...) sont directement exposés aux effets potentiels de ces substances, en cas d'utilisations non conformes aux recommandations d'emploi. La principale voie de contamination est la pénétration cutanée, oculaire ou des muqueuses.

De nombreuses relations entre diverses pathologies et l'exposition aux pesticides sont souvent évoquées :

##### I-4-3-a Pesticides et cancer

Les études épidémiologiques laissent supposer que les pesticides ne sont responsables que d'une faible proportion de cancers, cependant les connaissances demeurent insuffisantes, notamment sur les mécanismes d'action des substances, pour lever toute inquiétude sur les relations entre exposition aux pesticides et cancer. La majorité des pesticides est classée dans le groupe 3 des monographies du CIRC (Centre International de Recherche sur le Cancer) : agent inclassable quant à sa cancérogénicité pour l'homme.

Si les données demeurent controversées chez l'adulte à l'exception des lymphomes, des associations sont plus fréquemment retrouvées dans les cancers de l'enfant, notamment lors d'une

exposition professionnelle de la mère. Leur sensibilité aux pesticides apparaissant plus grande que chez l'adulte (Dahlgren et al. 2004).

#### I-4-3-b Pesticides et troubles de la reproduction

Baldi et al. (1998) notent que les mécanismes d'action des pesticides sur la fonction reproductrice sont mal connus et soulignent combien il est difficile d'affirmer le rôle des pesticides dans les pathologies en lien avec les troubles de la reproduction et les malformations congénitales à cause des imprécisions concernant la nature, la dose, la période et la durée d'exposition ainsi que le délai entre l'exposition et la survenue de l'effet étudié.

Un seul pesticide a un effet démontré sur la reproduction humaine, le DBCP (dibromochloropropane), un nématocide qui diminue la fertilité masculine.

#### I-4-3-c Pesticides et pathologies neurologiques

La Maladie de Parkinson semble la plus étudiée. Les pesticides sont considérés comme pouvant être un facteur de risque de cette maladie.

L'étude des manifestations neurologiques comme les polyneuropathies et les troubles neuropsychologiques en lien avec l'utilisation des pesticides commence à être documentée. Dahlgren et al. (2004) ont mis en évidence des troubles neurologiques observés sur une famille exposée à un pesticide.

### **I-4-4 Evaluation de l'impact des produits phytosanitaires**

#### I-4-4-a Impact environnemental

L'impact environnemental d'un pesticide dépend du degré d'exposition (résultant de sa dispersion et de sa concentration dans l'environnement) et de ses caractéristiques toxicologiques.

Selon Hayo (1997), une méthode idéale d'estimation de l'impact environnemental d'un traitement pesticide prendrait en compte de façon quantitative :

- La dispersion d'une quantité de matière active et de ses métabolites dans l'air, dans le sol, dans les eaux de surface et souterraines;
- Leur absorption par les organismes;
- Leur dégradation dans tous les compartiments du milieu;
- La technique de traitement : sur le feuillage, sur le sol ou dans le sol;
- Les conditions météorologiques : vent, pluie, température;
- Les caractéristiques du sol : teneur en matière organique, profondeur de la zone biologiquement active, épaisseur de la zone non saturée;
- Les caractéristiques du lieu : pente, distance à un lac ou à une rivière.

#### I-4-4-b Impact sanitaire lié à l'inhalation

L'estimation quantitative du risque dans l'air peut s'effectuer en multipliant la concentration de la substance active dans l'air par le risque unitaire par inhalation.

Toutefois, si la concentration de la substance active dans l'air n'est pas connue, Blot K. (2001) propose en remplacement la grandeur « tonnage\*persistence\*constante de Henry» afin d'ordonner les substances susceptibles d'avoir les impacts les plus importants sur la santé publique.



- **Le tonnage**

Plus les quantités épandues sont importantes (tonnage utilisé en France ou à l'échelle d'une région), plus la probabilité de retrouver des molécules actives dans l'atmosphère est élevée.

- **La persistance ou le temps de demi-vie (DT50)**

La persistance caractérisée par le temps de demi-vie (DT50) des substances actives dans les différents milieux va aussi influencer sur la probabilité d'exposition de la population.

Selon EXTOUNET, la molécule est considérée peu persistante pour une valeur inférieure à 30 jours et très persistante pour une valeur supérieure à 100 jours. Cette persistance va influencer sur la probabilité d'exposition des individus aux substances. Plus la molécule sera persistante et plus l'exposition des individus à cette substance sera probable. Les molécules en fonction de leur persistance dans le sol et les eaux pourront aussi influencer sur la probabilité d'exposition des individus par l'air.

Kochany et al., (1994) ont estimé le temps de demi-vie du métolachlor dans une eau de rivière à 22 jours en été et à 205 jours en hiver.

- **La volatilité d'une substance ou la constante de Henry (H)**

Pour se rendre compte de la volatilité d'une substance, la constante de Henry (H), rapport de la pression de vapeur à la solubilité est utilisée plutôt que la tension de vapeur. (Jury et al., 1984; Spencer et Cliath, 1990; Dabène et marié, 1993).

Les substances ayant :

- H supérieures ou égales à  $2.5 \times 10^{-5} \text{ Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$  seront considérées comme volatile.
- H inférieures à  $2.5 \times 10^{-5} \text{ Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$  seront considérées comme non volatile.

**Tableau I-4 :** Valeurs des constantes de Henry et des tensions de vapeurs pour les pesticides détectés. (Source: The Pesticide manual)

Pesticides détectés	Constante de Henry ( $\text{Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$ )	Tension de vapeur à 25 °C (mPa)
<b>2,4-D</b>	$1.3 \times 10^{-5}$	$1.9 \times 10^{-2}$
<b>Alachlore</b>	$3.2 \times 10^{-3}$	2
<b>Aldicarbe</b>	$1.5 \times 10^{-4}$	13
<b>Atrazine</b>	$1.5 \times 10^{-4}$	$3.9 \times 10^{-2}$
<b>Azoxystrobine</b>	$7.0 \times 10^{-9}$	$1.1 \times 10^{-7}$
<b>Bromacile</b>	$1.3 \times 10^{-5}$	$4.1 \times 10^{-2}$
<b>Bromoxynil</b>	$5.3 \times 10^{-4}$	$1.7 \times 10^{-4}$ (20°C)
<b>Butraline</b>	$7.6 \times 10^{-1}$	$7.7 \times 10^{-1}$
<b>Carbaryl</b>	$7.4 \times 10^{-5}$	$4.1 \times 10^{-2}$ (23.5 °C)
<b>Carbétamide</b>	-	Négligeable (20°C)
<b>Carbofuran</b>	$2.5 \times 10^{-5}$	$3.1 \times 10^{-2}$
<b>Chlorothalonil</b>	$2.5 \times 10^{-2}$	$7.6 \times 10^{-2}$
<b>Chlorpyrifos-méthyl</b>	$3.7 \times 10^{-1}$	3
<b>Chlortoluron</b>	$1.4 \times 10^{-5}$	$5.0 \times 10^{-3}$
<b>Cymoxanil</b>	$3.3-3.8 \times 10^{-5}$	$1.5 \times 10^{-1}$ (20°C)
<b>Cyproconazole</b>	$2.6 \times 10^{-4}$	$2.6 \times 10^{-2}$
<b>Cyprodinil</b>	$6.6-7.2 \times 10^{-3}$	$4.7-5.1 \times 10^{-1}$
<b>Déisopropylatrazine</b>	$1.2 \times 10^{-4}$	28
<b>Déséthylatrazine</b>	$1.5 \times 10^{-4}$	12
<b>Déséthylterbuthylazine</b>	-	-
<b>Diazinon</b>	$6.1 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-1}$
<b>Dieldrine</b>	1.0	$7.9 \times 10^{-1}$
<b>Diflufénicanil</b>	$3.3 \times 10^{-2}$	$4.3 \times 10^{-3}$
<b>Diméfuron</b>	$2.1 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-1}$
<b>Diméthénamid</b>	$8.3 \times 10^{-3}$	37

Pesticides détectés	Constante de Henry (Pa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	Tension de vapeur à 25 °C (mPa)
Diphénylamine	3.4 x 10 <sup>-1</sup>	107
Diuron	7.0 x 10 <sup>-6</sup>	1.1 x 10 <sup>-3</sup>
Endosulfan	1.48 (α) et 7.0 x 10 <sup>-2</sup> (β)	8.3 x 10 <sup>-1</sup> (20°C)
Epoxyconazole	< 4.7 x 10 <sup>-4</sup>	< 1 x 10 <sup>-2</sup> (20 °C)
Ethidimuron	-	-
Ethiofencarbe	1.2 x 10 <sup>-4</sup>	9.4 x 10 <sup>-1</sup>
Ethion	3.9 x 10 <sup>-2</sup>	2.0 x 10 <sup>-1</sup>
Ethoxyquine	2.5 x 10 <sup>-2</sup>	18
Fenpropidine	10	17
Fenpropimorphe	3.0 x 10 <sup>-1</sup>	3.5 (20°C)
Fluroxypyr	1.1 x 10 <sup>-8</sup>	5 x 10 <sup>-2</sup>
Flusilazole	2.7 x 10 <sup>-4</sup>	3.9 x 10 <sup>-2</sup>
Glyphosate	< 2.1 x 10 <sup>-7</sup>	1.3 x 10 <sup>-2</sup>
Heptachlore	3.0 x 10 <sup>-1</sup>	53
Hexaconazole	3.3 x 10 <sup>-4</sup>	1.8 x 10 <sup>-2</sup> (20 °C)
Imazaméthabenz-méthyl	4.3 x 10 <sup>-7</sup>	1.5 x 10 <sup>-3</sup>
Isoproturon	1.5 x 10 <sup>-5</sup>	8.1 x 10 <sup>-3</sup>
Krésoxim-méthyl	3.6 x 10 <sup>-4</sup>	2.3 x 10 <sup>-3</sup> (20 °C)
Lindane	1.5 x 10 <sup>-1</sup>	4.4 (24 °C)
MCPA	5.5 x 10 <sup>-5</sup>	2.3 x 10 <sup>-2</sup> (20 °C)
MCPP	1.8 x 10 <sup>-3</sup>	1.1 x 10 <sup>-1</sup>
Metalaxyl	1.6 x 10 <sup>-5</sup>	7.5 x 10 <sup>-1</sup>
Metazachlore	5.7 x 10 <sup>-5</sup>	9.3 x 10 <sup>-2</sup> (20 °C)
Metobromuron	3.1 x 10 <sup>-4</sup>	4.0 x 10 <sup>-1</sup> (20 °C)
Metolachlore	2.4 x 10 <sup>-3</sup>	4
Metribuzine	1 x 10 <sup>-5</sup>	5.8 x 10 <sup>-2</sup>
Monuron	5.8 x 10 <sup>-5</sup>	6.7 x 10 <sup>-2</sup>
Oxymédéton-méthyl	<< 1 x 10 <sup>-5</sup>	3.8 (20 °C)
Pendimethaline	8.7 x 10 <sup>-2</sup>	2
Phenmediphame	5.0 x 10 <sup>-8</sup>	1.3 x 10 <sup>-6</sup>
Prochloraze	1.6 x 10 <sup>-3</sup>	1.5 x 10 <sup>-1</sup>
Prométryne	1.2 x 10 <sup>-3</sup>	1.7 x 10 <sup>-1</sup>
Propiconazole	9.2 x 10 <sup>-5</sup>	5.6 x 10 <sup>-2</sup>
Propyzamide	9.9 x 10 <sup>-4</sup>	5.8 x 10 <sup>-2</sup>
Prosulfocarbe	1.0 x 10 <sup>-1</sup>	7
Pyrimicarbe	3.6 x 10 <sup>-5</sup>	4.0 x 10 <sup>-1</sup>
Terbutryne	1.5 x 10 <sup>-3</sup>	2.3 x 10 <sup>-1</sup>
Tetraconazole	3.6 x 10 <sup>-4</sup>	1.8 x 10 <sup>-1</sup>

Bleu : substances volatiles ( $H \geq 2.5 \times 10^{-5}$ ), Vert : substances non volatiles ( $H < 2.5 \times 10^{-5}$ )

On constate évidemment que la majorité des pesticides détectés sont volatiles car leur valeur de constantes de Henry sont supérieures ou égales à  $2.5 \times 10^{-5} \text{ Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$ . Cependant quelques molécules détectées sont non volatiles ( $H < 2.5 \times 10^{-5} \text{ Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$ ), c'est le cas notamment de l'azoxystrobine, le phenmediphame ou le fluroxypyr...

- **La toxicité ou risque unitaire par inhalation**

Le caractère toxicologique est pris en compte car une forte exposition à un produit inoffensif ne constitue pas un problème sanitaire.

## I-5 CONTAMINATION DE L'ATMOSPHERE PAR LES PRODUITS PHYTOSANITAIRES

### I-5-1 Généralités : Contamination de l'environnement

Les produits phytosanitaires utilisés pour protéger les cultures contre les insectes ravageurs (insecticides), contre les champignons pathogènes (fongicides), contre les mauvaises herbes (herbicides), ... sont appliqués :

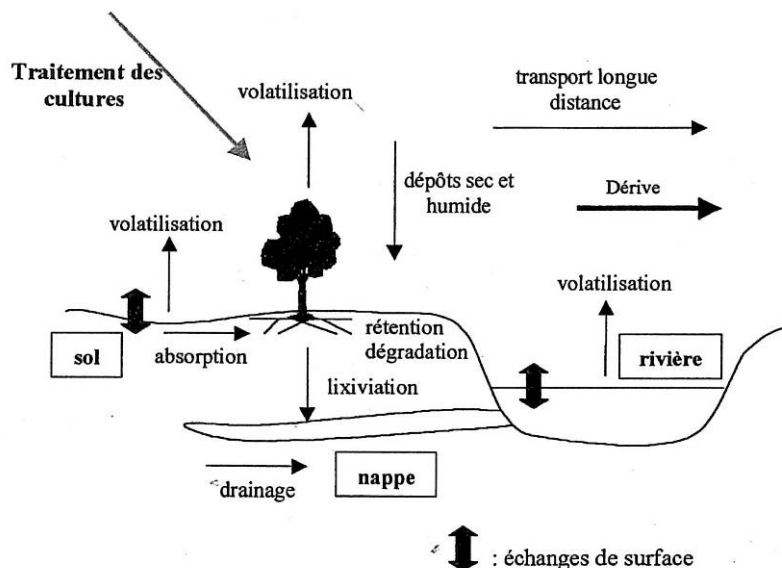
- Sous la forme de liquides pulvérisés sur les plantes et/ou sur le sol ;
- Sous la forme de granulés ou de graines enrobées dans le sol ou sur le sol.

Généralement appliqué par pulvérisation, le produit de traitement se trouve réparti entre le sol, le feuillage de la plante ou les résidus de culture et des pertes dues à la dérive en proportion variant avec le stade de la culture, la formulation, la cible, la technique d'application et les conditions météorologiques (Hayo, 1997).

Dès qu'elles ont atteint le sol ou la plante, les substances actives peuvent se volatiliser dans l'atmosphère, ruisseler ou être lessivées pour atteindre les eaux de surface ou souterraines, être absorbées par les plantes ou rester dans le sol.

Le sol stocke les pesticides et les transforme par ses micro-organismes en divers produits de dégradation ou métabolites qui disparaissent selon le caractère plus ou moins biodégradable de la molécule et selon les conditions du milieu (Ramonet, 2003), notamment la température et la teneur en eau du sol.

Après le traitement d'une culture, les produits phytosanitaires peuvent emprunter des chemins divers en réagissant avec les différents compartiments de l'environnement, eaux, sols et air. Les pesticides seront distribués dans l'atmosphère entre la phase vapeur, particulaire et aqueuse. (Voir Figure I-1)



**Figure I-1 : Contamination de l'environnement par les produits phytosanitaires**  
(INERIS, 2001)

Certaines substances se dégraderont immédiatement après leur application pour former des produits de dégradation, lesquels seront parfois plus toxiques que la substance elle-même.

Selon certains auteurs (Pimentel, 1995), seulement moins de 0,3% des pesticides entrent en contact avec les organismes indésirables cibles, les 99,7% restants n'atteignent pas leur cible. (Plantes, insectes...)

### **I-5-2 Transfert dans l'atmosphère**

Le passage des produits phytosanitaires dans l'atmosphère dépend de façon générale des propriétés des composés, des sols et des végétaux mais aussi des conditions techniques et météorologiques au moment et après son application (Kubiak et al. 2000).

Il faut notamment éviter d'opérer l'épandage en plein vent, par forte chaleur et hygrométrie faible. La forte chaleur favorisera l'évaporation des produits. La pluie et la rosée permettent une déposition rapide des substances et limitent la dérive, mais elles réduisent l'efficacité du traitement du fait du lessivage des feuilles et du ruissellement sur le sol (Charbonnel, 2003).

Ces dernières années, l'évolution des techniques d'épandage avec l'apparition de pulvérisateurs plus performants a eu pour conséquence l'utilisation de solutions plus concentrées, afin d'obtenir une nébulisation du liquide quasi-totale. Cette technique, de plus en plus répandue, permet la formation de micro-gouttelettes pouvant se déposer uniformément sur les plantes.

Durant ou après la pulvérisation, une fraction des produits phytosanitaires appliqués peut se retrouver dans l'atmosphère selon différentes voies (dérive, volatilisation, érosion éolienne).

#### I-5-2-a Dérive lors de l'application

Les pertes par dérive du produit dépendent :

- Des conditions météorologiques :  
Le vent joue évidemment un rôle prépondérant dans la dérive lors de l'application. Des prélèvements réalisés juste après un épandage dans des conditions de vent « classique » ont démontré la présence des composés épandus jusqu'à 50 m du point d'épandage. Par contre, si le vent est « extrême », les composés épandus sont détectés jusqu'à 200-250 m du point d'épandage (Siebers et al. 2003). Des teneurs maximums en trifluraline ont été observés dans des régions non agricoles. Durant les deux précédents jours, le vent provenait de région agricole utilisant ce composé (Scheyer et al. 2003).
- De la taille des gouttelettes générées :  
Les gouttelettes les plus fines peuvent être emportées à de longues distances par le vent puis s'évaporer (Marchais, 2004). L'émission de gouttes de taille inférieure à 100µm n'atteindront probablement pas leur cible (Lig'Air, 2001). Pour maîtriser cette taille, un entretien régulier du pulvérisateur, ainsi qu'un réglage précis de la pression appliquée à la sortie des buses sont indispensables. Des dispositifs anti-dérive sont désormais disponibles (Ravier et al. 2002).
- Du type de pulvérisation :  
50% par les traitements par aéronefs, 10 à 30% (Pimentel et Levitan, 1986) ou 1 à 10% (Emans et al., 1992) par l'utilisation des rampes de pulvérisation, par les jets portés en arboriculture à faible efficacité ...

#### I-5-2-b Volatilisation post traitement

Après une application de produits phytosanitaires, des émissions importantes se produisent à partir du sol ou végétaux. Ce phénomène est la volatilisation, passage de l'état solide à l'état gazeux. Les pertes par volatilisation du produit se font après le traitement et peuvent atteindre, quelques jours après le traitement, 80 à 90% du produit appliqué (Glotfelty et al., 1984). Au Canada, plus de 99 % du 2,4-D iso-octyl ester s'est volatilisé cinq jours après application (Shewchuck, 1992).

Les volatilisations sont maximales durant environ 4 heures après l'épandage, les premières heures suivants les précipitations et aussi lorsque l'application faite sur un sol ou sur du feuillage humide (Taylor et Spencer, 1990). Par contre, ces pertes sont considérablement réduites par l'incorporation du pesticide au sol (Hayo, 1997).

Ce phénomène peut notamment être apprécié par la constante de Henry H (voir Tableau I-4, p20-21), rapport de la pression de vapeur à la solubilité dans l'eau. Les substances dont la présence dans l'air sera la plus probable seront les substances actives volatiles dont H est supérieure ou égale à  $2,5 \times 10^{-5}$ , leur volatilité décroissant avec le temps, tandis que celles dont H est très inférieure à cette valeur sont bien moins volatiles, leur volatilité augmentant avec le temps (Jury et al. 1984 ; Clendening et al. 1990).

Cependant, un produit dont la durée de vie au champ est élevée et la constante de Henry faible peut passer dans l'atmosphère plusieurs jours après l'épandage. Un autre phénomène est la co-volatilisation. Les molécules sont transférées vers l'atmosphère avec la vapeur d'eau lors de l'évaporation (Charbonnel, 2003).

De nombreuses études s'intéressent aux flux de volatilisation des pesticides.

L'INRA de Paris Grignon développe des modèles de volatilisation de pesticides à partir de sols traités par l'utilisation des chambres de volatilisation. En 2000, le LERES (Briand et al. 2001) a étudié expérimentalement les transferts sol-air de l'atrazine et de l'alachlore, à l'échelle d'un champ de maïs ; les deux composés ont été retrouvés, à une distance de 150 m du champ, à des niveaux de concentration différents (liés à l'écart de volatilité des deux molécules actives), atteints dès le troisième jour après l'épandage et constants au moins jusqu'au cinquième jour.

#### I-5-2-c Erosion éolienne du sol

Les pertes par érosion éolienne du sol (molécules transférées sous forme adsorbée sur les particules de sols traités) se manifestent surtout dans les régions ventées et sur les grandes plaines dégagées (cultures à faibles couvertures végétales ou sol nu durant de longues périodes) (AIRPL, 2003).

#### **I-5-3 Répartition phase gazeuse / phase particulaire**

Les pesticides peuvent être présents dans l'atmosphère sous 3 formes :

- En phase particulaire (dans les aérosols) ;
- En phase gazeuse ;
- Incorporés au brouillard ou à la pluie.

La distribution des pesticides entre ces trois phases dépendra des propriétés physiques et chimiques du composé (pression de vapeur, constante de Henry, solubilité dans l'eau...). Les facteurs environnementaux (température, humidité de l'air, vent...) influencent aussi leur répartition dans l'atmosphère (Kubiak et al. 2000). En effet, les pesticides se retrouvent dans l'atmosphère lors de l'application, par dérive, puis dans les jours qui suivent l'épandage, par transfert sol/air : les pesticides sont alors sous forme particulaire ou gazeuse (une substance active peut exister dans l'atmosphère à la fois sous forme particulaire et gazeuse par équilibre) et sont susceptibles d'être entraînés dans l'eau de pluie ou d'être incorporés au brouillard.

La contribution de la phase gazeuse est très supérieure à celle de la phase particulaire.

Pourtant, les pesticides sont très largement contenus dans les aérosols, c'est-à-dire fixés sur un support dans l'atmosphère, plus ou moins en fonction de la température, l'humidité relative ou la nature du pesticide.

Plus la température et plus la pression de vapeur de la molécule sont élevées, plus le pesticide est susceptible de se retrouver en phase gazeuse. La part de la contribution de la phase gazeuse semble

se renforcer quand la constante de Henry augmente mais les niveaux de concentrations diminuent. En effet, une molécule volatilisée est beaucoup plus vulnérable à la photodégradation qu'une molécule adsorbée sur un support (Charbonnel, 2003).

Glotfelty et al. (1987) a mis en évidence dans des brouillards des teneurs de l'ordre de 10 µg/l en organophosphorés (diazinon, parathion, méthidathion et malathion) et en triazines (simazine et atrazine). La présence de pesticides dans les brouillards a été relatée par de nombreux autres auteurs (Bintein et al. 1996; Schomburg et al. 1991 et Glotfelty 1990). Et, pour les eaux de pluie, en région Nord-Pas de Calais, des teneurs ont été observées pouvant aller jusqu'à 10 µg/l (Lacoste et al. 2004).

#### **I-5-4 Transport dans l'atmosphère**

Les produits phytosanitaires, une fois dans l'atmosphère, peuvent être transportés par les masses d'air à plus ou moins grande distance suivant la stabilité des produits. (Petit, 1997)

Des études ont montré la présence de nombreux organochlorés comme le DDT, le chlordane, l'heptachlore ... qui sont considérés comme très stables, en Arctique et la présence de DDT dans les neiges antarctiques, en zone située à plusieurs milliers de kilomètres des localités les plus proches où cet insecticide aurait pu être utilisé (Tasmanie ou sud de l'Argentine) (Bildeman et al. 1993).

Ce sont les courants ascendants et les vents qui dispersent les produits phytosanitaires en altitude et assurent ainsi leur circulation atmosphérique.

Les deux premières couches de l'atmosphère jouent un rôle déterminant dans la contamination globale de la biosphère car elles assurent un transfert des polluants vers les lieux les plus reculés, les plus à l'écart des régions peuplées et industrialisées. De plus, dans la seconde couche de l'atmosphère, les mouvements verticaux atteignent tout au plus quelques cm/s. Ainsi, par suite de la lenteur des migrations verticales, des particules introduites à ces niveaux peuvent y séjourner des années (Ramade, 1992).

#### **I-5-5 Transformation chimique**

Certains pesticides dans l'air vont subir des réactions chimiques qui vont les dégrader en d'autres produits. Ces réactions de dégradation sont généralement des réactions d'oxydation avec notamment des radicaux OH<sup>•</sup>, l'ozone et les oxydes d'azote présents dans l'atmosphère et des réactions de destruction par le rayonnement solaire (réactions de photolyse) (AIRPL, 2003).

Le composé peut être dégradé ou précipité vers le sol, soit sous forme sèche (sur des particules en suspension) soit sous forme humide (dans la pluie et la neige).

#### **I-5-6 Déposition atmosphérique**

L'efficacité de ces processus de déposition dépend des caractéristiques du composé, ainsi que des facteurs météorologiques et des caractéristiques de la surface de déposition. Cette déposition sera bien sur importante sur les surfaces proches de la déposition. Si, il y a transport à longue distance de ces molécules, les niveaux observés sont plus faible par rapport à ceux observés dans les surfaces proches de la déposition (Duyzer et al. 2003).

##### I-5-6-a Déposition sèche (INERIS, 2001)

Les vapeurs de produits phytosanitaires peuvent être adsorbées sur la matière particulaire en suspension. Cette matière peut être relativement inerte pour le composé adsorbé ou peut catalyser une réaction chimique ou affecter les processus photochimiques. Les particules déposées et les produits phytosanitaires associés peuvent être réintroduits dans l'atmosphère par rebond, réentraînement ou resuspension.

Le taux de déposition est dépendant de la taille, de la surface, et de la masse de la particule.

I-5-6-b Déposition humide (INERIS, 2001)

La déposition totale humide inclut la déposition par la pluie à la fois de la phase vapeur des produits et de la phase particulaire avec les produits phytosanitaires adsorbés.

Les vapeurs peuvent être reconcentrées dans les gouttelettes de brouillard puis redéposées sur les végétaux (Glotfelty et al., 1987). Plus les gouttelettes sont fines, plus elles rencontrent les pesticides : les brumes, les brouillards et la rosée sont 30 à 60 fois plus chargés en pesticides que la pluie (Seux, 2003).

Le transfert des polluants de l'atmosphère à la pluie se fait au niveau du nuage. Les pesticides sous forme particulaire sont plus facilement entraînés dans la pluie que les pesticides gazeux (Seux, 2003). Les averses de pluie peuvent concentrer dans leurs gouttes la phase vapeur de produits phytosanitaires et les particules au fur et à mesure qu'elles tombent en traversant l'atmosphère jusqu'au sol ; les concentrations les plus élevées étant relevées en début d'averses. Des précipitations significatives durant les 24 heures suivant l'épandage favorise l'élévation des concentrations en pesticides. (Siebers et al. 2003).

## **I-6 ETUDES DE LA CONTAMINATION DE L'ATMOSPHERE PAR LES PRODUITS PHYTOSANITAIRES**

Les scientifiques ne se sont intéressés que récemment à la présence des produits phytosanitaires dans l'air. Actuellement, il n'existe pas en France de réseau national de surveillance de la contamination en pesticides de l'air.

Leur recherche dans l'air étant onéreuse, nécessitant des protocoles très complexes et les teneurs estimées étant très faibles (de l'ordre du  $\text{ng/m}^3$ ), elle est réalisée de préférence dans les eaux de pluie. Ce type d'analyse se développe beaucoup, notamment parce qu'elle est facile à mettre en œuvre et qu'elle ne nécessite pas le développement de méthodes analytiques nouvelles.

Plusieurs travaux de recherche sont engagés en France depuis la fin des années 80 concernant la présence des produits phytosanitaires dans les différents compartiments de l'atmosphère, à savoir les brouillards, les eaux de pluie, mais également dans les phases particulaire et gazeuse (synthèse des observations menées en France par Bedos et al, 2002).

Des études, vers les années 70 et 80, ont montré la présence de pesticides dans l'atmosphère, notamment dans les embruns océaniques (Schomburg et Glotfelty, 1991) et la neige de l'Arctique (Gregor et Gummer, 1989).

Dans les années 90, de nombreux auteurs tels que Glotfelty et al. (1990), Schomburg et al. (1991), Bintein et al. (1996) ont relaté la présence de produits phytosanitaires dans les brouillards. Glotfelty et al. (1987) ont ainsi mis en évidence la présence d'organophosphorés (diazinon, parathion, méthidathion, malathion), de triazines (simazine, atrazine) et d'acétanilides (alachlore, métolachlor) à des teneurs pouvant atteindre  $10 \mu\text{g/l}$ .

Des premières études américaines au début des années 90 ont montré une imprégnation parfois importante des eaux de pluie en pesticides ; dans 2 cas sur 3, les teneurs en pesticides dans les pluies sont supérieures à celles constatées dans les rivières (Seux, 2003).

En France, plusieurs études dans les eaux de pluie ont déjà été réalisées :

- Ecole Pratique des Hautes Etudes (1986-1987) ;
- DRAF–SRPV Bretagne (1995-1997) ;
- FREDEC Centre (1997-1998) ;
- ORAMIP Midi-Pyrénées (2002-2003).
- Institut Pasteur de Lille (1999-2002)

Dans la région Nord – Pas de Calais, l'étude de l'Institut Pasteur de Lille de 1999 à 2002 a mis en évidence, sur un même échantillon, 30 molécules sur les 80 recherchées, le plus couramment l'atrazine et ses sous-produits de dégradation (déisopropylatrazine et déséthylatrazine), l'isoproturon, le diuron, le prosulfocarbe, le propyzamide, le cyprodinil, l'alachlore, le métolachlore, le MCP, la métamitronne, le tébutam, la carbendazime et le bromacil. Ces molécules ont été retrouvées en étroite corrélation avec leurs périodes d'utilisation, surtout au cours du printemps. Les deux sites localisés en région rurale présentent les contaminations les plus fréquentes et les plus fortes. Les deux sites côtiers sont légèrement moins touchés tandis que le site urbain de Lille montre une contamination en produits phytosanitaires environ 3 à 4 fois moins importante. Plus de 50% des échantillons ont présenté au moins des traces de produits phytosanitaires et environ 10% ont montré des teneurs en produits phytosanitaires supérieures à  $1 \mu\text{g/l}$  (Lacoste et al. 2004).

Des traces de pesticides dans les eaux de pluie sont constatées sur l'ensemble du territoire français, à la ville comme à la campagne à des teneurs variables selon les années et les régions, même dans une région où les agriculteurs n'en utilisent pas.

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 de



concentration observés dans l'eau de pluie. La pluie se chargeant en pesticides lors de son passage dans l'atmosphère, l'air contient donc des molécules actives sous forme particulaire ou gazeuse, d'où l'idée de les mesurer. Les données sont éparses et très récentes. Il n'existe donc pas d'historique de la teneur en pesticides de l'atmosphère.

Au **Japon**, Haraguchi et al. (1995) constatent en 1992 la présence de 36 pesticides sur 38 recherchés. La plupart des molécules trouvées dans l'eau de pluie sont également présentes dans l'air, les teneurs dans l'atmosphère variant de 0,05 ng/m<sup>3</sup> pour le diazinon à 2,3 ng/m<sup>3</sup> pour le fénitrothion.

Au **Canada**, Waite et al. (2004) mettent en évidence la présence de 5 composés (bromoxynil, dicamba, diclofop, MCPA, trifluraline) à des teneurs allant jusqu'à 4 ng/m<sup>3</sup>.

En **France**, Clément et al. (2000) et Sanusi et al. (1999) indiquent des teneurs totales (gaz et particules) en lindane, phosalone, carbofuran, carbaryl, atrazine, isoproturon, diuron et MCPP pouvant atteindre ponctuellement 1,5 ng/m<sup>3</sup>.

Baraud et al. (2003) ont réalisé une campagne de mesure au printemps 2001 sur un site urbain (Paris) et sur un site rural (Champagne) et ont recherché 16 pesticides. Ils ont constaté sur le site rural des teneurs totales en malathion et deltaméthrine 4 fois supérieure à celle observées sur le site urbain. Le metsulfuron méthyl, l'isoproturon, le 2,4-D, le linuron et le MCPP ont été observés sur le site urbain à des teneurs pouvant aller jusqu'à 13 ng/m<sup>3</sup>.

En **région Alsace**, Scheyer et al. (2003) ont analysé 26 pesticides sur un site urbain durant le printemps 2002. Huit pesticides ont été observés, la trifluraline, le lindane, l'alachlore, le métolachlore, l'alpha endosulfan, le beta endosulfan, le tebuconazole et le diflufenicanil. Une teneur totale de 172 ng/m<sup>3</sup> a été observée durant la période de traitement pour l'alachlore. La présence de lindane a aussi été mise en évidence (0,2-1,9 ng/m<sup>3</sup>) alors que celui-ci est interdit en France depuis 1998.

En **région Centre**, Lig'Air a réalisé des études au printemps et à l'automne 2001 afin de choisir les composés à rechercher en priorité dans l'air ambiant et de mettre en place la méthodologie de prélèvement et d'analyse. Lors des campagnes de mesures de 2002, 19 substances actives et deux métabolites ont été recherchés. Pour le site rural, les 10 prélèvements ont mis en évidence des molécules représentatives des usages de la région avec des niveaux de contamination de l'atmosphère pouvant être très élevés de plusieurs dizaines de ng/m<sup>3</sup> avec notamment, au printemps et en été, l'atrazine, le chlorothalonil, le fenpropimorphe, le lindane, la pendiméthaline et la trifluraline. Pour le site périurbain, l'alachlore et l'atrazine ont été détectés parmi les 8 prélèvements du printemps. Pour le site urbain, les 8 prélèvements contenaient des niveaux de contamination en pesticides assez faibles mais ont mis en évidence des molécules variées et présentes tout au long de l'année avec notamment, au printemps et en été, l'alachlore, l'atrazine, le chlorothalonil et le lindane (Lig'Air, 2001, 2002, 2003).

En **région Poitou-Charentes**, les études d'ATMO Poitou-Charentes réalisées en 2001 et 2002 sur 28 substances recherchées dans l'atmosphère ont obtenu des résultats très proches de ceux de la région Centre. Il faut toutefois noter quelques particularités, notamment la présence de la pendiméthaline en zone urbaine en période d'épandage et du tébutame à des concentrations importantes en zone agricole lors des périodes de traitement de fin septembre à début octobre (ATMO Poitou Charente, 2002).

En **région Pays de la Loire**, les premières mesures exploratoires d'Air Pays de la Loire de pesticides dans l'atmosphère ont permis d'étudier, au printemps 2002, l'incidence d'une activité viticole avec, en zone viticole et en zone urbaine, 28 molécules détectées dont le cyprodinil, le chlorpyrifos éthyl et le folpel à des concentrations souvent supérieures à 5 ng/m<sup>3</sup> et d'autres

substances non spécifiques des traitements viticoles, plutôt des grandes cultures telles que l'atrazine, le lindane et la trifluraline. A l'été 2002, en zone maraîchère, peu de molécules ont été détectées ou à très faibles concentrations ( $< 1 \text{ ng/m}^3$ ) tel que le folpel, le lindane et le parathion méthyl, probablement dû au roulement des cultures maraîchères (AIRPL, 2003).

En **région Champagne Ardennes**, des mesures ont été réalisées par l'INERIS en site de proximité et en milieu urbain à l'automne 2001. ATMO Champagne Ardennes a étudié en 2002 d'autres mesures sur 4 sites (urbain, viticole, polycultures et grandes cultures).

Dans **la ville de Montpellier**, une campagne de mesures des pesticides dans l'air ambiant en milieu urbain a été menée en juin 2002 par AIR Languedoc-Roussillon : 13 pesticides sur 30 recherchés n'ont jamais été détectés et 17 molécules ont été retrouvées (0,01 à  $50 \text{ ng/m}^3$ ) telles que le folpel, l'endosulfan et d'autres composés détectés épisodiquement comme le lindane (AIR Languedoc-Roussillon, 2003).

En **région Midi-Pyrénées**, l'ORAMIP a recherché des composés phytosanitaires dans l'air ambiant et l'eau de pluie pendant une année (de mars 2002 à mars 2003) sur deux sites (milieu périurbain et rural) : dans l'air, 10 molécules détectées sur 13 recherchées pendant la période d'épandage intensif du printemps avec un maximum (gaz+particules) de  $22 \text{ ng/m}^3$  et le lindane retrouvé tout au long de l'année (0 à  $1 \text{ ng/m}^3$ ) (ORAMIP, 2003).

En **région Aquitaine**, AIRAQ a réalisé en 2003 une campagne de mesures des produits phytosanitaires dans l'air ambiant. Les 4 prélèvements ont mis en évidence sur les 20 produits phytosanitaires recherchés, 7 molécules telles que l'alachlore, le chlorothalonil, le chlorpyrifos éthyl, l'endosulfan, le folpel, le lindane, la terbuthylazine sur le site rural viticole ainsi que l'atrazine sur le site urbain. Six autres molécules n'ont été retrouvées qu'au cours de la période de traitements des vignes, notamment l'azoxystrobine, le bromoxynil octanoate, le phosmet, le parathion éthyl, la triadimenol et le vinchlozoline (Marchais, 2004).

Toutes ces études mènent le plus souvent aux mêmes conclusions, à savoir :

- Un nombre de molécules plus important est détecté lors des périodes de traitements ;
- Les teneurs les plus fortes sont obtenues pour les molécules utilisées à proximité du site de mesures ;
- Les molécules présentes en milieu urbain ou mesurées hors période de traitement sont retrouvées en période d'épandage ;
- Des molécules non appliquées (ou non utilisées) lors des traitements sont détectées.

Ces mesures montrent l'importance du rôle joué par les phénomènes de transport par les masses d'air dans la présence des produits phytosanitaires dans l'air ambiant.

Menée à titre expérimental, l'étude PHYTOAIR vise à mettre en évidence la présence et le comportement physico-chimique des pesticides dans l'atmosphère, ainsi que d'étudier la faisabilité de ce type de mesure.

Pour la Région et l'ADEME, cette étude permettra de répondre à l'orientation n° 3 du PRQA spécifique aux polluants biogéniques. De plus, il sera possible de savoir s'il y a contamination ou non du compartiment atmosphérique afin d'en déduire une éventuelle exposition des populations et d'organiser des actions de remédiations à mener en liaison avec les différents utilisateurs de ces produits.

En l'état actuel des connaissances et de la réglementation dans le domaine des pesticides, il ne sera pas possible de comparer les niveaux mesurés avec des valeurs de références. Cette étude alimentera la base d'information concernant les pesticides, en terme de valeurs mesurées et de techniques de mesure et d'analyse, et pourrait contribuer à l'évaluation de l'impact sanitaire.

## II – MATERIELS ET METHODES

Les Réseaux de Mesure de la Qualité de l'Air (AREMA Lille Métropole ; AREMARTOIS ; AREMASSE) fournissent les supports de prélèvement (filtres et mousses) et réalisent les prélèvements.

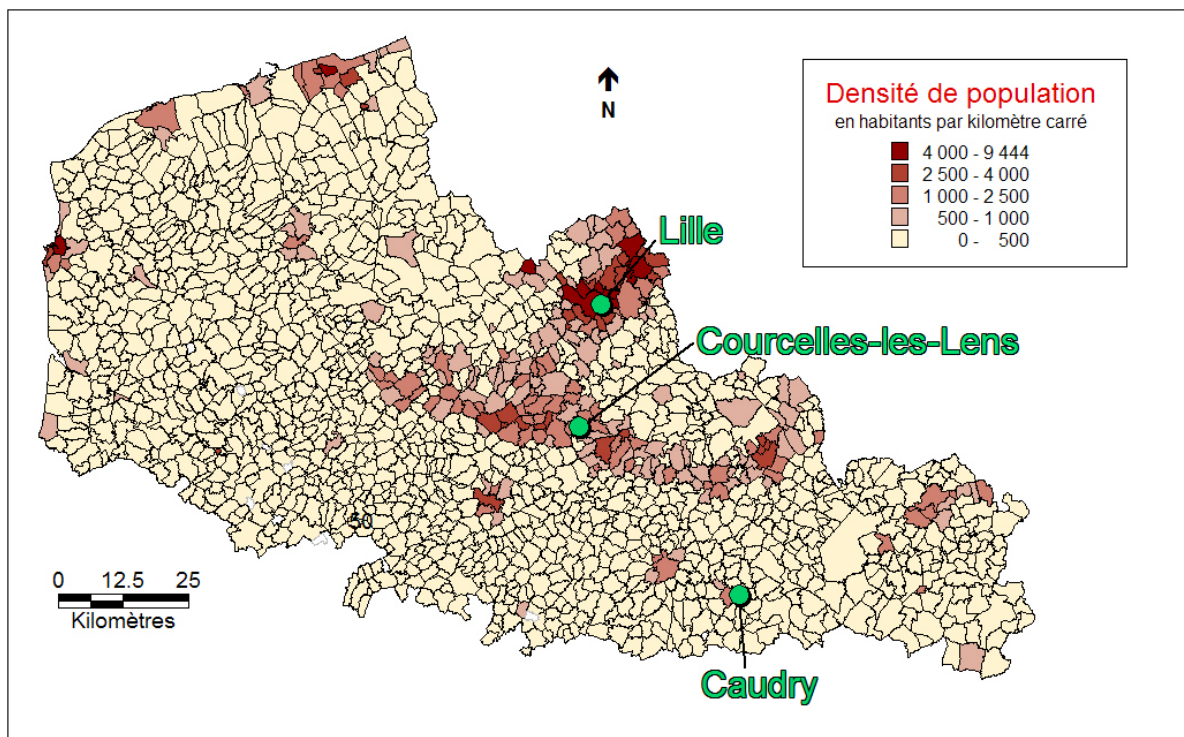
L'Institut Pasteur de Lille conditionne, extrait et analyse les supports de prélèvements.

### II-1 ECHANTILLONNAGE

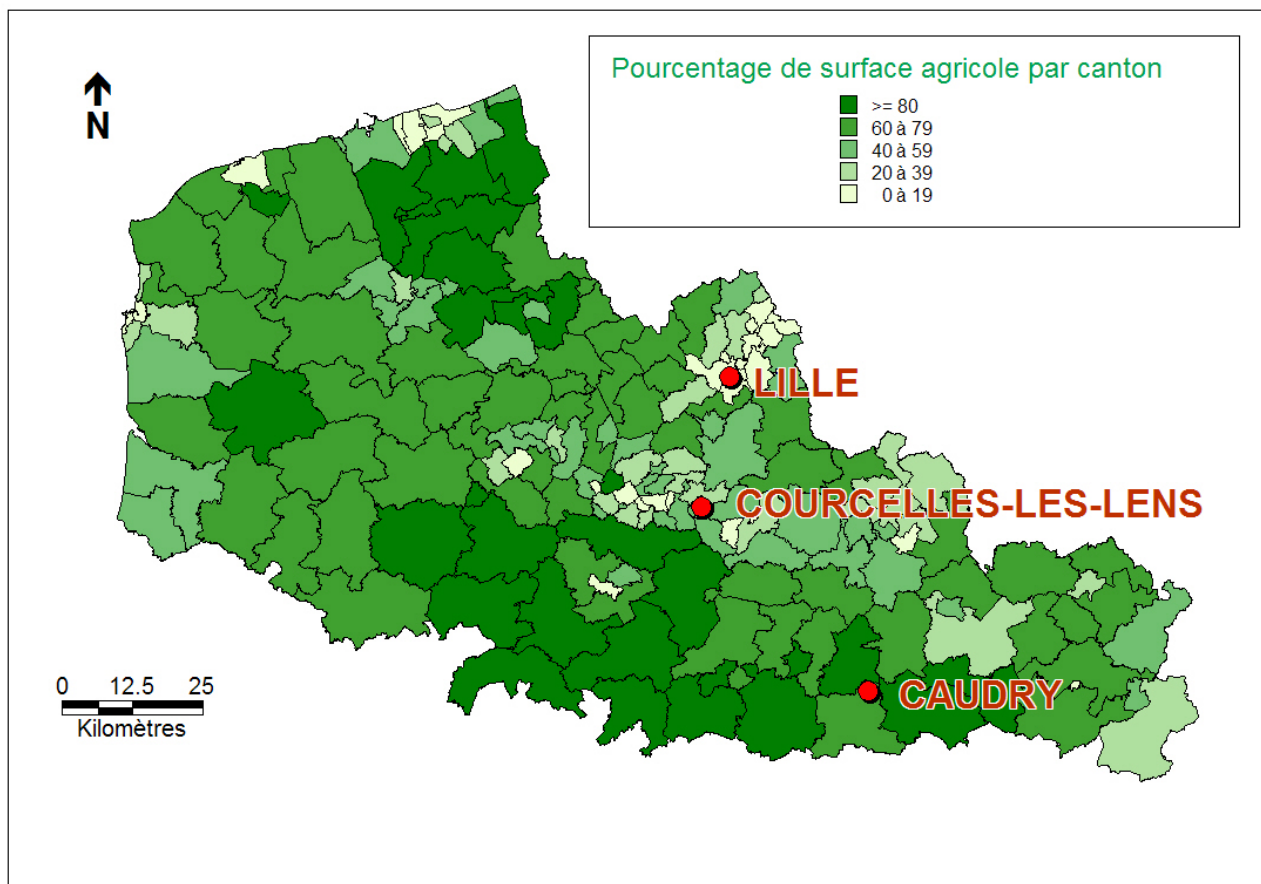
C'est le réseau de surveillance de la qualité de l'air du Nord Pas-de-Calais qui est chargé du prélèvement des échantillons atmosphériques.

#### II-1-1 Sites de prélèvements

Du fait des contraintes de prélèvements (cf. II-2; particularités du préleveur) et du coût des analyses, le nombre de site a été limité à 3. Un site de mesure a été choisi par territoire de compétence des réseaux. De plus, l'objectif était de mesurer les pesticides dans des lieux où l'on retrouvait une population susceptible d'être exposée : ainsi, il n'y a pas eu de mesure en proximité de parcelles cultivées. Enfin, les préleveurs nécessitant une protection vis-à-vis du vandalisme et un site respectant des critères d'implantation liés à l'environnement proche, ils ont tous été installés sur des sites déjà équipés de station de mesure fixe.



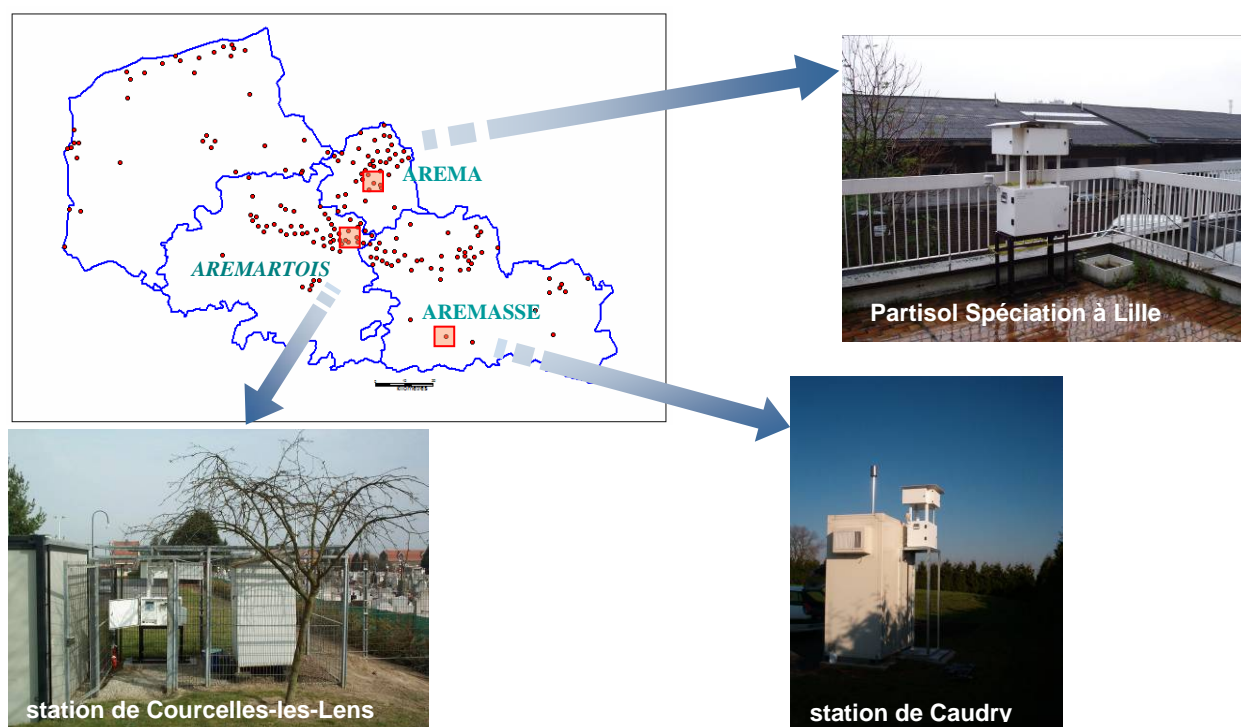
**Figure II-1** : Densité de population par communes en Nord-Pas de Calais (Source : Atmo-Nord Pas de Calais et recensement INSEE 1999)



**Figure II-2** : Pourcentage de surface agricole par canton en Nord-Pas de Calais (Source : Atmo Nord Pas de Calais et recensement agricole INSEE 2000)

Les sites sont situés :

- à Lille en milieu urbain dense ;
- à Courcelles-les-Lens en milieu péri-urbain ;
- à Caudry, en milieu péri-urbain (un peu moins dense que Courcelles-les-Lens)



**Figure II-3** : Sites de mesures des pesticides (Source : Atmo Nord-Pas de Calais)

## **II-1-2 Sélection de la liste de molécules recherchées**

La démarche entreprise dans le choix des molécules à analyser est identique à celle adoptée dans le cadre de la recherche des produits phytosanitaires dans les eaux de pluies (Lacoste et al, 2004). Elle consiste à ne pas limiter le choix des molécules recherchées par des critères de toxicité, de caractéristique physico-chimique favorable à la volatilisation ou aux quantités utilisées dans la région. Mais, elle privilégie une analyse « multirésidus » qui conduit à la recherche de 100 molécules représentatives de l'ensemble des composés utilisés au niveau local, régional ou national et susceptibles d'être présents dans le compartiment atmosphérique.

La composition de cette liste trouve son origine dans les données fournies par le SRPV Nord- Pas de Calais et de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie.

Les molécules retenues pour le projet PHYTO AIR sont classées par famille chimique et par mode d'action dans le tableau II-1.

**Tableau II-1** :Produits phytosanitaires classés par famille chimique et par mode d'action

Famille	Mode d'action	Molécules	Nb *
<b>Triazines</b>	Herbicide	Amétryne, atrazine, cyanazine, desmétryne, métribuzine, prométryne, propazine, sebumeton, simazine, terbumeton, terbuthylazine, terbutryne,	12
	Produit de dégradation	Déisopropylatrazine, déséthylatrazine, déséthylterbutylazine, hydroxyatrazine, hydroxyterbuthylazine	5
<b>Urées</b>	Herbicide	Chlortoluron, diméfuron, diuron, éthidimuron, flazasulfuron, isoproturon, métabenz-thiazuron, métobromuron, métoxuron, metsulfuron-méthyl, monuron, néburon	12
	Fongicide	Pencycuron	1
	Produit de dégradation	Monodesméthyl-isoproturon	1
<b>Azoles</b>	Fongicide	Cyproconazole, époxiconazole, flusilazole, flutriafol, hexaconazole, prochloraze, propiconazole, tétraconazole, thiabendazole	9
<b>Carbamates</b>	Herbicide	Phenmédipharme, prosulfocarbe	2
	Insecticide	Aldicarbe, carbaryl, carbofuran, éthiofencarbe, pyrimicarbe	5
<b>Phosphorés</b>	Insecticide	Chlorpyriphos-méthyl, diazinon, diméthoate, éthion, oxydéméton-méthyl, phosalone, phosphamidon	7
<b>Anilides</b>	Herbicide	Alachlore, butraline, métazachlore, métolachlor, pendiméthaline	5
<b>Morpholines</b>	Fongicide	Fenpropidine, fenpropimorphe	2
<b>Organochlorés</b>	Fongicide	Chlorothalonil, heptachlore	2
	Insecticide	Dieldrine, endosulfan, lindane	3
<b>Uraciles</b>	Herbicide	Bromacile, lénacile	2
<b>Phénoxyalcanoïques</b>	Herbicide	Bentazone, bromoxynil, 2,4-D, 2,4-DP, dicamba, fluroxypyr, MCPA, MCPP, 2,4,5-T, triclopyr	10
<b>Amides</b>	Herbicide	Carbétamide, dimethenamid, propyzamide	3
	Fongicide	Métalaxyl, oxadixyl	2
<b>Triazinones</b>	Herbicide	Hezazinone, métamitrone	2
<b>Strobilurines</b>	Fongicide	Azoxystrobine, krésoxim-méthyl	2
<b>Divers</b>	Herbicide	Diflufécanil, glyphosate, imazaméthabenz-méthyl, ioxynil, tébutame	5
	Fongicide	Carbendazime, cymoxanil, cyprodinil, diphénylamine, éthoxyquine	5
	Insecticide	Fipronil, imidaclopride	2
	Substance de croissance	Imazaquine	1

Nb\* : Nombre de molécules pour une famille donnée et un mode d'action donné.

Il s'agit d'herbicides (53%), de fongicides (23%), d'insecticides (17%), de substances de croissance (1%) et de produits de dégradation (6%).

Les herbicides sont représentés par des molécules de la famille des triazines, des urées, des anilides, des uraciles, des phénoxyalcanoïques, des amides et des triazinones.

Les fongicides sont représentés par des molécules de la famille des azoles, des morpholines, des organochlorés, des amides et des strobilurines.

Les insecticides sont représentés par des molécules de la famille des carbamates, des phosphorés et des organochlorés.

Parmi les six produits de dégradation, cinq d'entre eux sont des produits de dégradation de triazines et un de l'isoproturon.

Certains composés ont aussi d'autres utilisations comme :

- **Les carbamates :**
  - aldicarbe : acaricide, nématicide
  - carbaryl : substance de croissance
  - carbofuran : nématicide
  
- **Les phosphorés :**
  - chlorpyrifos-méthyl : acaricide
  - diazinon : acaricide
  - diméthoate : acaricide
  - éthion : acaricide
  - phosalone : acaricide
  - phosphamidon : acaricide
  
- **Les anilides :**
  - butraline : substance de croissance
  
- **Les organochlorés :**
  - endosulfan : acaricide
  - heptachlore : insecticide

### **II-1-3 Conditionnement des supports de prélèvements**

Les supports de prélèvements (filtres et mousses) sont conservés à température ambiante dans leur emballage d'origine avant conditionnement.

Le conditionnement a pour objectif d'éliminer d'éventuels impuretés et interférents susceptibles d'être présents dans le support d'origine et est réalisé de la façon suivante :

- **Pour les filtres :** par calcination à 300°C pendant une heure ;
- **Pour les mousses :** par chauffage à reflux dans un Soxtec avec du dichlorométhane pendant trois heures (2h d'immersion et 1h de percolation). Le solvant résiduel est évaporé sous hotte pendant une nuit.

Après conditionnement, les filtres et les mousses sont protégés par un emballage hermétique afin d'éviter tout risque de contamination.

A la fin de chaque mois, les supports conditionnés sont fournis aux trois Réseaux de Mesure de la Qualité de l'Air. Il a été décidé avec nos partenaires que le temps écoulé entre le conditionnement et le prélèvement ne doit pas excéder 30 jours.

## **II-2 PRELEVEMENT**

### **II-2-1 Choix du préleveur**

Deux types de préleveurs sont actuellement utilisés par les réseaux pour le prélèvement des pesticides : le Digital DA80 et le Partisol Spéciation, commercialisés respectivement par Mégatec et par Ecomesure.

Le **DA80** est préleveur haut débit (6 à 60 m<sup>3</sup>/h) modifié en 2000 pour permettre un prélèvement à débit constant, sur filtre en fibre de quartz et sur mousse en polyuréthane. Les prélèvements s'effectuent le plus souvent sur une durée n'excédant pas 24 heures. Il est équipé d'une tête TSP (poussières totales).

Le **Partisol Spéciation** est un préleveur moyen débit (fixé à 1 m<sup>3</sup>/h), qui permet un prélèvement automatique à débit constant, sur filtre et sur mousse. Les prélèvements peuvent s'effectuer sur une durée d'une semaine. Les cartouches de prélèvements permettent une sélection des particules inférieures à 10 µm.

Le choix s'est porté sur le Partisol Spéciation en raison des utilisations diverses réalisables sur ce préleveur : prélèvement en séquence sur 1 à 12 cartouches, aspiration jusqu'à 4 cartouches simultanément, collecte simultanée sur des supports différents (HAP, Métaux lourds, pesticides,...)

Les travaux du LCSQA réalisés en 2003 et 2004 ont montré depuis que les 2 types de préleveurs conduisent à des résultats similaires au moins pour les pesticides peu volatils.

### **II-2-2 Principe**

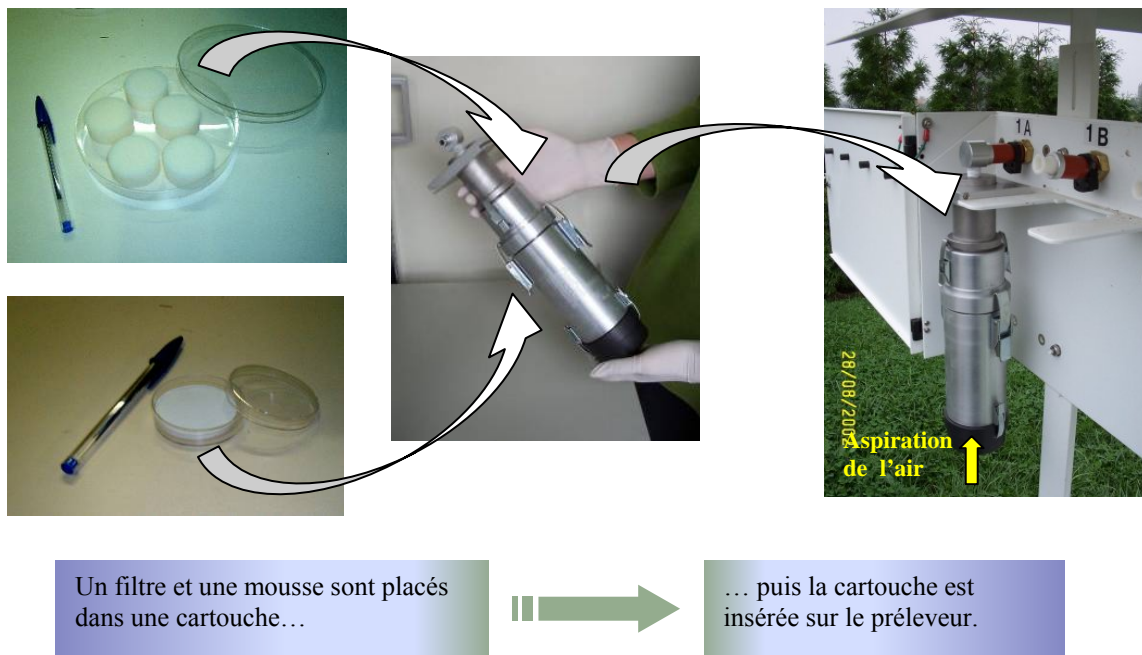
Avant prélèvement, les supports fournis par Atmo Nord-Pas de Calais sont conditionnés par l'Institut Pasteur de Lille. Il s'agit d'éliminer toute trace résiduelle de pesticides avant exposition.

Le prélèvement dure **une semaine**, correspondant à un volume d'air prélevé de 168 m<sup>3</sup>. Celui-ci est effectué en continu tout au long de l'année. Les seules périodes d'interruption sont dues à l'échange des échantillons (quelques minutes) : une fois par semaine à heure fixe, il est nécessaire de se rendre sur site pour faire cet échange manuellement.

Le prélèvement se fait de la manière suivante : pendant une semaine en continu, l'air est aspiré par le préleveur et passe à travers un **filtre Whatman en microfibres de verre QM/A 47mm de diamètre** et une **mousse en polyuréthane cylindrique 26 mm de diamètre**. Le filtre piège la phase particulaire de l'échantillon et la **mousse** la phase gazeuse.

Pour cela, on place chaque semaine un filtre et une mousse dans une cartouche (une seconde cartouche est préparée dans le cas d'un blanc ou d'un doublon). L'utilisateur porte des gants pour toute manipulation sur les cartouches, filtres et mousses afin d'éviter toute contamination. Chaque partie de la cartouche est rincée à l'acétone entre les changements de filtre et de mousse. La cartouche est ensuite emmenée sur site et placée manuellement sur le préleveur.





**Figure II-4 :** Mise en place des supports de prélèvements sur le préleveur (Source : Atmo-Nord Pas de Calais)

Le préleveur est alors programmé pour effectuer un échantillonnage sur la semaine suivante. La cartouche du prélèvement de la semaine précédente est récupérée en même temps et placée dans une glacière à 4°C pour le transport.

La mousse et le filtre ayant servi à l'échantillonnage sont envoyés chaque semaine au laboratoire pour analyses. Le filtre récupéré est placé dans une boîte de pétri et la mousse récupérée est enveloppée dans du papier aluminium. L'ensemble protégé par un emballage hermétique est placé au réfrigérateur puis dans une glacière réfrigérée pour le transport vers le laboratoire.



**Photo II-1 :** Préleveur Partisol Spéciation (Source : Atmo-Nord Pas de Calais)

Dès leur réception au Département Eaux et Environnement de l'Institut Pasteur de Lille, les échantillons sont enregistrés puis sont stockés à 4°C et à l'abri de la lumière jusqu'à leur extraction. Le temps écoulé entre le prélèvement et l'extraction ne doit pas excéder 7 jours selon les recommandations de l'EPA et du groupe de travail national.

### II-2-3 Blancs et doublons

La répétabilité de la méthode est évaluée par des doublons : deux cartouches sont installées simultanément sur le préleveur, et elles subissent les mêmes conditions de manipulation, de prélèvement et d'analyse que les échantillons.

De même, on réalise des blancs de terrains (une cartouche est manipulée dans les mêmes conditions, placée sur le préleveur pendant une semaine mais ne subit pas de prélèvement), afin d'évaluer les éventuelles contaminations.

Le nombre de blancs et de doublons s'élève à 10 % des prélèvements (recommandations du groupe de travail national et de l'EPA), soit un blanc et un doublon toutes les 8 semaines environs. Ce qui représente :

- Pour l'analyse « multirésidus » : par an et par site, 6 blancs et 6 doublons ;
- Pour le glyphosate : de mi-mars à fin octobre (uniquement pour le site de Caudry), 4 blancs et 4 doublons.

#### **II-2-4 Cas du glyphosate**

Le glyphosate a été sélectionné dans les molécules à rechercher du fait de son utilisation fréquente comme désherbant par les particuliers. On sait en l'état actuel des connaissances que le type de prélèvement que nous utilisons n'est pas le mieux adapté au piégeage du glyphosate. Il présente cependant les meilleurs compromis entre les contraintes de l'étude et la qualité de piégeage. Ainsi, il conviendra de rester prudent sur l'interprétation des résultats des mesures de glyphosate.

De plus, le glyphosate est une molécule dont les propriétés physico-chimiques diffèrent nettement des autres molécules habituellement retrouvées dans les formulations de pesticides. Ainsi, il nécessite une extraction et une analyse à part. Il a donc fallu ajouter chaque semaine une cartouche pour doubler les filtres et les mousses et permettre deux extractions et deux analyses différentes, une pour le glyphosate et une pour le reste des molécules.

Enfin, étant donné les contraintes d'analyse et de prélèvement, et les doutes sur la qualité de piégeage, le prélèvement et la recherche du glyphosate ne se feront que sur un seul site (Caudry), sur la période d'utilisation maximale de mars à novembre.

### **II-3 ANALYSES**

#### **II-3-1 Appareillage d'extraction**

- **Analyse du glyphosate**

Le glyphosate est extrait à l'aide d'un appareil à ultrasons Branson 8510.

- **Analyse « multirésidus »**

Les produits phytosanitaires sont extraits à l'aide d'un système d'extraction Dionex ASE 200 (Accelerated Solvent Extraction) puis concentrés à l'aide d'un système d'évaporation Zymark TurboVap LV.

#### **II-3-2 Appareillage d'analyses chromatographiques**

Les produits phytosanitaires sont analysés par un système de chromatographie liquide haute performance couplé à un spectromètre de masse triple quadripôle.

Le tableau II-2 indique le matériel utilisé pour l'analyse chromatographique du glyphosate ou l'analyse chromatographique « multirésidus ».

**Tableau II-2** : Matériels pour l'analyse LC-MS-MS du glyphosate ou « multirésidus »

Matériels pour l'analyse LC-MS-MS		
	Glyphosate	« Multirésidus »
<b>Chromatographie liquide</b>	Pompe à gradient 1100 Series (Agilent technologie)	Pompe à gradient MS Pump Surveyor (Thermo Electron)
	Injecteur automatique 1100 Series (Agilent technologie)	Injecteur automatique Autosampler Surveyor (Thermo Electron)
<b>Spectrométrie de masse</b>	Spectromètre de masse Quattro Ultima (Micromass)	Spectromètre de masse TSQ Quantum Ultra (Thermo Electron)
	Source d'ionisation ESI (mode négatif)	Sources d'ionisation ESI (mode positif ou négatif) et APCI (mode négatif)
<b>Traitement des données</b>	Logiciel Mass Lynk	Logiciel Xcalibur 1.3

### II-3-3 Extraction des supports de prélèvements

Les supports de prélèvements (filtres et mousses) sont extraits dans un délai maximal de 96 heures à réception des échantillons au laboratoire pour éliminer tout risque de dégradation des pesticides.

Pour chaque série, un blanc d'extraction est réalisé dans les mêmes conditions que les échantillons.

Deux méthodes d'extraction différentes sont mises en œuvre dans le cadre du projet, la première, pour l'analyse du glyphosate et la seconde pour l'analyse « multirésidus » (99 molécules).

#### II-3-3-a Méthode d'extraction pour l'analyse du glyphosate

Les filtres et les mousses sont extraits deux fois par 20 ml d'eau ultra pure aux ultrasons pendant 20 minutes. Le glyphosate étant un composé hydrosoluble, il est donc extrait avec de l'eau ultra pure.

#### II-3-3-b Méthode d'extraction pour l'analyse « multirésidus »

Les filtres et les mousses sont extraits deux fois à l'ASE à chaud (70°C) et sous pression (103,4 bar) par un mélange dichlorométhane/acétone (50/50).

L'extrait organique obtenu est concentré au Zymark jusqu'à 5 ml dans l'acétone avant analyse.

### II-3-4 Analyse par LC-MS-MS

#### II-3-4-a Principe de l'analyse par LC-MS/MS

L'analyse « multirésidus » et glyphosate sont effectuées par couplage de la chromatographie liquide haute performance à la spectrométrie de masse. (LC- MS/MS)

- **La chromatographie liquide** permet la séparation des différents composés présents dans l'échantillon.

L'échantillon est injecté dans une colonne (Figure II-5). Les composés présents dans l'échantillon seront séparés sur la colonne en fonction de la composition en Solvant A et Solvant B. (gradient d'élution)

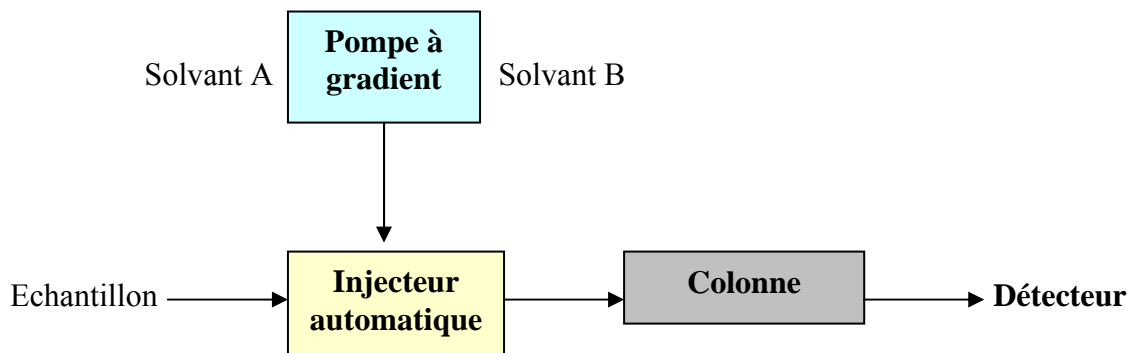


Figure II-5 : Schéma de la chromatographie en phase liquide

- La spectrométrie de masse permet d'identifier et de quantifier ces composés.

La molécule organique de masse  $M$  à doser est tout d'abord ionisée (figure II-6) au niveau de la source d'ionisation à pression atmosphérique (API) : ionisation par électrospray (ESI) ou ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI). L'ion  $M+1$  (mode positif) ou  $M-1$  (mode négatif) généré est filtré au niveau du premier quadripôle puis fragmenté au niveau de la cellule de collision remplie d'un gaz inerte (argon) pour donner un nouvel ion de masse  $N+1$  ou  $N-1$  plus petite. Cet ion est filtré par le second quadripôle puis détecté.

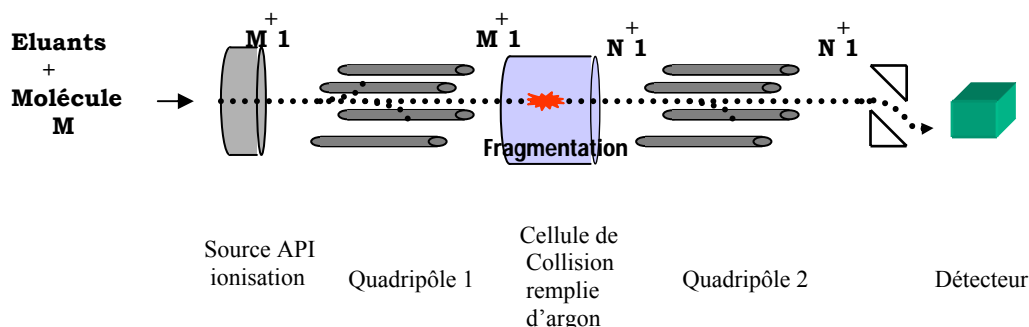


Figure II-6 : Principe de la spectrométrie de masse triple quadripôle (mode positif)

Outre le large spectre d'application, l'intérêt majeur de la LC-MS-MS est sa sélectivité.

#### II-3-4-b Analyse du glyphosate par LC-MS-MS

Un aliquot de l'extrait aqueux (cf. II-3-3-a) est dérivé par le FMOC-Cl (9-fluorenylméthyl chlorofomate) puis analysé par LC-MS-MS.

Le glyphosate dérivé est séparé en mode inverse sur une colonne C8 (Zorbax Eclipse XDB ; 2,1 mm \* 150 mm \* 5  $\mu$ m) précédée d'une pré-colonne C8 (Zorbax Eclipse XDB ; 2,1 mm \* 12,5 mm \* 5  $\mu$ m) selon un gradient d'éluant d'acétate d'ammonium 0,4 g/l et d'acétonitrile à un débit de 200  $\mu$ l/min.

L'ionisation est réalisée en ESI (mode négatif).

La limite de quantification est fixée à 0,1 ng/m<sup>3</sup> dans les conditions opératoires du laboratoire.

La limite de quantification est la plus petite quantité d'analyte à examiner dans un échantillon, pouvant être déterminée quantitativement dans les conditions expérimentales décrites dans la méthode.

*II-3-4-c Analyse « multirésidus » par LC-MS-MS*

Un aliquot des extraits obtenus (cf. II-3-3-b) est analysé par LC-MS-MS.

Les molécules sont séparées en mode inverse sur une colonne C18 (Supelco ABZ+PLUS ; 2,1 mm \* 100 mm \* 3 µm) précédée d'une pré-colonne (Supelco ABZ+PLUS ; 2,1 mm \* 20 mm \* 3 µm) selon un gradient d'élution d'eau acidifiée à 0,1% d'acide formique et d'acétonitrile acidifié à 0.1% d'acide formique à un débit de 200 µl/min (ESI) ou 250 µl/min (APCI).

Selon les molécules, l'ionisation est réalisée en ESI (mode positif ou négatif) ou APCI (mode négatif).

La limite de quantification est fixée à 0,05 ng/m<sup>3</sup> dans les conditions opératoires du laboratoire.

*II-3-4-d Contrôle qualité*

A chaque série d'échantillons, une solution de référence contenant tous les pesticides recherchés est injectée afin de vérifier les éventuelles dérives du système chromatographique conformément aux exigences de l'accréditation COFRAC ainsi qu'un blanc constitué d'eau ultrapure afin de vérifier que le système chromatographique n'est pas contaminé.

### III – RESULTATS

#### III-1 NOMBRE DE PRELEVEMENTS

Un prélèvement est considéré comme **valide** lorsque le volume prélevé représente plus de 50% de volume total d'une semaine (168 m<sup>3</sup>). Cette limite est volontairement basse, étant donné qu'une limite plus élevée aurait invalidé des périodes de plusieurs semaines consécutives et que l'on a souhaité conserver une information sur l'absence ou la présence d'une molécule dans un échantillon.

Un prélèvement présentant un volume inférieur à la limite de validité n'est pas retenu pour l'analyse.

- **Analyse « multirésidus »**

Les résultats de l'analyse « multirésidus » présentés dans ce rapport couvrent l'ensemble des deux années (Mars 2003-mars 2005) sur l'ensemble des trois sites, ce qui représente :

**Tableau III-1** : Bilan des prélèvements pour l'analyse « multirésidus » sur les 3 sites.

	Lille	Courcelles les Lens	Caudry	Total
<b>Prélèvements</b>	94	104	95	293
<b>Prélèvements non valide</b>	2 (Semaine 11 et 13)	0	1 (semaine 15)	3

Durant les deux années, 3 prélèvements ont été jugés non valide et n'ont pas été retenus pour l'analyse.

Un prélèvement est constitué d'un filtre et d'une mousse, ce qui représente un total de 586 échantillons analysés. A cela, il convient d'ajouter les blancs (70 échantillons) et les doublons (64 échantillons) répartis régulièrement tout au long de la période.

Sur le site de Lille, le nombre de prélèvements est inférieur notamment en raison d'une panne de pompe du préleveur la première année de mesure.

Sur le site de Caudry, une panne a causé un arrêt de la mesure pendant 6 semaines, de mi-avril à fin mai 2004, temps nécessaire à la confirmation et l'identification de la panne (problème sur une pièce mal usinée), à la commande et la réception de la pièce défectueuse et à son remplacement sur site.

- **Analyse glyphosate**

L'analyse du glyphosate sur l'ensemble des deux années (Mars 2003-mars 2005) a été effectuée hors période hivernale et uniquement sur le site de Caudry.

**Tableau III-2** : Bilan des prélèvements réalisés pour l'analyse glyphosate.

	Caudry
<b>Prélèvements</b>	59
<b>Prélèvements non valide</b>	1 (Semaine 15)

Ces prélèvements correspondent à un total de 118 échantillons auxquels il faut ajouter les blancs (12 échantillons) et les doublons (20 échantillons). Durant les deux années, 1 prélèvement a été jugé non valide.

### **III-2 BLANCS ET DOUBLONS PRELEVEMENTS**

#### **III-2-1 Blancs**

Sur les deux années, 34 blancs ont été analysés, ce qui représente 6732 données (phase gazeuse, phase particulaire, sur 99 molécules). Seuls deux blancs ont été contaminés, soit 6 valeurs supérieures à 0,05 ng/m<sup>3</sup>. Le maximum a été relevé pour le Chlorothalonil, avec 0,58 ng/m<sup>3</sup> en phase particulaire et 0,48 ng/m<sup>3</sup> en phase gazeuse : ces valeurs représentent respectivement 17 % et 20 % de la teneur en chlorothalonil de l'échantillon correspondant.

Compte tenu du caractère aléatoire des blancs et des faibles valeurs rencontrées, le LCSQA recommande de ne pas déduire les niveaux de blanc des mesures réalisées.

#### **III-2-2 Doublons**

Les résultats obtenus pour les doublons sont à regarder avec précaution. En effet, l'incertitude associée au prélèvement de l'échantillon n'étant pas connue.

Sur 27 doublons dont les valeurs sont supérieures aux limites de détection, les écarts-types sont très variable en fonction de la molécule (propriété physico chimique), on observe avec une moyenne de 24 %. Ces valeurs sont à relativiser du fait de la faiblesse des valeurs mesurées : tout écart de quelques dixièmes de ng/m<sup>3</sup> se traduit par un écart relatif élevé. Lorsque qu'un échantillon a été doublé, la valeur retenue pour une molécule est la moyenne des deux doublons.

### **III-3 TENEURS GLOBALES EN PRODUITS PHYTOSANITAIRES**

Pour une période donnée, les teneurs globales en produits phytosanitaires (filtres et mousses), exprimées en ng/m<sup>3</sup>, sont obtenues en additionnant des les quantités de tous les pesticides détectés divisés par la somme des volumes prélevés.

#### **III-3-1 Teneurs globales annuelles**

Le tableau III-3 présente la quantité totale de pesticides, le volume total prélevé et la teneur globale annuelle en produits phytosanitaires sur la période mars 2003-mars 2005 pour chaque site.

**Tableau III-3** : Teneurs globales annuelles pour l'ensemble des deux années en produits phytosanitaires pour chaque site. *Année 1* : Mars 2003-mars 2004 ; *Année 2* : Avril 2004-mars 2005 (\*) *Moyenne des teneurs en dehors de la période panne à Caudry de mi-avril à fin mai.*

Site	Quantité totale de pesticides (ng)		Volume total (m <sup>3</sup> )		Teneur globale annuelle (ng/m <sup>3</sup> )			
	Année 1	Année 2	Année 1	Année 2	Année 1	Année 2	Année 1	Année 2
							hors période de panne *	
Lille	12771	11330	7423	7499	1,72	1,51	0,84	1,38
Courcelles les Lens	23175	23668	8794	8495	2,64	2,79	1,05	2,54
Caudry	34953	15620	7847	7634	4,45	-	2,16	2,05

La première année, le site de Caudry était le site le plus contaminé avec une teneur globale annuelle en pesticides de 4.45 ng/m<sup>3</sup>, soit une teneur environ deux fois plus importante (1,72 ng/m<sup>3</sup>) que sur le site urbain de Lille. L'autre site péri-urbain, Courcelles les Lens, présente une concentration intermédiaire de 2,64 ng/m<sup>3</sup>. Durant cette année, des pannes ont été observées mais jamais plus de trois semaines consécutives et ceci durant des périodes ne correspondant pas à une période d'épandage important.

La seconde année, la panne de 6 semaines sur une partie de la période d'épandage habituellement importante au printemps (mi-avril à mai) ne nous permet pas de comparer directement les teneurs annuelles d'une année à l'autre et d'un site à l'autre. Lorsqu'on compare les teneurs annuelles en excluant les valeurs correspondantes à la période de panne pour tous les sites, on peut faire plusieurs constatations :

- la première année, la période de mi-avril à fin mai représente respectivement 54 %, 62 % et 58 % des teneurs annuelles des sites de Lille, Courcelles-les-Lens, et Caudry. La seconde année, cette période ne représente que 18% de la teneur annuelle du site de Lille et 19 % de celle du site de Courcelles-les-Lens. On peut donc estimer que si cette proportion est équivalente sur le site de Caudry, la teneur annuelle a probablement diminué de la première à la seconde année d'étude.
- De plus, en excluant la période de panne, la teneur annuelle à Caudry reste inférieure à celles de Courcelles-les-Lens. Les teneurs sur les deux sites péri-urbains restent cependant supérieures à celle du site urbain de Lille.

Les volumes totaux sont comparables pour les deux années, les écarts de volumes prélevés n'excèdent pas 20%.

Les teneurs globales annuelles pour les sites de Lille et de Courcelles les Lens sont proches pour les deux années. Pour le site de Caudry, la teneur globale annuelle a diminué de plus de 50 % due à l'absence de prélèvements en mai 2004.

Au vue de la situation géographique des trois sites, les résultats obtenus semblent correspondre à ce à quoi l'on pouvait s'attendre. Le site urbain de Lille est le moins contaminé. Les deux années de mesures ne permettent pas de conclure sur les contaminations relatives des sites de Caudry et Courcelles-les-Lens.



### III-3-2 Teneurs globales mensuelles

Les figures III-1 (page 48) et III-2 (page 49) représentent les teneurs globales mensuelles en produits phytosanitaires pour chaque site, durant une année.

Pour les trois sites, on observe des teneurs en pesticides maximales d'avril à juin pour la première année et du mois de mai à juillet pour la seconde année. Le décalage des maximas serait dû au climat exceptionnel de l'année 2003. En effet, la précocité de la végétation aurait eu pour conséquence l'utilisation de produits phytosanitaires environ 15 jours à 3 semaines plus tôt que d'habitude. Des teneurs en pesticides supérieures à 1 ng/m<sup>3</sup> sont observées dans les deux mois précédant ou suivant les mois ayant des maximas. Pendant la période automnale et hivernale, les teneurs sur les trois sites sont en règle générale inférieures à 1ng/m<sup>3</sup>.

Le tableau III-4 montre les teneurs mensuelles observées sur chaque site durant la période de forte utilisation (avril à juillet).

**Tableau III-4** : Teneurs mensuelles en phytosanitaires durant la période de forte utilisation.

<b>Teneurs mensuelles en phytosanitaires (ng/m<sup>3</sup>)</b>				
<b>Site</b>	<b>Avril 2003</b>	<b>Mai 2003</b>	<b>Juin 2003</b>	<b>Juillet 2003</b>
<b>Lille</b>	4,08	7,33	4,19	2,01
<b>Courcelles les Lens</b>	8,88	11,54	3,33	2,17
<b>Caudry</b>	11,86	19,08	8,10	3,00
	<b>Avril 2004</b>	<b>Mai 2004</b>	<b>Juin 2004</b>	<b>Juillet 2004</b>
<b>Lille</b>	1,89	1,96	5,91	3,21
<b>Courcelles les Lens</b>	2,84	5,16	8,49	10,39
<b>Caudry</b>	0,92	<b>Panne</b>	8,92	6,04

Par rapport aux résultats obtenus la première année, on constate la seconde année à cette même période, une diminution des teneurs mensuelles sur trois sites. Il faut bien sur tenir compte du décalage de la période de forte utilisation entre les années 2003 et 2004.

Pour le site urbain de Lille, les teneurs obtenues en 2004 sont légèrement plus faibles excepté pour le premier mois de la période de forte utilisation (avril) où les teneurs ont diminué de moitié. Pour les deux sites péri-urbains, les résultats sont différents. Sur le site de Courcelles les Lens, les teneurs observées ont diminué en mai et juin 2004 mais on observe une teneur mensuelle trois fois plus importante par rapport à celle obtenue en 2003 pour le mois de juillet 2004. L'explication de cette teneur élevée pourra être explicitée en étudiant les teneurs hebdomadaires en phase particulaire et gazeuse. Enfin, pour le site de Caudry, on constate surtout une diminution de moitié des teneurs en juin 2004 par rapport au mois de mai 2003.

Remarque : Certaines semaines, les teneurs n'ont pas été mesurées par absence ou par l'invalidation du prélèvement. (Voir page 52 et 53)

Les figures III-3 (page 50) et III-4 (page 51) représentent les répartitions mensuelles des teneurs en produits phytosanitaires pour chaque site durant une année. Ces répartitions mensuelles permettent de bien visualiser la période d'utilisation des produits phytosanitaires.

Pour la période de mars 2003 à mars 2004, on observe :

- Pour les trois sites, le mois de mai est celui pour lequel les teneurs mensuelles représentent la part la plus importante ;
- Les mois d'avril, mai et juin représentent entre 66 et 78 % de la répartition annuelle ;

- Les répartitions pour les trois sites sont comparables excepté pour le site urbain où le mois de mai représente 10 % de moins que pour les deux autres sites péri-urbain.

Pour la période d'avril 2004 à mars 2005, on note :

- Un décalage de la période d'utilisation entre les années 2003 et 2004 ;
- Pour les sites de Lille et de Caudry, le mois de juin est celui pour lequel les teneurs mensuelles représentent la part la plus importante. Par contre, pour le site de Courcelles les Lens c'est le mois de juillet ;
- Les mois de mai, juin et juillet représentent entre 70 et 73 % de la répartition annuelle.

Cette répartition annuelle montre bien la période d'accroissement de l'activité agricole. Les teneurs observées en produit phytosanitaires durant celle-ci représentent environ 2/3 des teneurs observées annuellement.

### **III-3-3 Teneurs globales hebdomadaires**

Plus en détail, les teneurs globales hebdomadaires en produits phytosanitaires sont représentées pour chaque site par les figures III-5 (page 52) et III-6 (page 53). Ces représentations graphiques permettent de mettre en évidence les périodes pour lesquelles l'air est plus ou moins contaminé en produits phytosanitaires durant les deux années de l'étude.

- **Période de forte utilisation (printemps, été)**

La première année, on observe une augmentation des teneurs hebdomadaires correspondant au début de la période de forte utilisation pour les sites de Lille et de Courcelles les Lens à partir de fin avril (Semaine S6) et pour le site de Caudry à partir de mi-avril (Semaine S4). Durant cette période, sur les trois sites, les teneurs hebdomadaires sont jusqu'à dix fois plus importantes par rapport aux teneurs globales annuelles. Cette période de forte utilisation, qui se traduit par des teneurs élevées va durer pour l'ensemble des trois sites jusqu'à début juillet (Semaine S12).

La seconde année, la période de forte utilisation commence début mai (Semaine S59) pour le site de Lille. Pour le site de Courcelles les Lens celle-ci semble débuter mi-mai (Semaine S61) et pour le site de Caudry, l'absence de prélèvement au mois de mai ne permet pas de comparer les résultats entre les deux années. La diminution de l'utilisation est observée à partir de mi-juin (Semaine S70) pour les deux sites péri-urbains tandis que pour le site urbain on l'observe à partir de début août (Semaine S73).

Les profils obtenus pour les deux années sont donc différents. En effet, les teneurs mesurées la première année sont plus importantes mais sur une période plus faible (7 à 9 semaines) que celles obtenues la seconde année sur une période plus longue (10 à 15 semaines).

Pour la première année, les teneurs maximales pour le site de Lille, de Courcelles les Lens et de Caudry sont d'environ 13 ng/m<sup>3</sup>, 30 ng/m<sup>3</sup> et 45 ng/m<sup>3</sup>.

La seconde année, les teneurs maximales sont d'environ 10 ng/m<sup>3</sup>, 37 ng/m<sup>3</sup> et de 13 ng/m<sup>3</sup> pour le site de Lille, de Courcelles les Lens et de Caudry.

- **En dehors de la période de forte utilisation**

Durant le mois précédent et les deux mois suivant la période d'utilisation, on observe des teneurs hebdomadaires «intermédiaires». Ces teneurs peuvent s'expliquer par une activité moins importante.

Durant la période automnale et hivernale, pour les trois sites, les prélèvements ont des teneurs inférieures à 1 ng/m<sup>3</sup> ou voir nulle. Ces prélèvements ne présentant pas de traces de pesticides sont surtout observés uniquement durant la période hivernale, période de très faible activité.

Lors de la période hivernale 2004-2005, les teneurs en pesticides sont plus faibles que celles observées la première année. Il y a en effet plus de prélèvements ayant aucun pesticides de détectés. Les conditions météorologiques, avec les épisodes neigeux peuvent peut être expliquer ces résultats.

### **III-3-4 Répartition des teneurs globales hebdomadaires**

Les figures III-7 (page 54) et III-8 (page 55) synthétisent, pour chaque site les teneurs globales hebdomadaires en présentant les pourcentages de prélèvements par tranche de concentrations (C) choisies.

Durant la première année (Mars 2003-mars 2004), on constate sur les trois sites :

- Environ 30 % des échantillons ont des concentrations comprises entre des valeurs inférieures à la limite de quantification ( $0,05 \text{ ng/m}^3$ ) et  $0,50 \text{ ng/m}^3$ .
- 44 à 56 % des prélèvements ont des teneurs comprises entre  $0,50$  et  $5,00 \text{ ng/m}^3$ .
- 9 à 17 % des échantillons présentent des concentrations variant entre  $5,00$  et  $10,00 \text{ ng/m}^3$ .

Le site de Caudry possède une proportion en échantillons (17 %) qui est le double de la proportion observée sur les 2 autres sites de Lille et de Courcelles les Lens (9 %).

La seconde année (Avril 2004-mars 2005), on observe sur les trois sites :

- 36 à 43 % des prélèvements ont des concentrations comprises entre des valeurs inférieures à la limite de quantification ( $0,05 \text{ ng/m}^3$ ) et  $0,50 \text{ ng/m}^3$ .
- 31 à 50 % des prélèvements ont des teneurs comprises entre  $0,50$  et  $5,00 \text{ ng/m}^3$ .
- 10 à 12 % des échantillons présentent des concentrations variant entre  $5,00$  et  $10,00 \text{ ng/m}^3$ .

Pour le site de Lille, on note une modification des résultats par rapport à la première année. Le pourcentage de prélèvements (9 %) avec des teneurs comprises entre des valeurs inférieures à notre limite de quantification et  $0,50 \text{ ng/m}^3$  a augmenté. En parallèle, le pourcentage de prélèvements (9 %) avec des teneurs comprises entre  $0,50$  et  $1,00 \text{ ng/m}^3$  a lui diminué.

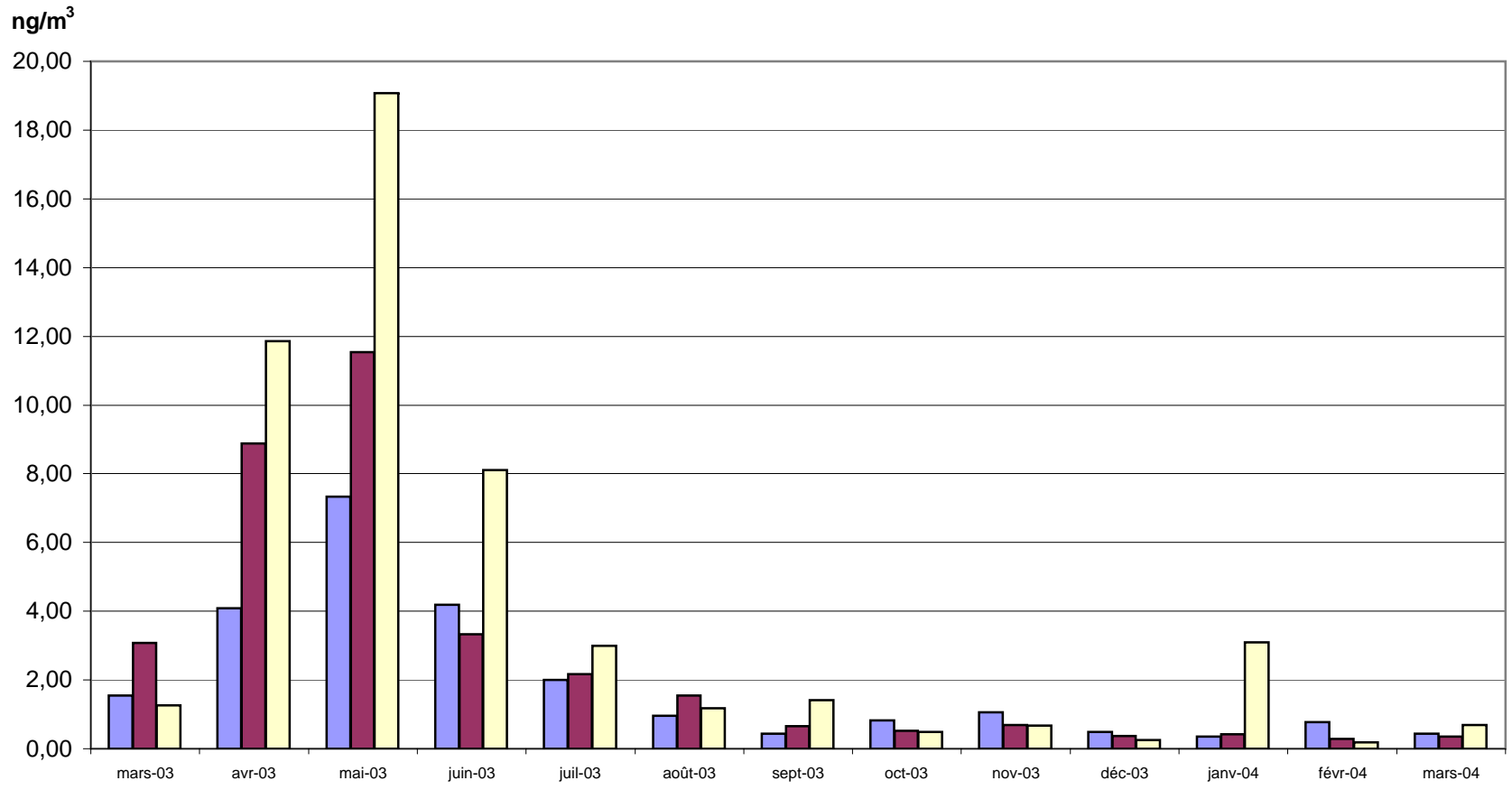
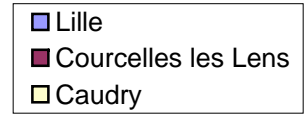
Pour le site de Courcelles les Lens, la répartition est très différente la seconde année. Il y a plus d'échantillons (28 %) possédant de faibles teneurs, comprises entre des valeurs inférieures à la limite de quantification et  $0,10 \text{ ng/m}^3$ . Par contre, on observe moins d'échantillons (38 %) ayant des teneurs entre  $0,10$  et  $1,00 \text{ ng/m}^3$ . Enfin, il y a 15 % d'échantillons en plus ayant des teneurs entre  $1,00$  et  $10,00 \text{ ng/m}^3$ . En résumé, les prélèvements effectués lors de cette seconde année possédaient soient des teneurs très faibles, soient des teneurs fortes en produits phytosanitaires.

Pour le site de Caudry, on observe des modifications importantes de répartition par rapport à la première année. La majorité des échantillons (43 %) ont des concentrations comprises entre des valeurs inférieures à la limite de quantification et  $0,50 \text{ ng/m}^3$ . Ceci correspond à une augmentation de 15 %. Cette différence de répartition est toujours due à la panne observée durant le moi de mai 2004.

La répartition des produits phytosanitaires entre le site urbain de Lille et les deux sites péri urbains se différencie donc par :

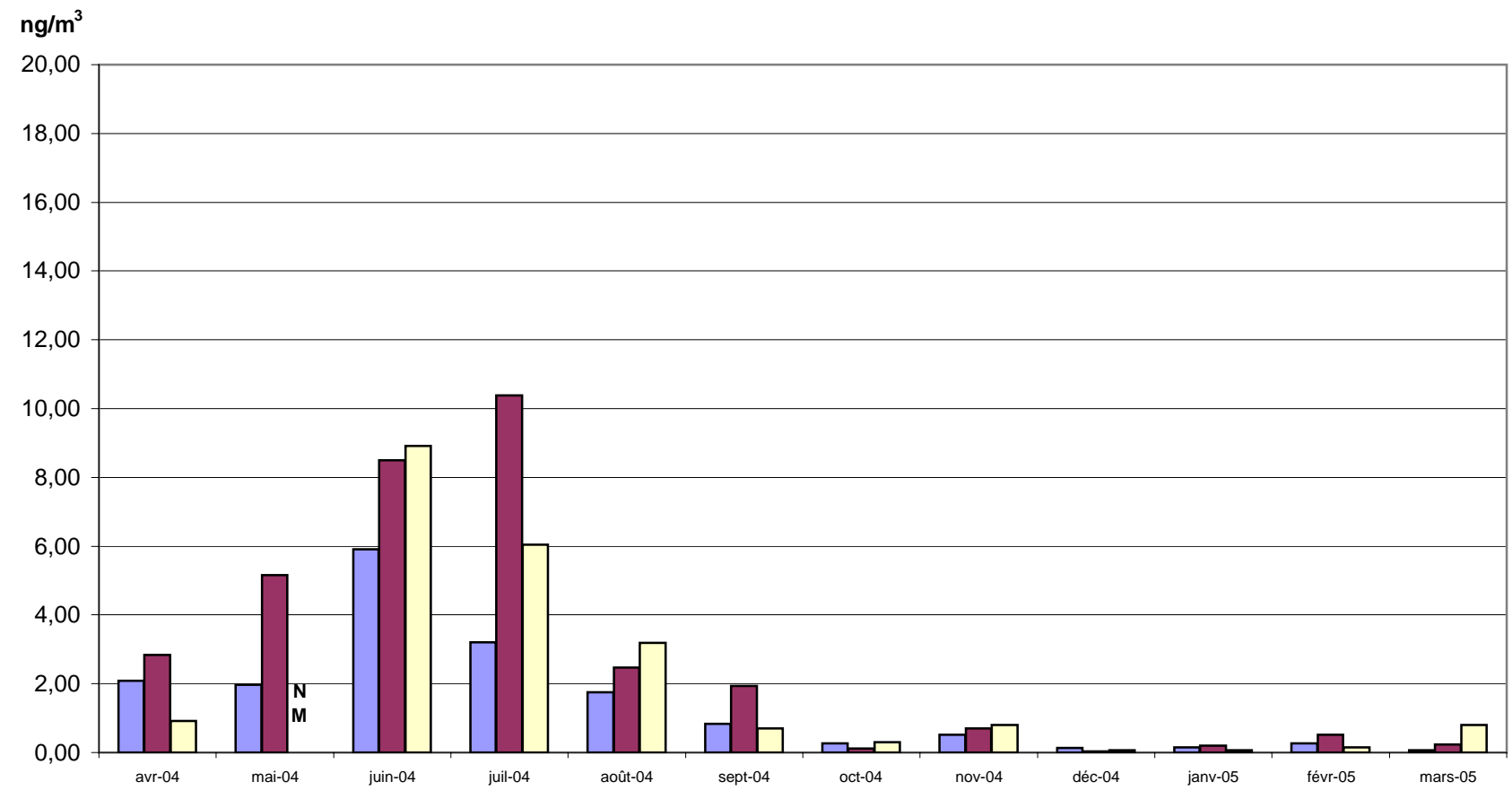
- La proportion en pesticides possédant des concentrations élevées supérieures à 10,00 ng/m<sup>3</sup> est toujours plus faible sur le site urbain.
- Les échantillons ayant des teneurs inférieures à notre limite de quantification sont deux fois moins importants sur le site urbain que sur les deux sites péri urbains, la seconde année.

**Figure III-1**  
**Teneurs globales mensuelles en produits phytosanitaires**  
Phases particulaire et gazeuse  
**Mars 2003 à Mars 2004**

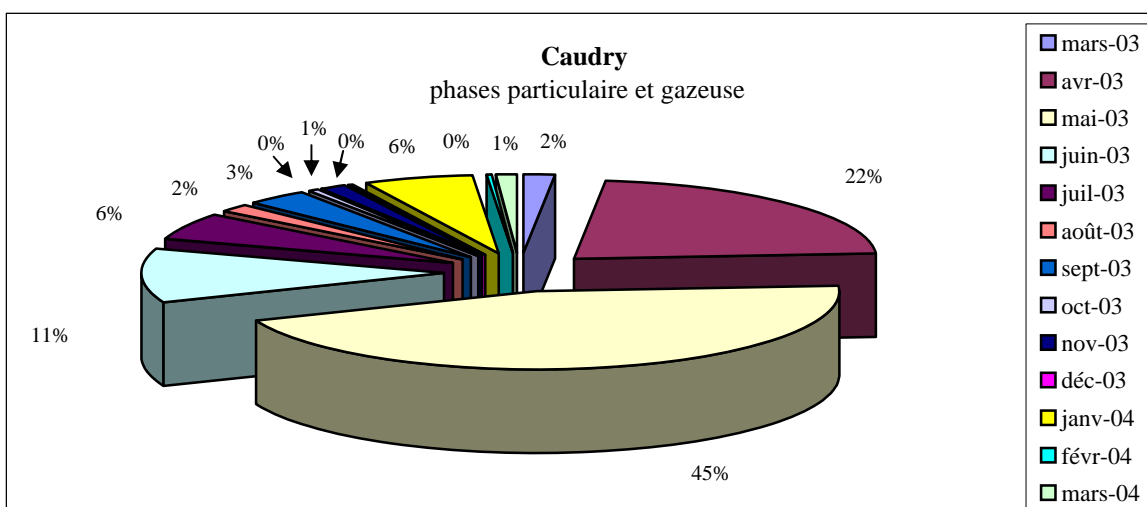
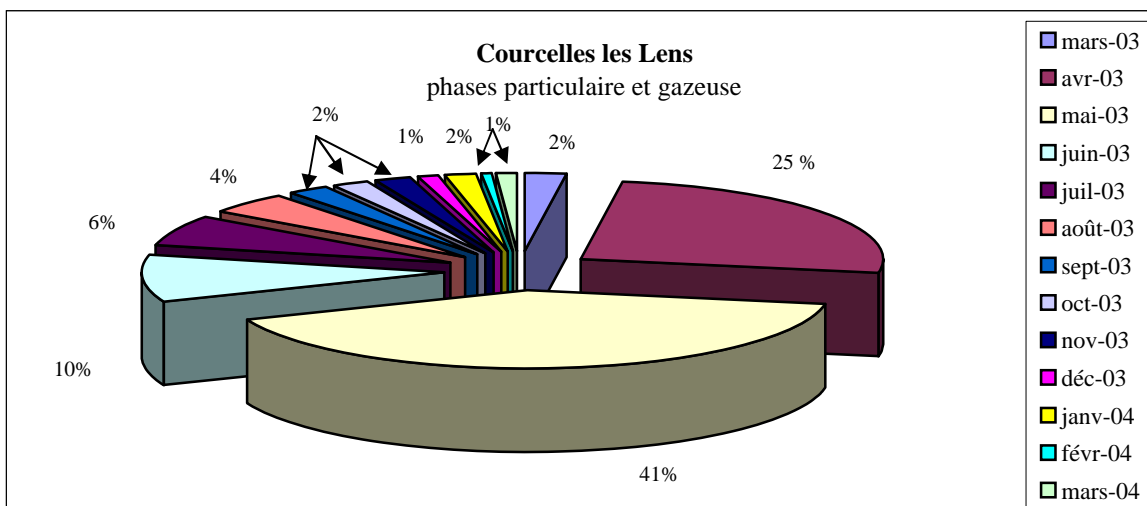
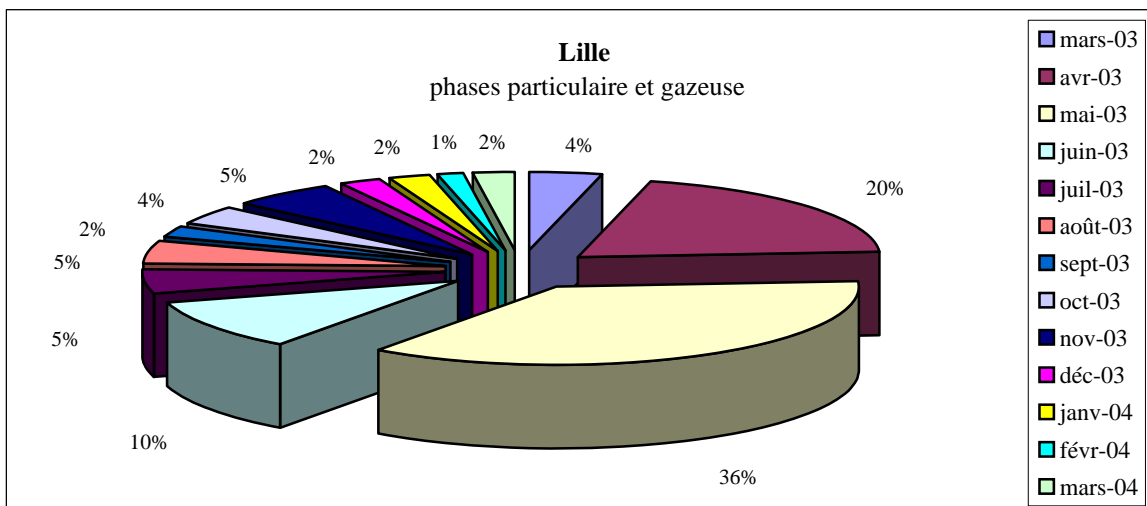


**Figure III-2**  
**Teneurs globales mensuelles en produits phytosanitaires**  
Phases particulaire et gazeuse  
**Avril 2004 à Mars 2005**

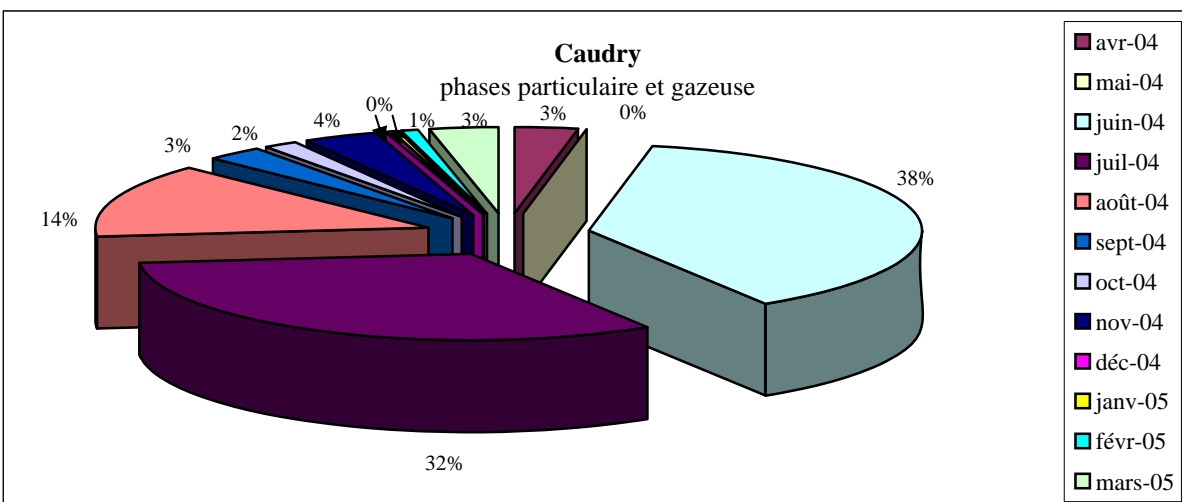
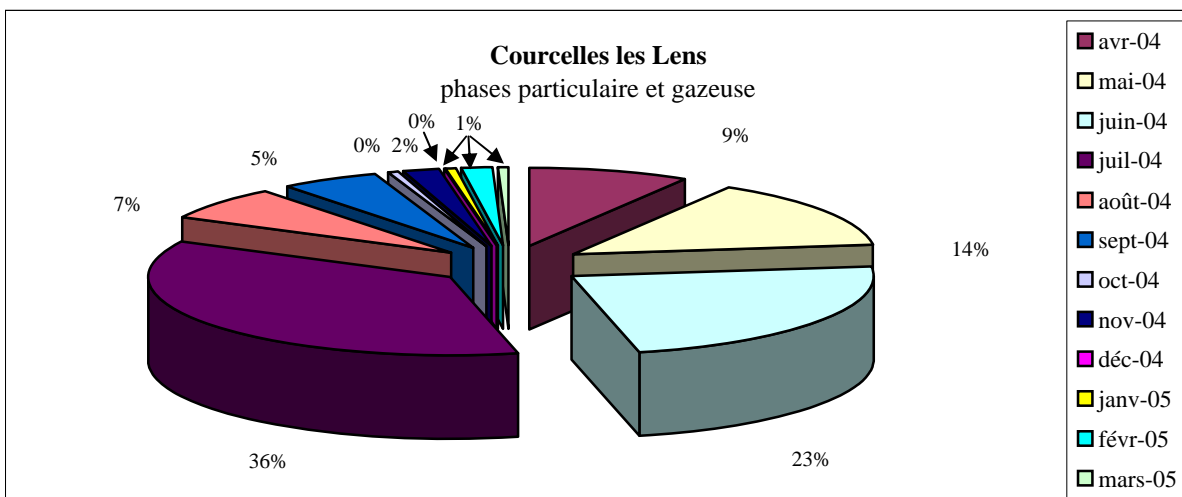
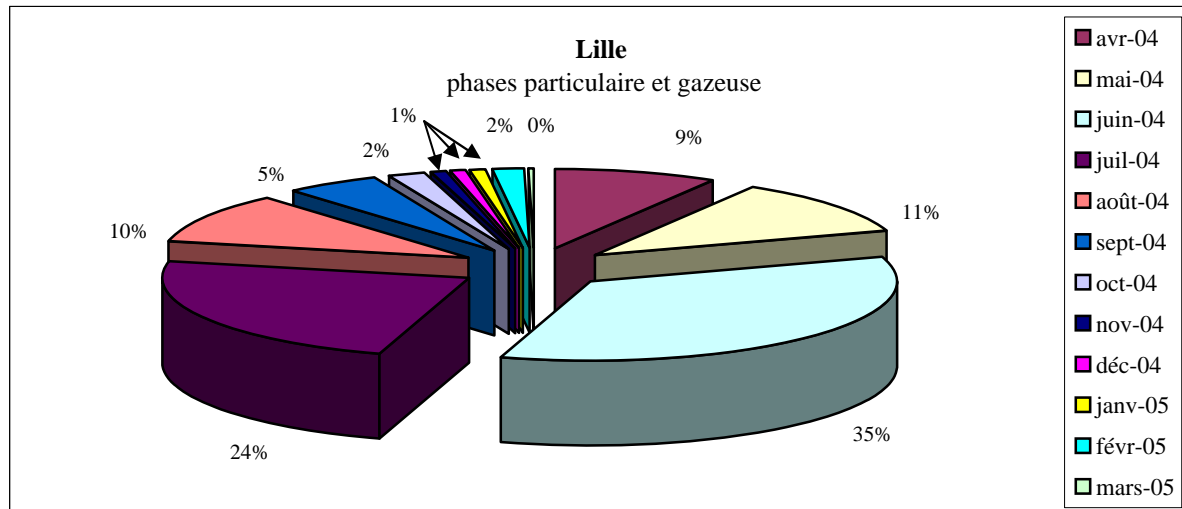
■ Lille  
■ Courcelles les Lens  
■ Caudry  
NM : Non Mesuré



**Figure III-3**  
**Répartition mensuelle des teneurs en produits phytosanitaires**  
 pour les trois sites dans les deux phases  
**Mars 2003 à Mars 2004**

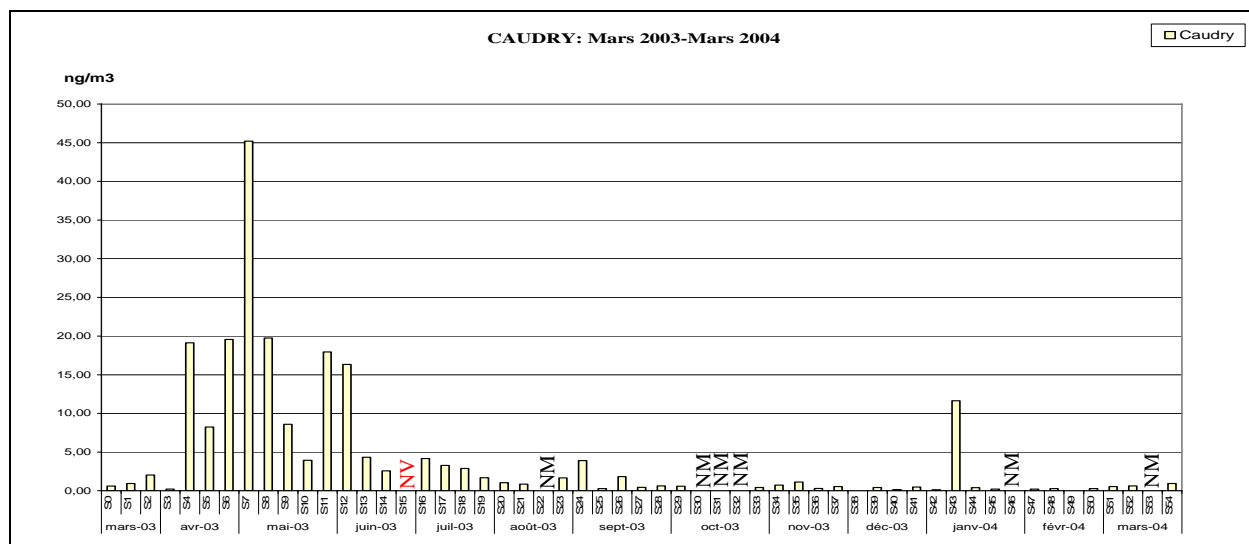
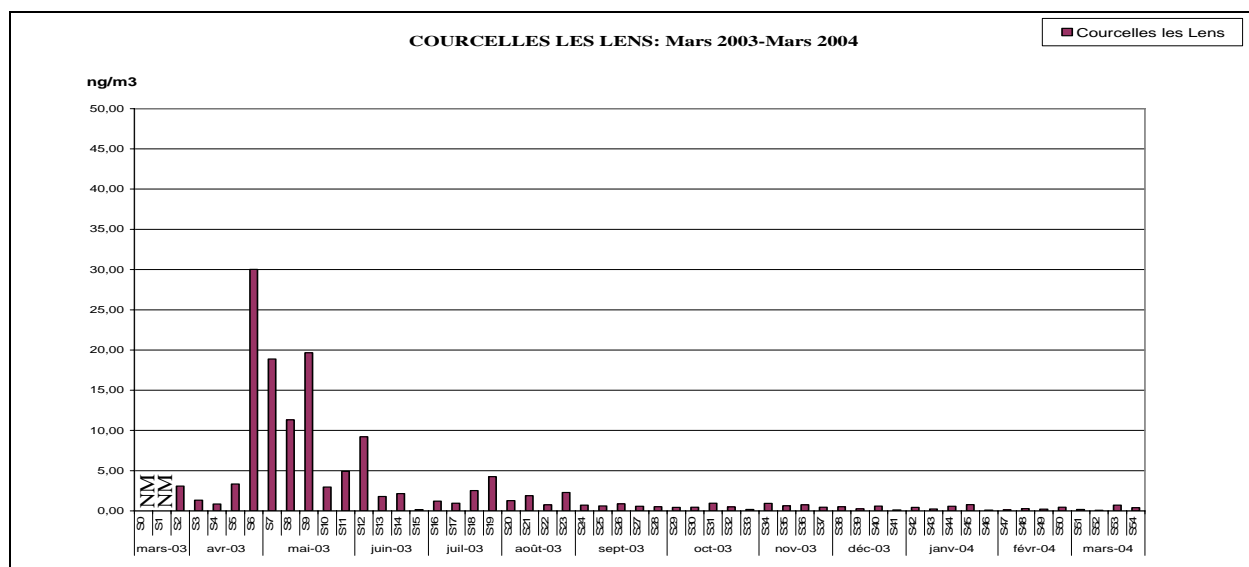
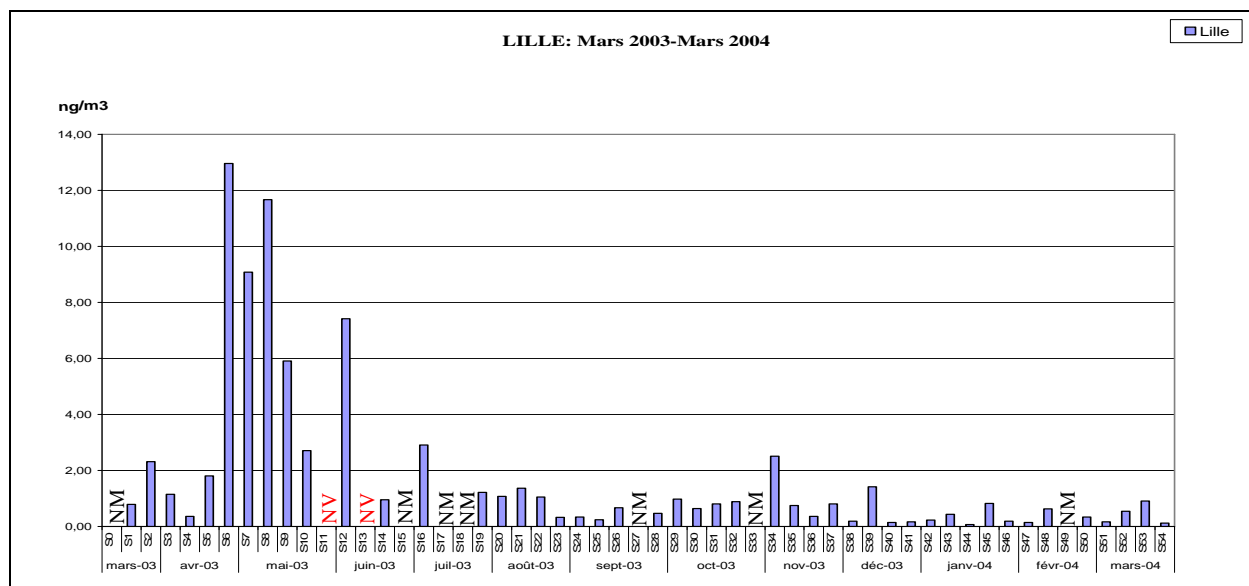


**Figure III-4**  
**Répartition mensuelle des teneurs en produits phytosanitaires**  
 pour les trois sites dans les deux phases  
**Avril 2004 à Mars 2005**



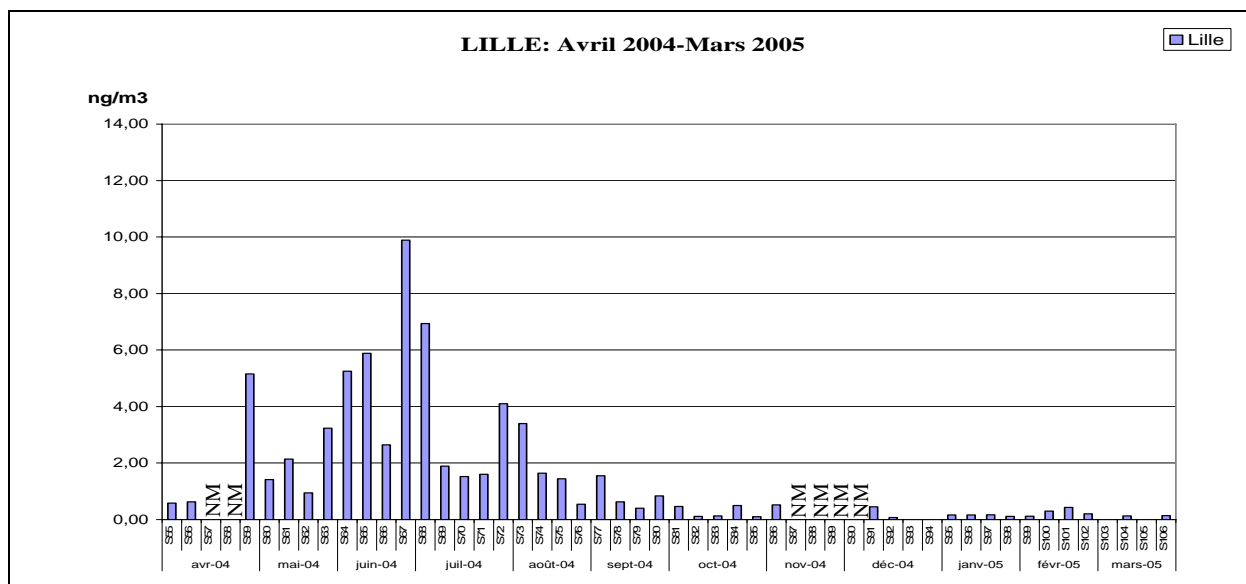


**Figure III-5**  
**Teneurs globales hebdomadaires en produits phytosanitaires de Mars 2003 à Mars 2004.**  
**(Phase particulaire et gazeuse)**

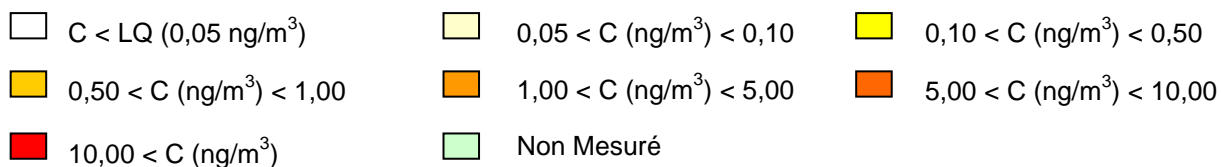
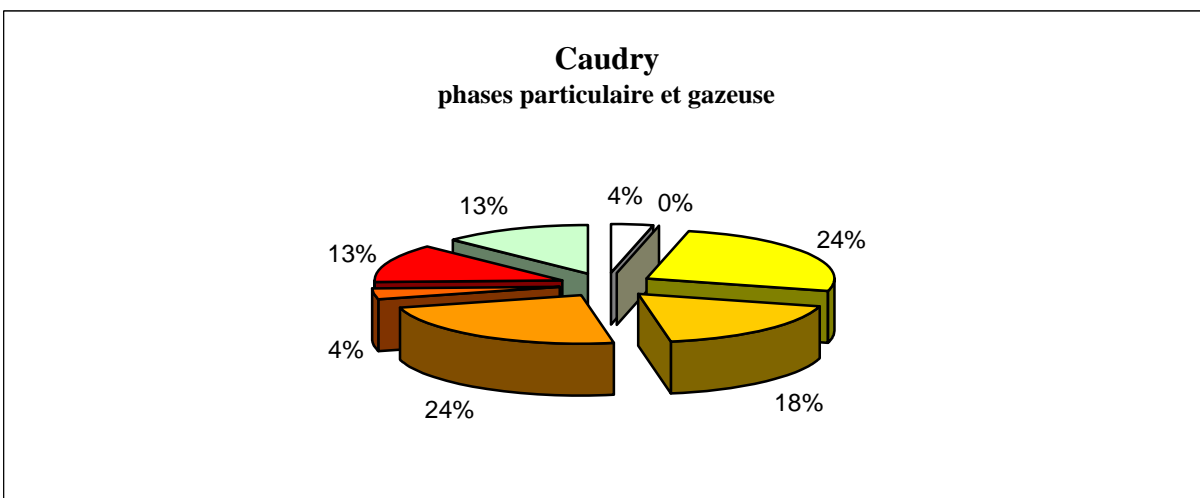
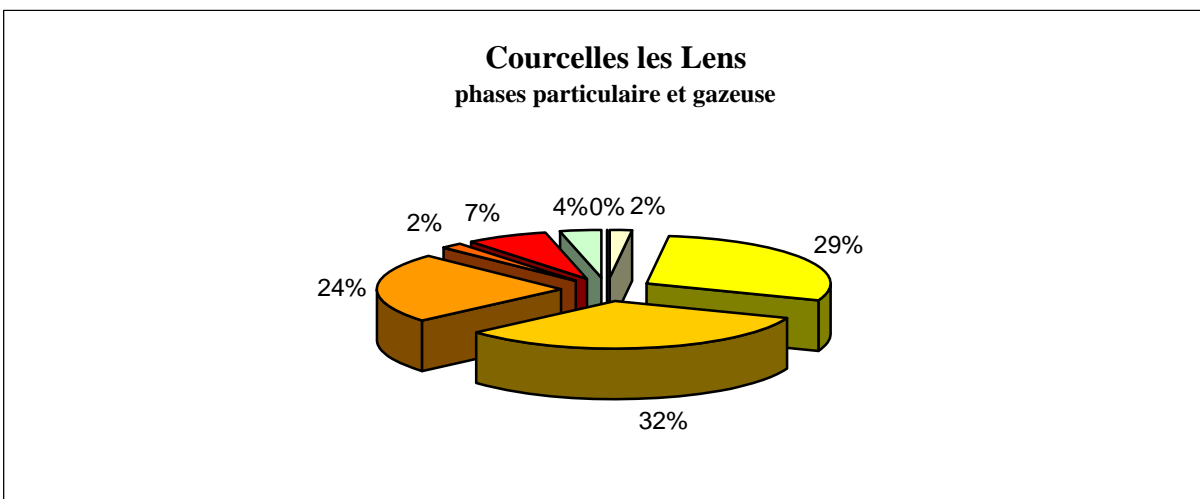
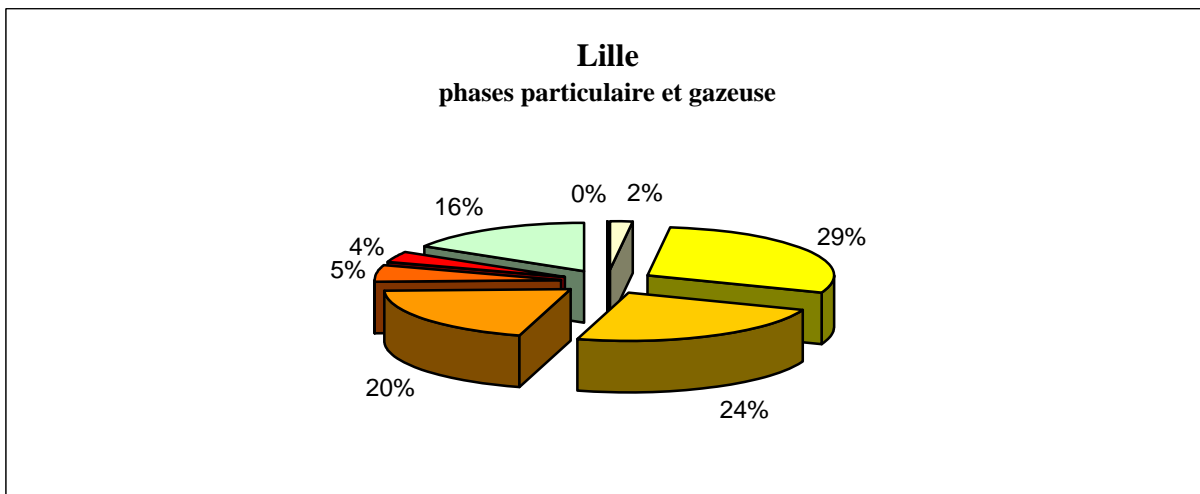


NM : Non mesuré et NV : prélèvements non valide

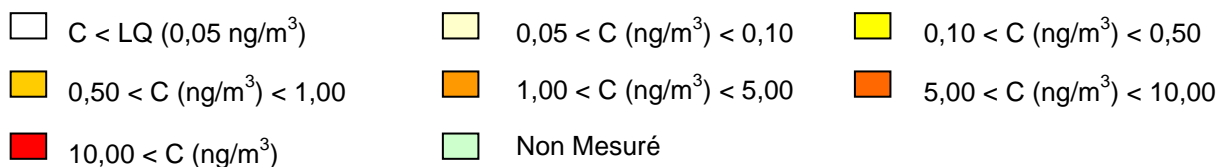
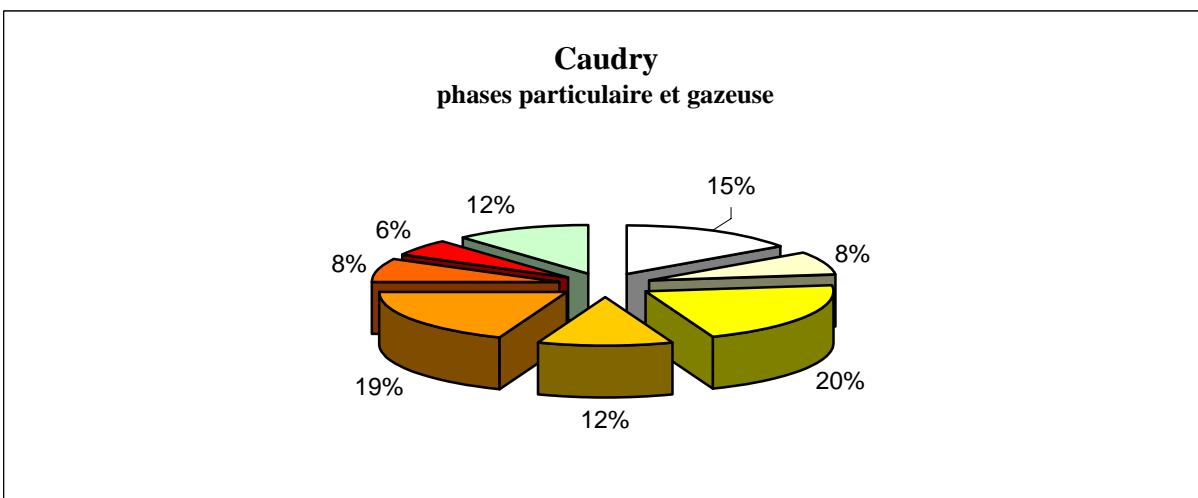
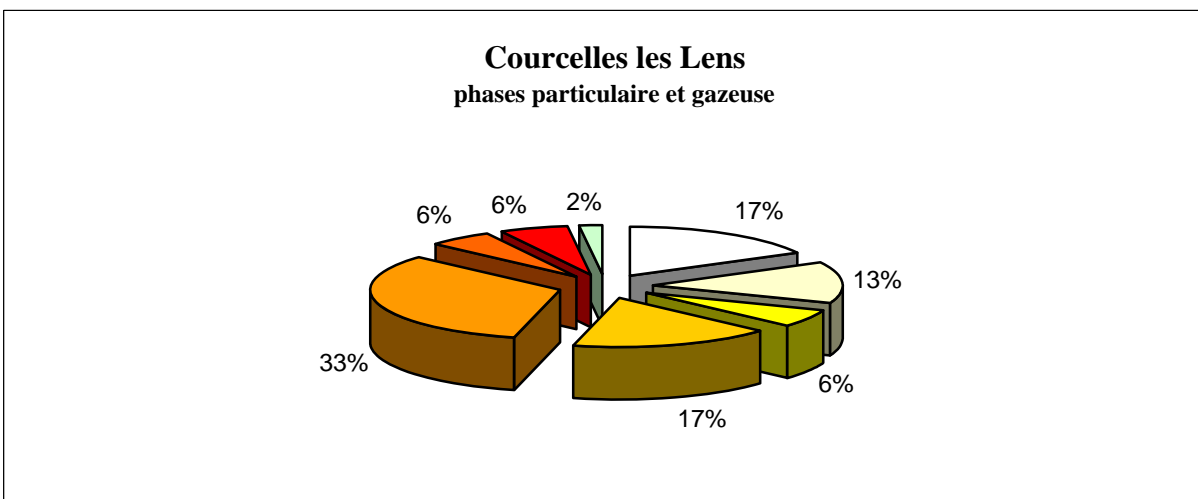
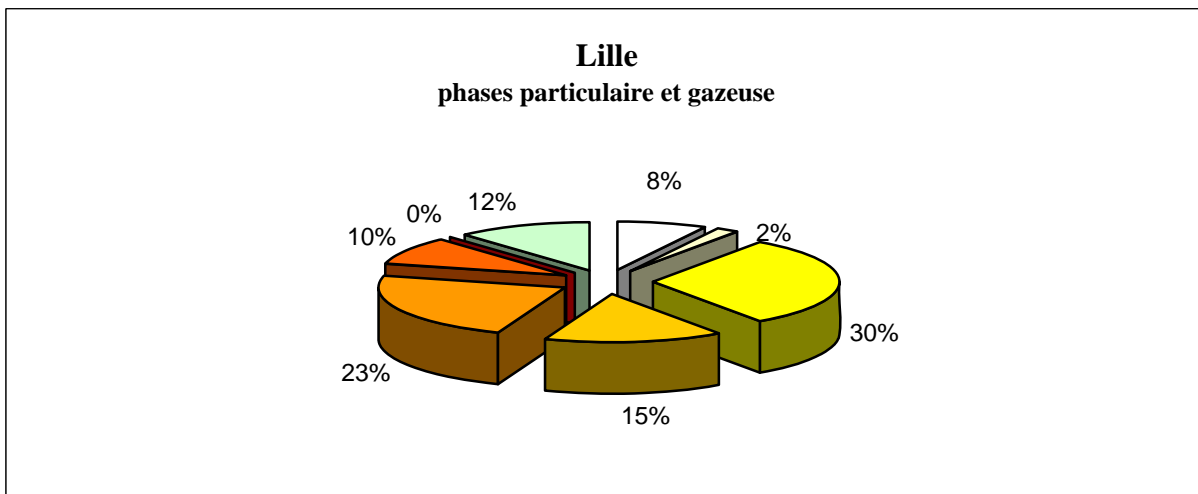
**Figure III-6**  
**Teneurs globales hebdomadaires en produits phytosanitaires de Avril 2004 à Mars 2005.**  
**(Phase particulaire et gazeuse)**



**Figure III-7**  
**Répartition des teneurs en produits phytosanitaires**  
 pour les trois sites  
 dans les deux phases  
**Mars 2003 à mars 2004**



**Figure III-8**  
**Répartition des teneurs en produits phytosanitaires**  
 pour les trois sites  
 dans les deux phases  
**Avril 2004 à Mars 2005**



### **III-4 TENEURS INDIVIDUELLES EN PRODUITS PHYTOSANITAIRES**

#### **III-4-1 Glyphosate**

L'analyse du glyphosate est réalisée uniquement sur le site de Caudry hors période hivernale. La limite de quantification du glyphosate est fixée à 0,10 ng/m<sup>3</sup>. Durant ces deux années, 59 prélèvements ont été réalisés. Les prélèvements ayant des teneurs supérieures à notre limite de quantification sont listés dans le tableau ci-dessous.

**Tableau III-5** : Teneurs individuelles en glyphosate détectés de Mars 2003 à Mars 2005

<b>Semaine/Mois</b>	<b>Teneurs individuelles en glyphosate (ng/m<sup>3</sup>)</b>
<b>S18-Juillet 2003</b>	0,14
<b>S23-Août 2003</b>	0,12
<b>S27- Septembre 2003</b>	0,15
<b>S71-Juillet 2004</b>	0,10
<b>S77-Septembre 2004</b>	0,11
<b>S78- Septembre 2004</b>	0,12
<b>S79-Septembre 2004</b>	0,14
<b>S82-Septembre 2004</b>	0,19

Les prélèvements ont été effectués les deux années uniquement de mars à octobre. Les échantillons ayant des teneurs supérieures à notre limite de quantification ont été détectés chaque année uniquement durant la période estivale. Sur les 59 prélèvements réalisés, on a détecté du glyphosate uniquement dans 8 prélèvements, ce qui correspond à 14 % des prélèvements. La teneur maximale de 0,19 ng/m<sup>3</sup> a été observée en septembre 2004 (Semaine S82). Ces teneurs sont voisines et proches de la limite de quantification, il est donc difficile de comparer les données obtenues d'une année à l'autre.

Remarque : Le glyphosate n'est censé se retrouver dans l'atmosphère que sur forme particulaire à cause de sa faible volatilité. La mousse en polyuréthane utilisée pour prélever la phase gazeuse n'est pas adaptée au prélèvement du glyphosate et celui-ci est très peu adsorbé sur la mousse.

Les essais du LCSQA en laboratoire ont montré la difficulté d'extraire (rendement <10%) ce composé une fois déposé sur un filtre en microfibrilles de quartz. Les teneurs observées en glyphosate pourraient donc être plus importantes si un support adapté était utilisé. En technique alternative, il existe actuellement comme support de piégeage dédié au glyphosate le tube Orbo 47, mis en œuvre avec une pompe individuelle de bas débit. ce type de support n'est donc pour l'heure pas adaptable à nos préleveurs. (INERIS, 2004, Pesticides dans l'air ambiant : bilan de la méthodologie de prélèvement).

#### **III-4-2 Autres molécules**

##### III-4-2-a Molécules détectées

Le tableau III-6 (page 60) montre les produits phytosanitaires détectés pour chaque année et pour chaque site de prélèvement, c'est-à-dire les molécules supérieures à la limite de quantification fixée à 0,05 ng/m<sup>3</sup>.

Parmi les 99 produits phytosanitaires recherchés, la première année 53 molécules sont présentes au moins une fois sur un des trois sites de prélèvements. La seconde année, 46 molécules sont

présentes. Durant les deux années de l'étude, au total 62 molécules auront donc été détectées au moins une fois sur l'un des trois sites de la région Nord-Pas de Calais. Ces molécules appartiennent essentiellement aux familles des azoles, des carbamates, des anilides, des morpholines, des organochlorés, des amides et des strobilurines.

Parmi les 53 molécules détectées de mars 2003 à mars 2004, 27 molécules ont été détectées sur les trois sites et 11 molécules seulement sur un seul site.

D'avril 2004 à mars 2005, 46 molécules ont été détectées, 19 molécules sur les trois sites et 13 molécules uniquement sur un seul site. Il semblerait donc que la seconde année, qu'il y ait eu moins de molécules détectées sur les trois sites mais plus de molécules quantifiées sur l'un des trois sites.

On note aussi qu'il y a 16 molécules qui ont été quantifiées sur les trois sites durant les deux années. Il s'agit du diuron, l'isoproturon, l'éthiofencarbe, le prosulfocarbe, l'alachlore, le métolachlor, la pendiméthaline, la fenpropidine, la fenpropimorphe, le chlorothalonil, l'endosulfan, l'heptachlore, le lindane, la butraline, le propyzamide et la diphénylamine. Parmi ces molécules, on observe le lindane dont l'utilisation est interdite depuis 1998. Pour l'ensemble de ces molécules, il sera intéressant de regarder de plus près les fréquences de détection.

Sur les tableaux III-7 (page 61) et III-8 (page 62), on observe une diminution du nombre de molécules détectées sur les deux sites peri urbains. Sur le site de Courcelles les Lens, on observe uniquement 33 molécules différentes la seconde année, contre 44 molécules la première année. La seconde année sur le site de Caudry, on visualise uniquement 29 molécules contre 45 molécules la première année. Pour le site urbain, le nombre de molécules détectées a peu varié durant ces deux années.

En résumé, on observe une diminution du nombre maximum de molécules détectées dans un prélèvement. La première année, on a compté un maximum de 23 produits phytosanitaires distincts supérieurs à la limite de quantification (site de Caudry, deuxième semaine de mai). Tandis que la seconde année, on a dénombré un maximum de 18 molécules différentes dans un prélèvement supérieures à la limite de quantification (Site de Courcelles les Lens, deuxième semaine de juin).

Remarque : Pour le site de Caudry, il faut tenir compte de l'absence de prélèvement durant le mois de mai 2004.

#### III-4-2-b Teneur globale annuelle de chaque molécule détectée

Les tableaux III-9 (page 63), III-10 (page 64) et III-11 (page 65) présentent les teneurs globales annuelles de mars 2003 à mars 2005 de chaque produit phytosanitaire détecté pour chaque site.

De mars 2003 à mars 2004, le prosulfocarbe (famille des carbamates) est le composé de l'étude quantitativement majoritaire pour les sites de Lille et de Courcelles les Lens. Par contre, pour le site de Caudry, c'est la pendiméthaline (famille des anilides). Cependant sur ce même site, c'est le prosulfocarbe qui est le second composé quantitativement le plus important.

D'avril 2004 à mars 2005, le chlorothalonil (famille des organochlorés) est la molécule de l'étude quantitativement majoritaire pour les sites de Lille et de Courcelles les Lens. Pour le site de Caudry, c'est l'endosulfan (famille des organochlorés). Les teneurs globales annuelles en endosulfan sur les sites de Lille et de Courcelles les Lens sont 2 à 3 fois moins importantes que sur le Site de Caudry.

La première année, les composés ayant les teneurs globales annuelles les plus importantes sont le prosulfocarbe, la pendiméthaline, l'endosulfan, le lindane et la diphenylamine. Ces composés sont observés à des teneurs annuelles supérieures à  $0,05 \text{ ng/m}^3$  sur les trois sites. Le cyprodinil, le fenpropidine, le fenpropimorphe, le chlorothalonil sur le site de Courcelles les Lens et l'atrazine, l'alachlore, l'heptachlore, le diazinon, le fenpropidine, le fenpropimorphe, le chlorothalonil et le dimethenamid sur le site de Caudry ont aussi des teneurs supérieures à  $0,05 \text{ ng/m}^3$ . Ces derniers résultats prouvent une fois de plus que les quantités de pesticides sont plus importantes sur les deux sites péri urbains.

La seconde année, les molécules observées à des teneurs annuelles supérieures à  $0,05 \text{ ng/m}^3$  sur les trois sites sont le prosulfocarbe, la pendiméthaline, le fenpropidine, le fenpropimorphe, le chlorothalonil, l'endosulfan et la diphenylamine. L'heptachlore sur le site de Lille, l'ethiofencarbe, le chlorpyriphos-méthyl, la dieldrine et le lindane sur le site de Courcelles les Lens ont aussi des teneurs supérieures à  $0,05 \text{ ng/m}^3$ .

Les profils de concentrations observés d'une année à l'autre sont très différents pour certaines molécules. Sur le site de Lille, on note que les teneurs annuelles en prosulfocarbe, pendiméthaline et diphenylamine ont diminué environ d'un facteur 2 entre la première et la seconde année. La teneur en lindane a même diminué d'un facteur 5. Par contre, la teneur annuelle en endosulfan a augmenté d'un facteur 2 entre les deux années.

Sur le site de Courcelles les Lens, les teneurs annuelles en prosulfocarbe et lindane ont diminué environ d'un facteur 4 entre les deux années et environ d'un facteur 2 pour la pendiméthaline et le cyprodinil. Les teneurs en fenpropimorphe et endosulfan ont elles augmentées d'un facteur 2. Mais, on note surtout que la teneur en chlorothalonil a augmenté d'un facteur 11 entre la première et la seconde année.

Enfin sur le site de Caudry, on constate une nette diminution des teneurs en prosulfocarbe (facteur 16), pendiméthaline (facteur 7). Les teneurs annuelles en lindane et heptachlore ont chuté d'un facteur 5 par rapport à la première année et les teneurs en diphenylamine, fenpropidine et fenpropimorphe ont diminué d'un facteur 2. Par contre, les teneurs en chlorothalonil et endosulfan ont augmenté d'un facteur 2 à 3. Il faut prendre ces données avec précaution car il n'y a eu aucun prélèvement durant le mois de mai 2004.

La dimethenamid et l'atrazine observées la première année avec des teneurs supérieures à  $0,05 \text{ ng/m}^3$  n'ont pas été détectés la seconde année. La diminution des teneurs ou l'absence d'atrazine (sur les 2 sites périurbains) serait due à la suppression de mise sur le marché de ce composé qui est effective depuis le 30 septembre 2003.

En résumé, les teneurs en prosulfocarbe, pendiméthaline, lindane et diphenylamine ont diminué sur les trois sites entre les deux années. On détecte encore du lindane malgré son utilisation interdite depuis 1998, et ce à de fréquentes reprises et des concentrations non négligeables. Le lindane est une molécule persistante dans l'environnement ce qui pourrait expliquer sa présence dans l'atmosphère quelques années après son interdiction d'utilisation. De plus, les températures plus élevées en 2003 pourraient avoir provoqué une évaporation plus importante et expliquer sa présence plus marquée dans l'atmosphère par rapport à l'année suivante.

Les teneurs en chlorothalonil et endosulfan ont elles augmentées sur les trois sites entre la première et la seconde année.

Pour la plupart des molécules, les teneurs globales annuelles sont plus élevées pour les sites périurbains de Courcelles les Lens et de Caudry par rapport à celle obtenues sur le site urbain de Lille, notamment en prosulfocarbe, pendiméthaline, fenpropidine, fenpropimorphe et endosulfan inversement pour la diphenylamine.

III-4-2-c Teneur maximale de chaque molécule détectée

Le tableau III-12 (page 66) présente, pour chaque site, la teneur maximale de chaque produit phytosanitaire quantifié dans un prélèvement durant les deux années.

Les douze molécules ayant des teneurs maximales supérieures à 1 ng/m<sup>3</sup> en produit phytosanitaires détectés dans un prélèvement durant ces deux années sont listées dans l'ordre décroissant :

Le chlorothalonil (30,51 ng/m<sup>3</sup>), le prosulfocarbe (28,50 ng/m<sup>3</sup>), la pendiméthaline (18,35 ng/m<sup>3</sup>), l'endosulfan (11,02 ng/m<sup>3</sup>), le fenpropimorphe (9,52 ng/m<sup>3</sup>), la fenpropidine (5,11 ng/m<sup>3</sup>), le dimethenamid (2,86 ng/m<sup>3</sup>), le chlorpyriphos-méthyl (3,09 ng/m<sup>3</sup>), l'heptachlore (2,75 ng/m<sup>3</sup>), le cyprodinil (1,53 ng/m<sup>3</sup>), la diphénylamine (1,28 ng/m<sup>3</sup>) et l'alachlore (1,15 ng/m<sup>3</sup>).

Sur le site péri-urbain de Caudry, on a observé six de ces teneurs maximales (prosulfocarbe,alachlore, pendiméthaline, endosulfan, heptachlore, dimethenamid). Sur le site de Courcelles les Lens, on a constaté cinq de ces teneurs maximales (fenpropidine, fenpropimorphe, cyprodinil, chlorpyriphos-méthyl et chlorothalonil). La teneur maximale en diphénylamine a été observée sur le site urbain de Lille.

Le prosulfocarbe possède la teneur maximale la première année (28,50 ng/m<sup>3</sup>) et la seconde année c'est le chlorothalonil (30,51 ng/m<sup>3</sup>). Le prosulfocarbe est le composé majoritaire sur les trois sites de mars 2003 à mars 2004. L'endosulfan sur le site de Caudry, le chlorothalonil sur le site de Courcelles les Lens et le prosulfocarbe sur le site de Lille sont les composés majoritaires d'avril 2004 à mars 2005.

Les teneurs maximales en prosulfocarbe, pendiméthaline,alachlore sur les trois sites de prélèvement ont diminuées entre la première et la seconde année. Tandis que les teneurs maximales en fenpropidine et fenpropimorphe ont elles augmentées sur les deux sites péri-urbains.

De plus, la seconde année sur le site de Courcelles les Lens, la teneur maximale en chlorothalonil a fortement augmentée, sur les deux autres sites on note une plus faible augmentation. La teneur maximale du chlorpyriphos-méthyl a aussi augmentée sur ce site.

On remarquera aussi que pour certaines molécules (metribuzine, terbutryne, dimefuron, oxydemeton méthyl, 2,4-D et imazaméthabenz-méthyl) les teneurs maximales sont très proches de notre limite de quantification (0,05 ng/m<sup>3</sup>). Les valeurs des constantes de Henry (Tableau I-4, pages 20-21) classent la majorité de ces composés comme substances non volatiles.



Tableau III-6 : Produits phytosanitaires détectés sur chaque site de mars 2003 à mars 2005

Produits phytosanitaires détectés (>0,05 ng/m <sup>3</sup> )							
Famille	Molécules détectées	Site- Mars 2003 à mars 2004			Site- Avril 2004 à mars 2005		
		Lille	Courcelles les Lens	Caudry	Lille	Courcelles les Lens	Caudry
Triazines	atrazine	√	√	√	√		
	déisopropylatrazine				√		√
	déséthylatrazine	√	√	√			
	déséthylterbuthylazine		√	√			
	métribuzine				√		
	prométryne		√				
	terbutryne			√			
Urées	chlortoluron			√		√	
	diméfuron		√				
	diuron	√	√	√	√	√	√
	ethidimuron				√	√	
	isoproturon	√	√	√	√	√	√
	métobromuron	√	√	√	√		
	monuron	√		√			
Azoles	cyproconazole	√	√	√			
	epoxiconazole		√	√	√	√	√
	flusilazole		√	√		√	√
	hexaconazole		√	√		√	
	prochloraze	√		√			
	propiconazole		√	√		√	√
	tetraconazole	√	√	√			
Carbamates	aldicarbe				√		
	carbaryl	√	√			√	
	carbofuran	√	√	√			
	ethiofencarbe	√	√	√	√	√	√
	phenmédiphame	√	√	√		√	√
	prosulfocarbe	√	√	√	√	√	√
	pyrimicarbe		√				
Phosphorés	chlorpyriphos-méthyl	√	√	√	√	√	
	diazinon	√	√	√			√
	ethion	√			√	√	√
	oxydéméton-méthyl						√
Anilides	alachlore	√	√	√	√	√	√
	butraline	√	√	√	√	√	√
	metazachlore			√		√	√
	métolachlor	√	√	√	√	√	√
	pendiméthaline	√	√	√	√	√	√
Morpholines	fenpropidine	√	√	√	√	√	√
	fenpropimorphe	√	√	√	√	√	√
Organochlorés	chlorothalonil	√	√	√	√	√	√
	dieldrine					√	√
	endosulfan	√	√	√	√	√	√
	heptachlore	√	√	√	√	√	√
	lindane	√	√	√	√	√	√
Uraciles	bromacile				√		√
Phénoxyalcanoïques	bromoxynil	√		√		√	
	2,4-D		√				
	fluoroxypyr				√		
	MCPA		√	√			
	MCPP	√	√				
Amides	carbétamide		√			√	
	dimethenamid	√	√	√	√		
	métalaxyl				√	√	√
	propyzamide	√	√	√	√	√	√
Strobilurines	azoxystrobine		√	√		√	√
	krésoxim-méthyl	√	√	√	√	√	
Divers	cymoxanil			√	√		
	cyprodinil	√	√	√		√	√
	diflufénicanil	√	√	√		√	
	diphénylamine	√	√	√	√	√	√
	ethoxyquine		√	√	√	√	
	imazaméthabenz-méthyl			√			

**Tableau III-7** : Nombre de produits phytosanitaires différents détectés pour chaque site dans un prélèvement hebdomadaire de mars 2003 à mars 2004 (NM : Non Mesuré et NV : Non Validé)

Nombre de produits phytosanitaires différents détectés (>0.05 ng/m <sup>3</sup> )					
Mois	Semaine		Lille	Courcelles les Lens	Caudry
	S	Date			
Mars 2003	S0	13-18/03	NM	NM	4
	S1	18-25/03	4	NM	5
	S2	25/03-01/04	9	10	8
Avril 2003	S3	01-08/04	5	5	2
	S4	08-15/04	3	7	8
	S5	15-22/04	8	12	7
	S6	22-29/04	13	18	14
Mai 2003	S7	29/04-06/05	12	13	22
	S8	06-13/05	16	18	23
	S9	13-20/05	15	17	14
	S10	20-27/05	11	15	13
	S11	27/05-03/06	NV	19	22
Juin 2003	S12	03-10/06	17	21	14
	S13	10-17/06	NV	7	6
	S14	17-24/06	6	8	7
	S15	24/06-01/07	NM	1	NV
Juillet 2003	S16	01-08/07	5	5	8
	S17	08-15/07	NM	5	8
	S18	15-22/07	NM	7	7
	S19	23-29/07	5	9	6
Août 2003	S20	29/07-05/08	5	6	5
	S21	05-12/08	3	6	5
	S22	12-19/08	5	3	NM
	S23	19-26/08	2	3	3
	S24	26/08-02/09	3	5	6
Septembre 2003	S25	02-09/09	3	5	1
	S26	09-16/09	4	5	4
	S27	16-23/09	NM	4	3
	S28	23-30/09	3	5	4
	S29	30/09-07/10	4	4	5
Octobre 2003	S30	07-14/10	4	4	NM
	S31	14-21/10	5	6	NM
	S32	21-28/10	5	4	NM
	S33	28/10-04/11	NM	2	3
Novembre 2003	S34	04-10/11	5	5	5
	S35	10-18/11	5	5	6
	S36	18-25/11	3	3	4
	S37	25/11-02/12	5	3	4
Décembre 2003	S38	02-09/12	1	4	0
	S39	09-16/12	3	3	2
	S40	16-23/12	2	4	2
	S41	23-30/12	2	2	2
Janvier 2004	S42	30/12-06/01	2	3	2
	S43	06-13/01	3	3	7
	S44	13-20/01	1	4	3
	S45	20-27/01	3	2	2
	S46	27/01-03/02	2	1	NM
Février 2004	S47	03-10/02	2	2	2
	S48	10-17/02	4	2	3
	S49	17-24/02	NM	4	0
	S50	24/02-02/03	4	4	3
Mars 2004	S51	02-09/03	1	2	3
	S52	09-16/03	5	1	2
	S53	16-23/03	5	4	NM
	S54	23-30/03	2	4	5
Nombre total de produits phytosanitaires différents détectés (>0.05 ng/m <sup>3</sup> )			36	44	45

**Tableau III-8** : Nombre de produits phytosanitaires différents détectés pour chaque site dans un prélèvement hebdomadaire d'avril 2004 à mars 2005 (NM : Non Mesuré)

Nombre de produits phytosanitaires différents détectés (>0.05 ng/m <sup>3</sup> )					
Mois	Semaine		Lille	Courcelles les Lens	Caudry
	S	Date			
Avril 2004	S55	30/03-06/04	4	NM	5
	S56	06-13/04	3	6	8
	S57	13-20/04	NM	13	5
	S58	20-27/04	NM	11	NM
	S59	27/04-04/05	11	11	NM
Mai 2004	S60	04-11/05	8	3	NM
	S61	11-18/05	6	11	NM
	S62	18-25/05	7	12	NM
	S63	25/05-01/06	13	16	NM
Juin 2004	S64	01-08/06	9	10	12
	S65	08-15/06	9	18	11
	S66	15-22/06	7	8	11
	S67	22-29/06	5	2	4
Juillet 2004	S68	29/06-06/07	8	9	6
	S69	06-13/07	5	4	4
	S70	13-20/07	6	10	5
	S71	20-27/07	7	9	6
	S72	27/07-03/08	9	4	5
Août 2004	S73	03-10/08	5	6	8
	S74	10-17/08	6	5	6
	S75	17-24/08	4	5	5
	S76	24-31/08	5	6	6
Septembre 2004	S77	31/08-07/09	6	5	5
	S78	07-14/09	4	7	5
	S79	14-21/09	3	5	2
	S80	21-28/09	5	2	3
Octobre 2004	S81	28/09-05/10	3	2	2
	S82	05-12/10	1	0	1
	S83	12-19/10	1	1	0
	S84	19-26/10	3	1	3
	S85	26/10-02/11	2	1	4
Novembre 2004	S86	02-09/11	4	4	4
	S87	09-16/11	NM	3	5
	S88	16-23/11	NM	5	4
	S89	23/11-01/12	NM	1	1
Décembre 2004	S90	01-07/12	NM	0	0
	S91	07-14/12	1	1	1
	S92	14-21/12	1	0	1
	S93	21-28/12	0	0	0
	S94	28/12-04/01	0	1	0
Janvier 2005	S95	04-11/01	1	1	2
	S96	11-18/01	2	3	0
	S97	18-25/01	3	2	1
	S98	25/01-01/02	1	1	1
Février 2005	S99	01-08/02	1	0	2
	S100	08-15/02	2	1	1
	S101	15-22/02	3	1	1
	S102	22/02-01/03	1	1	0
Mars 2005	S103	01-08/03	0	0	0
	S104	08-15/03	2	0	0
	S105	15-22/03	2	2	1
	S106	22-29/03	2	7	5
Nombre total de produits phytosanitaires différents détectés (>0.05 ng/m <sup>3</sup> )			33	33	29

**Tableau III-9 :** Teneur globale annuelle de mars 2003 à mars 2005 de chaque produit phytosanitaire détecté pour le site de Lille. (Nd : Non détecté)

Teneurs globales annuelles (ng/m <sup>3</sup> ) des produits phytosanitaires détectés				
Famille	Molécules détectées	Période		Evolution
		Mars 2003 à mars 2004	Avril 2004 à mars 2005	
Triazines	atrazine	0,017	0,001	↓
	déisopropylatrazine	Nd	0,004	↑
	déséthylatrazine	0,002	Nd	↓
	déséthyl-terbutylazine	Nd	Nd	
	metribuzine	Nd	0,002	↑
	prométryne	Nd	Nd	
	terbutryne	Nd	Nd	
Urées	chlortoluron	Nd	Nd	
	diméfuron	Nd	Nd	
	diuron	0,006	0,005	↓
	ethidimuron	Nd	0,002	↑
	isoproturon	0,019	0,005	↓
	métobromuron	0,008	0,002	↓
	monuron	0,003	Nd	↓
Azoles	cyproconazole	0,003	Nd	↓
	époxyconazole	Nd	0,002	↑
	flusilazole	Nd	Nd	
	hexaconazole	Nd	Nd	
	prochloraze	0,001	Nd	↓
	propiconazole	Nd	Nd	
	tétraconazole	0,005	Nd	↓
Carbamates	aldicarbe	Nd	0,003	↑
	carbaryl	0,007	Nd	↓
	carbofuran	0,001	Nd	↓
	éthiofencarbe	0,017	0,020	↑
	phenmédiphame	0,003	Nd	↓
	<b>pro sulfocarbe</b>	<b>0,744</b>	<b>0,321</b>	↓
	pyrimicarbe	Nd	Nd	
Phosphorés	chlorpyriphos-méthyl	0,011	0,020	↑
	diazinon	0,002	Nd	↓
	Ethion	0,001	0,004	↑
	oxydeméton-méthyl	Nd	Nd	
Anilides	alachlore	0,013	0,009	↓
	butraline	0,002	0,002	→
	métazachlore	Nd	Nd	
	métolachlor	0,008	0,011	↑
	<b>pendiméthaline</b>	<b>0,138</b>	<b>0,059</b>	↓
Morpholines	<b>fenpropidine</b>	0,034	<b>0,051</b>	↑
	<b>fenpropimorphe</b>	0,041	<b>0,051</b>	↑
Organochlorés	<b>chlorothalonil</b>	0,041	<b>0,422</b>	↑
	dieldrine	Nd	Nd	
	<b>endosulfan</b>	<b>0,157</b>	<b>0,381</b>	↑
	<b>heptachlore</b>	0,030	<b>0,058</b>	↑
	<b>lindane</b>	<b>0,151</b>	0,032	↓
Uraciles	bromacile	Nd	0,002	↑
Phénoxy-alcanoïques	bromoxynil	0,002	Nd	↓
	2,4-D	Nd	Nd	
	fluoroxypyr	Nd	0,005	↑
	MCPA	Nd	Nd	
	MCPP	0,001	Nd	↓
Amides	carbétamide	Nd	Nd	
	dimethenamid	0,004	0,005	↑
	métalaxyl	Nd	0,005	↑
	propyzamide	0,021	0,020	↓
Strobilurines	azoxystrobine	Nd	Nd	
	krésoxim-méthyl	0,001	0,004	↑
Divers	cymoxanil	Nd	0,002	↑
	cyprodinil	0,017	Nd	↓
	diflufénicanil	0,002	Nd	↓
	<b>diphénylamine</b>	<b>0,201</b>	<b>0,087</b>	↓
	ethoxyquine	Nd	0,002	↑
	imazaméthabenz-méthyl	Nd	Nd	

(en caractère **gras**, teneurs globales annuelles 2003-2004 supérieures à 0,05 ng/m<sup>3</sup> et les molécules correspondantes)

**Tableau III-10** : Teneur globale annuelle de mars 2003 à mars 2005 de chaque produit phytosanitaire détecté pour le site de Courcelles les Lens. (Nd : Non détecté)

Teneurs globales annuelles (ng/m <sup>3</sup> ) des produits phytosanitaires détectés				
Famille	Molécules détectées	Période		Evolution
		Mars 2003 à mars 2004	Avril 2004 à mars 2005	
Triazines	atrazine	0,027	Nd	↓
	déisopropylatrazine	Nd	Nd	↓
	déséthylatrazine	0,003	Nd	↓
	déséthyl-terbutylazine	0,001	Nd	↓
	metribuzine	Nd	Nd	↓
	prométryne	0,003	Nd	↓
	terbutryne	Nd	Nd	↓
Urées	chlortoluron	Nd	0,002	↑
	diméfuron	0,001	Nd	↓
	diuron	0,033	0,009	↓
	ethidimuron	Nd	0,002	↑
	isoproturon	0,029	0,007	↓
	métobromuron	0,002	Nd	↓
	monuron	Nd	Nd	↓
Azoles	cyproconazole	0,012	Nd	↓
	époxyconazole	0,008	0,007	↓
	flusilazole	0,004	0,002	↓
	hexaconazole	0,004	0,003	↓
	prochloraze	Nd	Nd	↓
	propiconazole	0,002	0,006	↑
	tétraconazole	0,003	Nd	↓
Carbamates	aldicarbe	Nd	Nd	↓
	carbaryl	0,015	0,002	↓
	carbofuran	0,003	Nd	↓
	<b>éthiofencarbe</b>	0,031	<b>0,056</b>	↑
	phenmédiphame	0,003	0,001	↓
	<b>prosulfoarbe</b>	<b>0,956</b>	<b>0,234</b>	↓
	pyrimicarbe	0,002	Nd	↓
Phosphorés	<b>chlorpyriphos-méthyl</b>	0,003	<b>0,094</b>	↑
	diazinon	0,002	Nd	↓
	Ethion	Nd	0,016	↑
	oxydeméton-méthyl	Nd	Nd	↓
Anilides	alachlore	0,013	0,005	↓
	butraline	0,005	0,002	↓
	métazachlore	Nd	0,002	↑
	métolachlor	0,013	0,006	↓
	<b>pendiméthaline</b>	<b>0,298</b>	<b>0,136</b>	↓
Morpholines	<b>fenpropidine</b>	<b>0,218</b>	<b>0,244</b>	↑
	<b>fenpropimorphe</b>	<b>0,176</b>	<b>0,432</b>	↑
Organochlorés	<b>chlorothalonil</b>	<b>0,072</b>	<b>0,785</b>	↑
	dieldrine	Nd	<b>0,070</b>	↑
	<b>endosulfan</b>	<b>0,206</b>	<b>0,477</b>	↑
	heptachlore	0,016	0,015	↓
	<b>lindane</b>	<b>0,202</b>	<b>0,062</b>	↓
Uraciles	bromacile	Nd	Nd	
Phénoxy-alcanoïques	bromoxynil	Nd	0,001	↑
	2,4-D	0,001	Nd	↓
	fluoroxypyr	Nd	Nd	↓
	MCPA	0,006	Nd	↓
	MCPP	0,001	Nd	↓
Amides	carbétamide	0,002	0,003	↑
	dimethenamid	0,007	Nd	↓
	métalaxyl	Nd	0,010	↑
	propyzamide	0,039	0,034	↓
Strobilurines	azoxystrobine	0,003	0,003	→
	krésoxim-méthyl	0,005	0,003	↓
Divers	cymoxanil	Nd	Nd	
	<b>cyprodinil</b>	<b>0,093</b>	0,038	↓
	diflufénicanil	0,008	0,003	↓
	<b>diphénylamine</b>	<b>0,100</b>	<b>0,087</b>	↓
	ethoxyquine	0,006	0,002	↓
	imazaméthabenz-méthyl	Nd	Nd	

(en caractère **gras**, teneurs globales annuelles 2003-2004 supérieures à 0,05 ng/m<sup>3</sup> et les molécules correspondantes)

**Tableau III-11** : Teneur globale annuelle de mars 2003 à mars 2005 de chaque produit phytosanitaire détecté pour le site de Caudry. (Nd : Non détecté)

Teneurs globales annuelles (ng/m <sup>3</sup> ) des produits phytosanitaires détectés				
Famille	Molécules détectées	Période		Evolution
		Mars 2003 à mars 2004	Avril 2004 à mars 2005	
Triazines	<b>atrazine</b>	<b>0,079</b>	Nd	↓
	désisopropylatrazine	Nd	0,001	↑
	déséthylatrazine	0,006	Nd	↓
	déséthyl-terbutylazine	0,003	Nd	↓
	metribuzine	Nd	Nd	
	prométryne	Nd	Nd	
	terbutryne	0,001	Nd	↓
Urées	chlortoluron	0,001	Nd	↓
	diméfuron	Nd	Nd	
	diuron	0,007	0,005	↓
	ethidimuron	Nd	Nd	
	isoproturon	0,021	0,029	↑
	métobromuron	0,001	Nd	↓
	monuron	0,035	Nd	↓
Azoles	cyproconazole	0,015	Nd	↓
	époxyconazole	0,006	0,002	↓
	flusilazole	0,010	0,004	↓
	hexaconazole	0,008	Nd	↓
	prochloraze	0,002	Nd	↓
	propiconazole	0,001	0,005	↑
	tétraconazole	0,003	Nd	↓
Carbamates	aldicarbe	Nd	Nd	
	carbaryl	Nd	Nd	
	carbofuran	0,012	Nd	↓
	éthiofencarbe	0,023	0,012	↓
	phenmédiphame	0,006	0,008	↑
	<b>prosulfocarbe</b>	<b>1,020</b>	<b>0,065</b>	↓
	pyrimicarbe	Nd	Nd	
Phosphorés	chlorpyriphos-méthyl	0,008	Nd	↓
	<b>diazinon</b>	<b>0,121</b>	0,001	↓
	Ethion	Nd	0,016	↑
	oxydeméton-méthyl	Nd	0,001	↑
Anilides	<b>alachlore</b>	<b>0,057</b>	0,002	↓
	butraline	0,003	0,002	↓
	métazachlore	0,002	0,006	↑
	métolachlor	0,012	0,002	↓
	<b>pendiméthaline</b>	<b>1,186</b>	<b>0,165</b>	↓
Morpholines	<b>fenpropidine</b>	<b>0,350</b>	<b>0,256</b>	↓
	<b>fenpropimorphe</b>	<b>0,273</b>	<b>0,141</b>	↓
Organochlorés	<b>chlorothalonil</b>	<b>0,051</b>	<b>0,141</b>	↑
	dieldrine	Nd	0,002	↓
	<b>endosulfan</b>	<b>0,577</b>	<b>1,069</b>	↑
	<b>heptachlore</b>	<b>0,069</b>	0,014	↓
	<b>lindane</b>	<b>0,142</b>	0,029	↓
Uraciles	bromacile	Nd	0,002	↑
Phénoxy-alcanoïques	bromoxynil	0,002	Nd	↓
	2,4-D	Nd	Nd	
	fluoroxypyr	Nd	Nd	
	MCPA	0,001	Nd	↓
	MCPP	Nd	Nd	
Amides	carbétamide	Nd	Nd	
	<b>dimethenamid</b>	<b>0,082</b>	Nd	↓
	métalaxyl	Nd	0,001	↑
	propyzamide	0,028	0,014	↓
Strobilurines	azoxystrobine	0,002	0,004	↑
	krésoxim-méthyl	0,014	Nd	↓
Divers	cymoxanil	0,009	Nd	↓
	cyprodinil	0,012	0,001	↓
	diflufénicanil	0,001	Nd	↓
	<b>diphénylamine</b>	<b>0,105</b>	<b>0,060</b>	↓
	ethoxyquine	0,010	Nd	↓
	imazaméthabenz-méthyl	0,001	Nd	↓

(en caractère **gras**, teneurs globales annuelles 2003-2004 supérieures à 0,05 ng/m<sup>3</sup> et les molécules correspondantes)

**Tableau III-12** : Teneur maximale de chaque molécule détectée pour chaque site dans un même prélèvement pour les deux années.

Teneurs maximales (ng/m <sup>3</sup> ) des produits phytosanitaires détectés							
Famille	Molécules détectées	Site -Mars 2003 à mars 2004			Site -Avril 2004 à mars 2005		
		Lille-	Courcelles les Lens	Caudry	Lille	Courcelles les Lens	Caudry
Triazines	atrazine	0,40	0,39	0,99	0,05	-	-
	déisopropylatrazine	-	-	-	0,12	-	0,05
	déséthylatrazine	0,13	0,09	0,15	-	-	-
	déséthyl-terbutylazine	-	0,07	0,13	-	-	-
	metribuzine	-	-	-	0,07	-	-
	prométryne	-	0,14	-	-	-	-
	terbutryne	-	-	0,06	-	-	-
Urées	chlortoluron	-	-	0,07	-	0,10	-
	diméfuron	-	0,06	-	-	-	-
	diuron	0,14	0,33	0,18	0,16	0,17	0,24
	ethidimuron	-	-	-	0,08	0,09	-
	isoproturon	0,41	0,42	0,37	0,19	0,17	0,28
	métobromuron	0,18	0,12	0,07	0,10	-	-
	monuron	0,07	-	0,55	-	-	-
Azoles	cyproconazole	0,06	0,19	0,34	-	-	-
	époxyconazole	-	0,11	0,09	0,06	0,11	0,07
	flusilazole	-	0,14	0,22	-	0,06	0,10
	hexaconazole	-	0,14	0,19	-	0,12	-
	prochloraze	0,07	-	0,10	-	-	-
	propiconazole	-	0,13	0,06	-	0,10	0,09
	tétraconazole	0,16	0,14	0,13	-	-	-
Carbamates	aldicarbe	-	-	-	0,09	-	-
	carbaryl	0,31	0,74	-	-	0,09	-
	carbofuran	0,05	0,08	0,37	-	-	-
	éthiofencarbe	0,29	0,50	0,38	0,39	0,82	0,21
	phenmédiphame	0,07	0,18	0,15	-	0,06	0,36
	<b>prosulfocarbe</b>	<b>8,51</b>	<b>13,86</b>	<b>28,50</b>	<b>3,71</b>	<b>3,00</b>	0,68
	pyrimicarbe	-	0,09	-	-	-	-
Phosphorés	<b>chlorpyriphos-méthyl</b>	0,15	0,09	0,32	0,86	<b>3,09</b>	-
	<b>diazinon</b>	0,09	0,11	<b>5,64</b>	-	-	0,06
	ethion	0,06	-	-	0,17	0,43	0,65
	Oxydemeton-méthyl	-	-	-	-	-	0,05
Anilides	<b>alachlore</b>	0,17	0,28	<b>1,15</b>	0,16	0,16	0,06
	butraline	0,07	0,18	0,14	0,07	0,07	0,06
	métazachlore	-	-	0,08	-	0,05	0,19
	métolachlor	0,30	0,35	0,41	0,30	0,17	0,08
	<b>pendiméthaline</b>	<b>1,69</b>	<b>6,29</b>	<b>18,35</b>	0,77	<b>1,62</b>	<b>1,24</b>
Morpholines	<b>fenpropidine</b>	0,44	<b>2,49</b>	<b>3,51</b>	0,22	<b>5,11</b>	<b>3,34</b>
	<b>fenpropimorphe</b>	0,45	<b>4,70</b>	<b>5,65</b>	0,37	<b>9,52</b>	<b>2,44</b>
Organochlorés	<b>chlorothalonil</b>	0,39	0,46	0,33	<b>5,97</b>	<b>30,51</b>	<b>1,61</b>
	<b>dieldrine</b>	-	-	-	-	<b>3,36</b>	0,07
	<b>endosulfan</b>	<b>2,61</b>	<b>3,03</b>	<b>11,02</b>	<b>3,43</b>	<b>5,10</b>	<b>10,29</b>
	<b>heptachlore</b>	0,61	0,24	<b>2,75</b>	<b>1,09</b>	0,22	0,39
	lindane	0,80	0,98	0,62	0,40	0,55	0,58
Uraciles	bromacile	-	-	-	0,08	-	0,07
Phénoxy-alcanoïques	bromoxynil	0,07	-	0,10	-	0,06	-
	2,4-D	-	0,06	-	-	-	-
	fluoroxypyr	-	-	-	0,25	-	-
	MCPA	-	0,25	0,07	-	-	-
	MCPD	0,05	0,07	-	-	-	-
Amides	carbétamide	-	0,09	-	-	0,09	-
	<b>dimethenamid</b>	0,06	0,27	<b>2,86</b>	0,11	-	-
	métalaxyl	-	-	-	0,11	0,23	0,05
	propyzamide	0,28	0,65	0,30	0,31	0,41	0,26
Strobilurines	azoxystrobine	-	0,11	0,10	-	0,09	0,07
	krésoxim-méthyl	0,05	0,22	0,39	0,09	0,08	-
Divers	cymoxanil	-	-	0,41	0,07	-	-
	<b>cyprodinil</b>	0,40	<b>1,53</b>	0,43	-	<b>1,14</b>	0,06
	diflufénicanil	0,25	0,17	0,06	-	0,07	-
	<b>diphénylamine</b>	<b>1,28</b>	0,56	0,88	0,45	0,84	0,35
	éthoxyquine	-	0,18	0,31	0,07	0,08	-
	imazaméthabenz-méthyl	-	-	0,06	-	-	-

(en caractère **gras**, teneurs maximales supérieures à 1 ng/m<sup>3</sup> et les molécules correspondantes)

### **III-5 REPARTITION PHASE PARTICULAIRE / PHASE GAZEUSE**

#### **III-5-1 Teneurs globales hebdomadaires**

Les figures III-9 (page 70) et III-10 (page 71) représentent, pour chaque site, les teneurs globales hebdomadaires en produits phytosanitaires recueillis dans la phase particulaire et les figures III-11 (page 72) et III-12 (page 73) celle dans la phase gazeuse.

La première année, on observe une augmentation des teneurs hebdomadaires en phase particulaire et gazeuse correspondant au début de la période de forte utilisation pour les sites de Lille et de Courcelles les Lens à partir de fin avril (Semaine S6) et pour le site de Caudry à partir de mi-avril (Semaine S4). Durant ces périodes, sur les trois sites, les teneurs hebdomadaires sont jusqu'à environ 10 fois plus importante en phase particulaire et environ 15 fois plus importante en phase gazeuse par rapport aux teneurs globales annuelles. Cette période de forte activité agricole va durer sur l'ensemble des trois sites jusqu'à début juillet. (Semaine S12)

Pour la seconde année, la période de forte activité a commencé plus tard, début mai (Semaine S59) pour le site de Lille, mi-mai (Semaine S61) pour le site de Courcelles les Lens. Pour le site de Caudry, l'absence de prélèvement au mois de mai ne permet pas de comparer les résultats entre les deux années. Les teneurs hebdomadaires obtenues sur les trois sites sont jusqu'à environ 15 fois plus importante en phase particulaire et environ 12 fois plus importante en phase gazeuse (excepté le résultat obtenu en semaine 70 qui est environ 20 fois plus importante) par rapport aux teneurs globales annuelles. La diminution de l'activité est observée à partir de mi-juin (Semaine S70) pour les deux sites péri urbains et uniquement de début août (Semaine S73) pour Lille

En dehors de la période de forte utilisation, pour les trois sites, la majorité des molécules détectées sont dans la phase gazeuse. La seconde année, on note que les teneurs observées en phase gazeuse sont beaucoup plus faibles voir inférieures à notre limite de quantification. Les conditions météorologiques, notamment des températures plus faibles durant l'hiver 2004-2005 pourraient expliquer ceci. Dans la phase particulaire, il n'est pas rare surtout en période automnale et hivernale qu'aucun produit phytosanitaire ne soit quantifier dans les prélèvements.

Les teneurs hebdomadaires maximales ont varié durant ces deux années.

**En phase particulaire**, sur le site de Lille, une teneur hebdomadaire maximale de  $1,50 \text{ ng/m}^3$  est observée la première année contre  $3,35 \text{ ng/m}^3$  la seconde année.

A Courcelles les Lens, la teneur hebdomadaire maximale de  $7,72 \text{ ng/m}^3$  la première année a évolué à  $9,83 \text{ ng/m}^3$  la seconde année.

A Caudry, la teneur hebdomadaire maximale observée durant ces deux années est de  $11,05 \text{ ng/m}^3$  (Janvier 2004).

**En phase gazeuse**, sur le site de Lille, la teneur hebdomadaire maximale est de  $11,46 \text{ ng/m}^3$  de mars 2003 à mars 2004 et de  $6,92 \text{ ng/m}^3$  la seconde année.

Pour le site de Courcelles les Lens, les teneurs hebdomadaires sont environ deux fois plus faibles la seconde année. Mais, on remarque une teneur hebdomadaire maximale de  $35,73 \text{ ng/m}^3$  contre  $22,29 \text{ ng/m}^3$  la première année.

A Caudry, on note aussi la diminution des teneurs hebdomadaires (facteur 2).

Durant ces deux années, les sites de Courcelles les Lens et de Caudry ont des teneurs hebdomadaires aussi bien en phase particulaire qu'en phase gazeuse toujours supérieures à celles du site urbain. Les teneurs observées sur le site de Lille sont en moyenne 2 à 3 fois plus faible. Les teneurs dans la phase gazeuse sont aussi largement majoritaires par rapport à celles obtenues dans la phase particulaire. On note également une teneur maximale sur les deux sites péri urbains proche de  $45 \text{ ng/m}^3$  (Caudry-Mai 2003) et une teneur maximale proche de  $12 \text{ ng/m}^3$



à Lille (Avril 2003) durant les deux années. Sur la phase particulière, la teneur maximale n'excède pas  $3,5 \text{ ng/m}^3$  à Lille et  $12 \text{ ng/m}^3$  sur les deux sites péri urbains durant les deux années.

### **III-5-2 Répartition des teneurs globales hebdomadaires (filtres et mousses)**

Les figures III-13 (page 74) et III-14 (page 75) synthétisent, pour chaque site, des teneurs globales hebdomadaires en présentant les pourcentages de prélèvements par tranche de concentrations (C) choisies, respectivement pour la phase particulière et les figures III-15 (page 76) et III-16 (page 77) pour la phase gazeuse.

#### **Sur la phase particulière :**

Durant la première année (Mars 2003-mars 2004), on constate sur les trois sites :

- 25 à 38 % des échantillons ont des concentrations qui sont inférieures à notre limite de quantification ( $0,05 \text{ ng/m}^3$ ).
- 36 à 46 % des prélèvements ont des valeurs comprises entre  $0,05 \text{ ng/m}^3$  et  $1,00 \text{ ng/m}^3$ .
- 0 à 26 % des prélèvements ont des teneurs comprises entre  $1,00$  et  $10,00 \text{ ng/m}^3$ .

Sur le site de Lille la première année, on n'observe aucun échantillon avec des teneurs supérieures à  $1,00 \text{ ng/m}^3$ . Tandis que les sites de Courcelles les Lens et Caudry, le nombre d'échantillons supérieurs à  $1,00 \text{ ng/m}^3$  est de 20 % et 26 %.

Durant la seconde année (Avril 2003-mars 2004), sur la phase particulière, on note sur les trois sites :

- 29 à 34 % des prélèvements ont des teneurs inférieures à notre limite de quantification ( $0,05 \text{ ng/m}^3$ ).
- 37 à 51 % des échantillons ont des valeurs comprises entre  $0,05 \text{ ng/m}^3$  et  $1,00 \text{ ng/m}^3$ .
- 8 à 17 % des prélèvements ont des teneurs comprises entre  $1,00$  et  $10,00 \text{ ng/m}^3$ .

On observe une proportion de 8% d'échantillons avec une teneur supérieure à  $1,00 \text{ ng/m}^3$  sur le site de Lille (concentration comprise entre  $1,00$  et  $5,00 \text{ ng/m}^3$ ). A Courcelles les Lens, la proportion en échantillons avec une teneur supérieure à  $1,00 \text{ ng/m}^3$  est proche de celle observée la première année (23%). A Caudry, la proportion a diminué mais il n'y a eu aucun prélèvement en mai 2004.

Les prélèvements sur la phase particulière à Lille la seconde année possède des teneurs plus importantes que celles obtenues la première année et on a 9 % d'échantillons en plus qui sont supérieurs à notre limite de quantification.

Sur le site de Courcelles les Lens, on observe une augmentation de 9 % des échantillons ayant une teneur comprise entre  $0,10$  et  $0,50 \text{ ng/m}^3$  et une diminution de 8% des prélèvements ayant des concentrations comprises entre  $0,50$  et  $1,00 \text{ ng/m}^3$ . Et sur le site de Caudry, on note juste une augmentation de la proportion en prélèvement ayant une teneur inférieure à notre limite de quantification.

**Pour la phase gazeuse**, de mars 2003 à mars 2004, on note sur les trois sites :

- 0 à 5 % des prélèvements ont des concentrations qui sont inférieures à notre limite de quantification (0,05 ng/m<sup>3</sup>).
- 51 à 67 % des échantillons ont des valeurs comprises entre 0,05 ng/m<sup>3</sup> et 1,00 ng/m<sup>3</sup>.
- 17 à 22 % des prélèvements ont des teneurs comprises entre 1,00 et 10,00 ng/m<sup>3</sup>.
- 4 à 11 % des échantillons ont des concentrations supérieures à 10,00 ng/m<sup>3</sup>.

Pour le site de Lille, on note aucun prélèvement avec une concentration inférieure à notre limite de quantification (0,05 ng/m<sup>3</sup>). Plus de la moitié des échantillons ont une teneur comprise entre 0,05 et 0,10 ng/m<sup>3</sup> sur les trois sites.

D'avril 2004 à mars 2005, on note sur les trois sites :

- 10 à 29 % des prélèvements ont des teneurs qui sont inférieures à notre limite de quantification (0,05 ng/m<sup>3</sup>).
- 38 à 42 % des échantillons ont des valeurs comprises entre 0,05 ng/m<sup>3</sup> et 1,00 ng/m<sup>3</sup>.
- 22 à 30 % des échantillons ont des teneurs comprises entre 1,00 et 10,00 ng/m<sup>3</sup>.
- 0 à 2 % des prélèvements ont des concentrations supérieures à 10,00 ng/m<sup>3</sup>.

Sur les trois sites, on observe la seconde année une augmentation des prélèvements ayant des teneurs inférieures à notre limite de quantification.

Les prélèvements sur phase gazeuse à Lille ont tendance à avoir des teneurs en produits phytosanitaires plus importantes ou inférieures à la limite de quantification. Il y a 10 % de prélèvements en plus qui ont des teneurs comprises entre 1,00 et 5,00 ng/m<sup>3</sup> mais aussi 10 % d'échantillons en plus ayant des concentrations inférieures à notre limite de quantification.

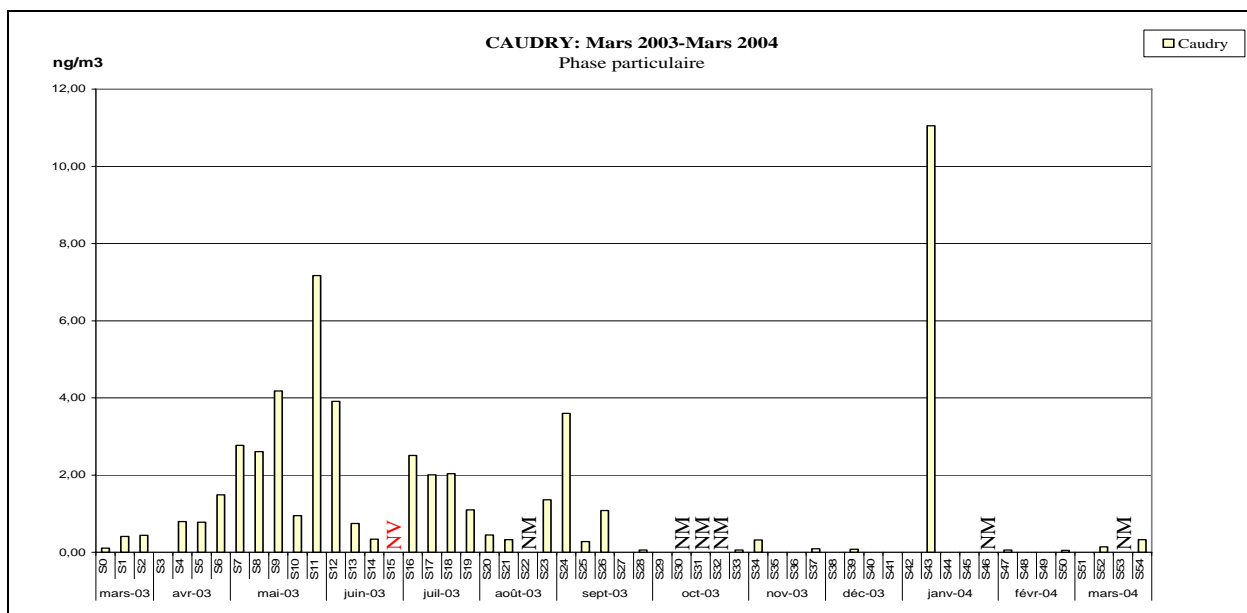
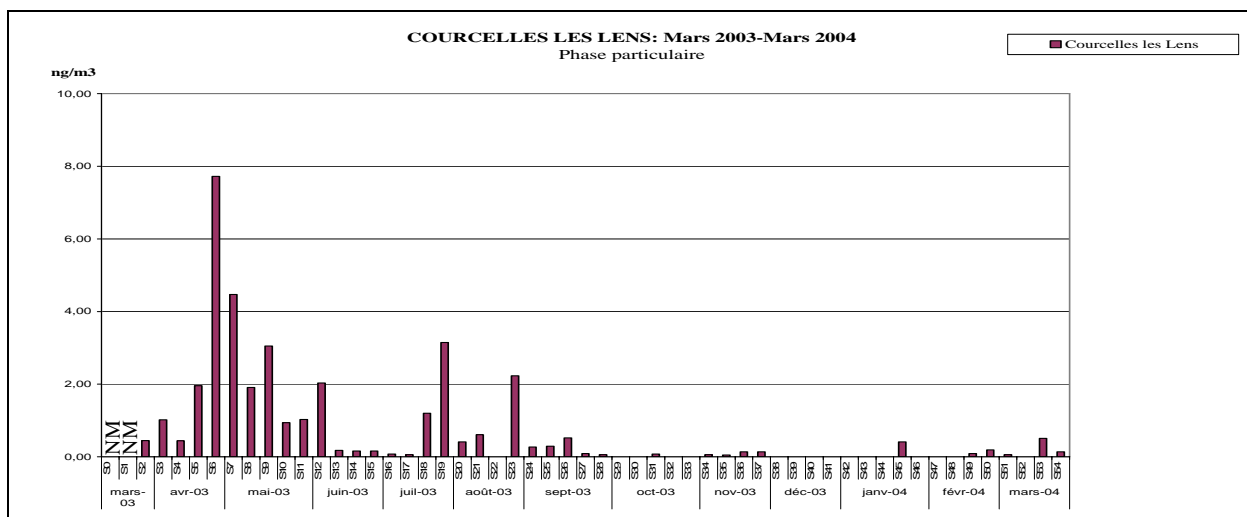
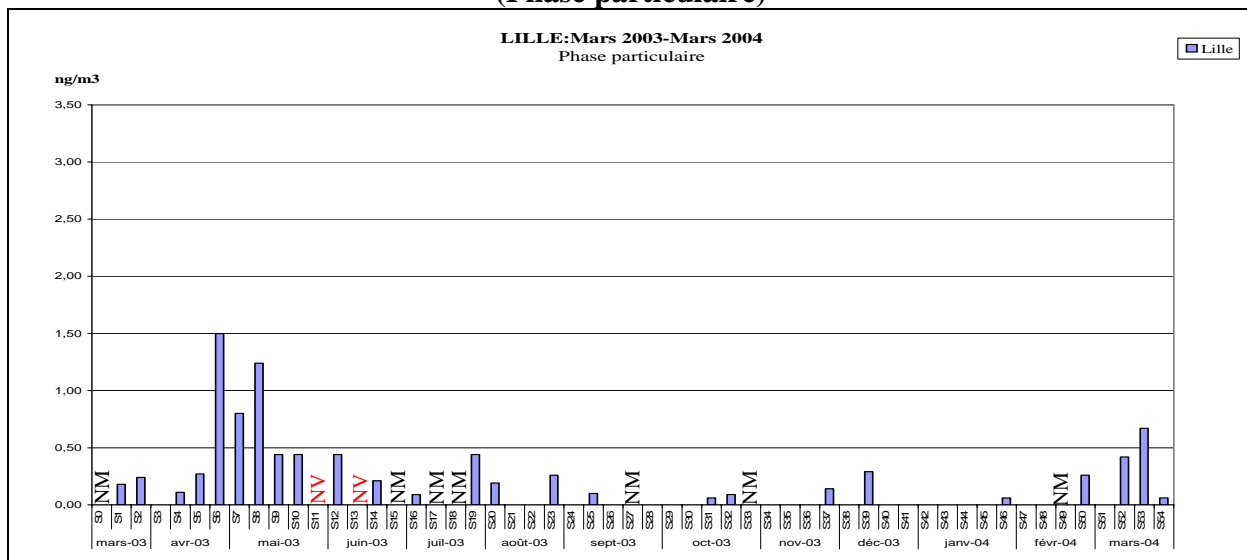
A Courcelles les Lens, on a 25 % des échantillons qui ont une teneur inférieure à notre limite de quantification.

Et à Caudry, on observe aussi cette augmentation, on a 17 % de prélèvements en plus de la première année.

En résumé, la seconde année, les teneurs observées sur l'ensemble des sites ont diminué en phase gazeuse. Toutefois, les concentrations observées en phase gazeuse sont toujours plus importantes que celles obtenues en phase particulaire quelque soit le site. Durant ces deux années, on a jusqu'à 11 % d'échantillons avec des teneurs supérieures à 10,00 ng/m<sup>3</sup> contre seulement 2 % en phase particulaire.

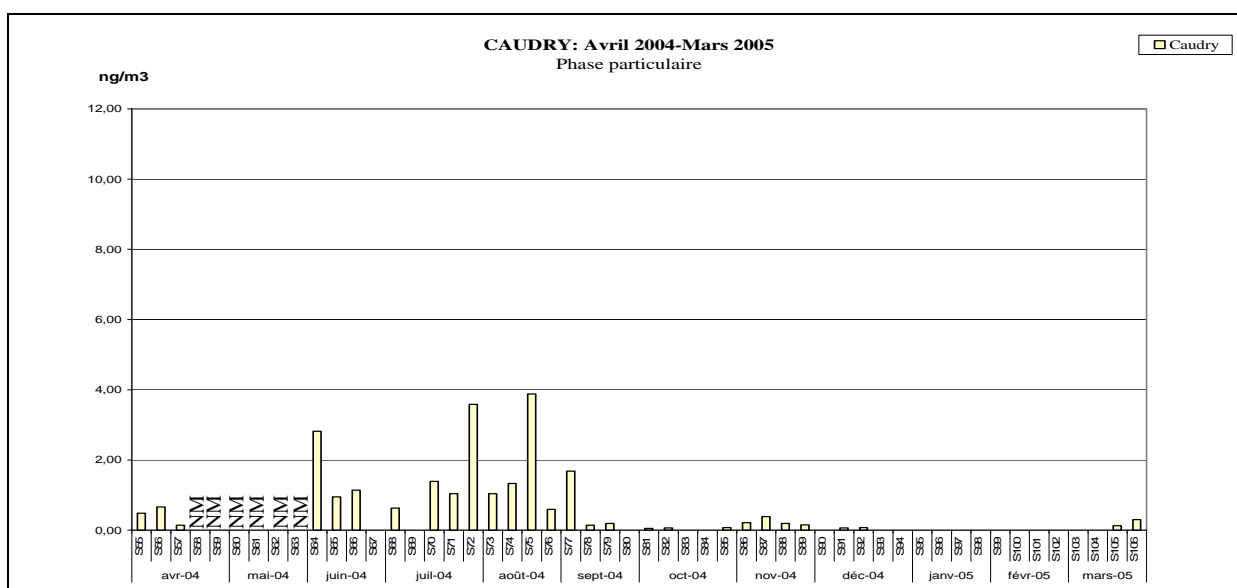
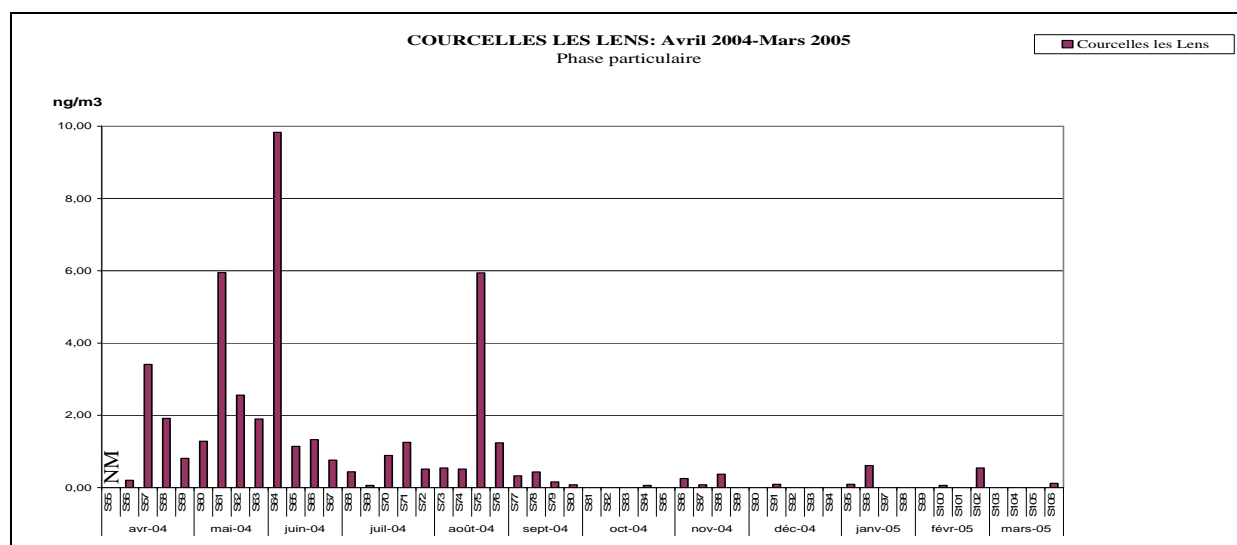
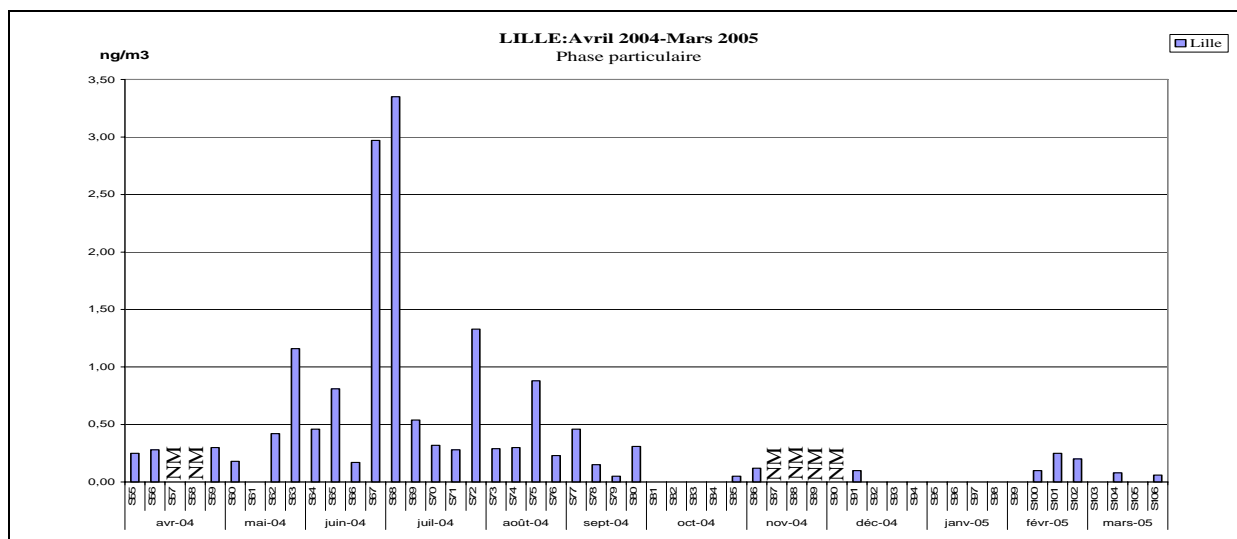
Cette répartition entre les deux phases est à modérer car la méthode ne serait pas adaptée au composés les plus volatils : en effet, ceux-ci auraient tendance à migrer du filtre vers la mousse au cours du prélèvement. Certains comme le lindane sont même mal retenus par la mousse. (Ineris, 2003 et 2004)

**Figure III-9**  
**Teneurs globales hebdomadaires en produits phytosanitaires de mars 2003 à mars 2004.**  
**(Phase particulaire)**



NM : Non mesuré et NV : Non validé

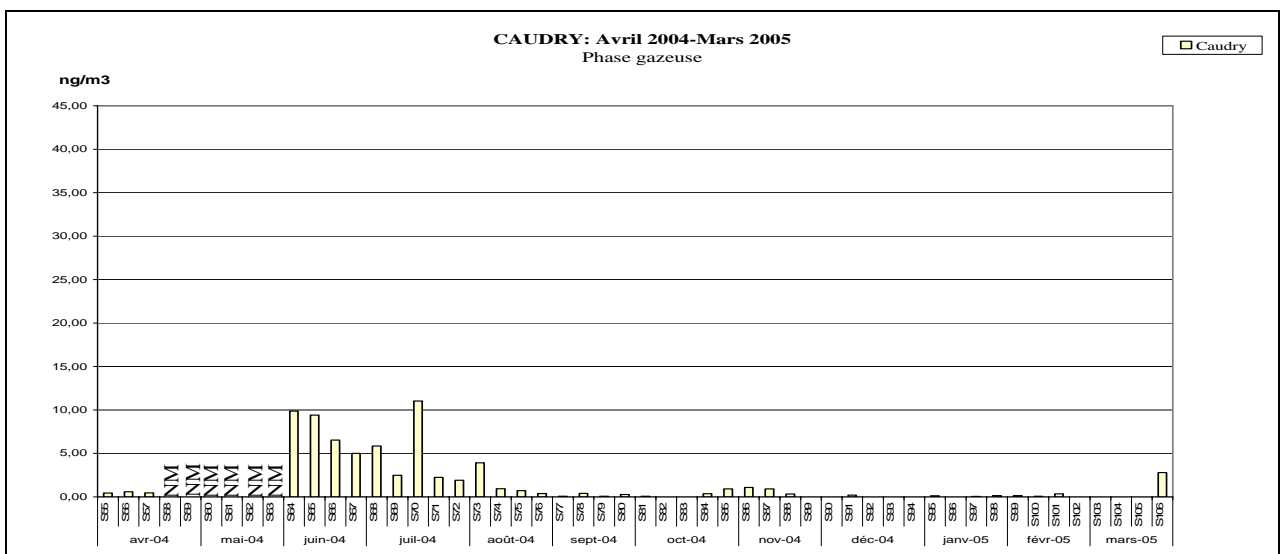
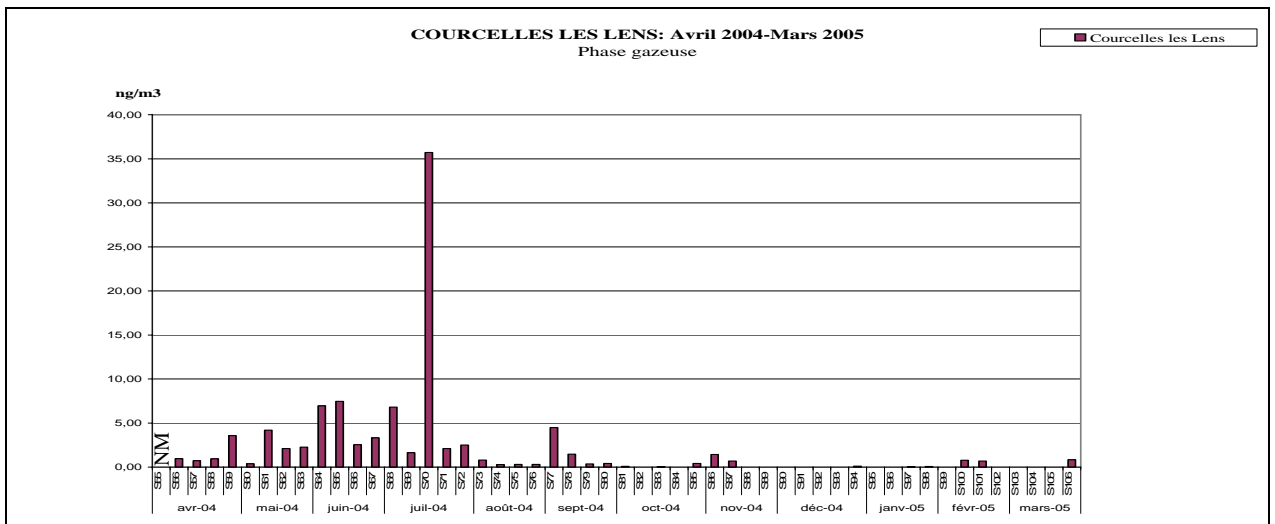
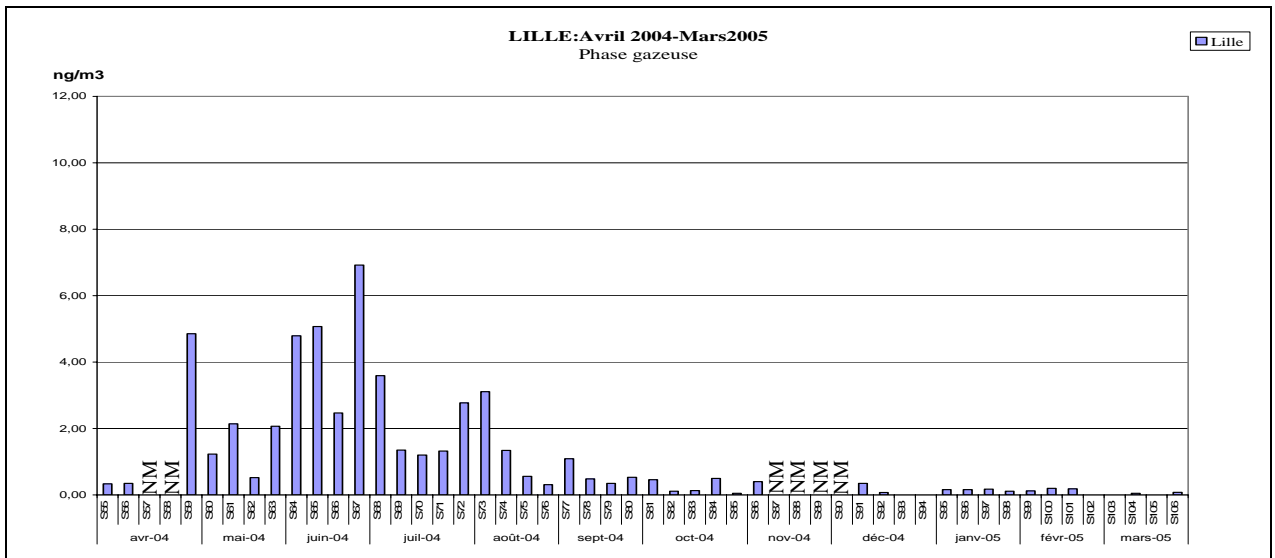
**Figure III-10**  
**Teneurs globales hebdomadaires en produits phytosanitaires d' avril 2004 à mars 2005.**  
**(Phase particulaire)**



NM : Non mesuré

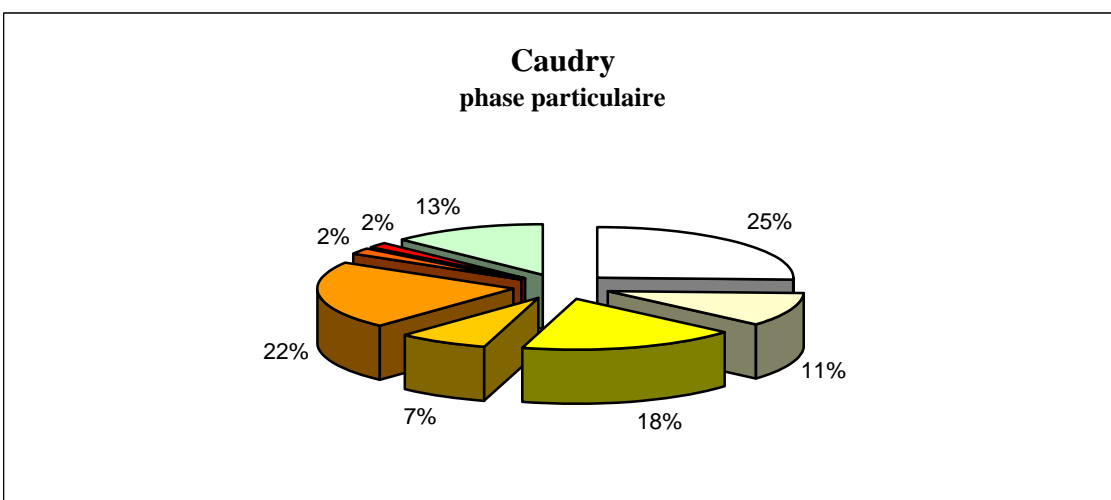
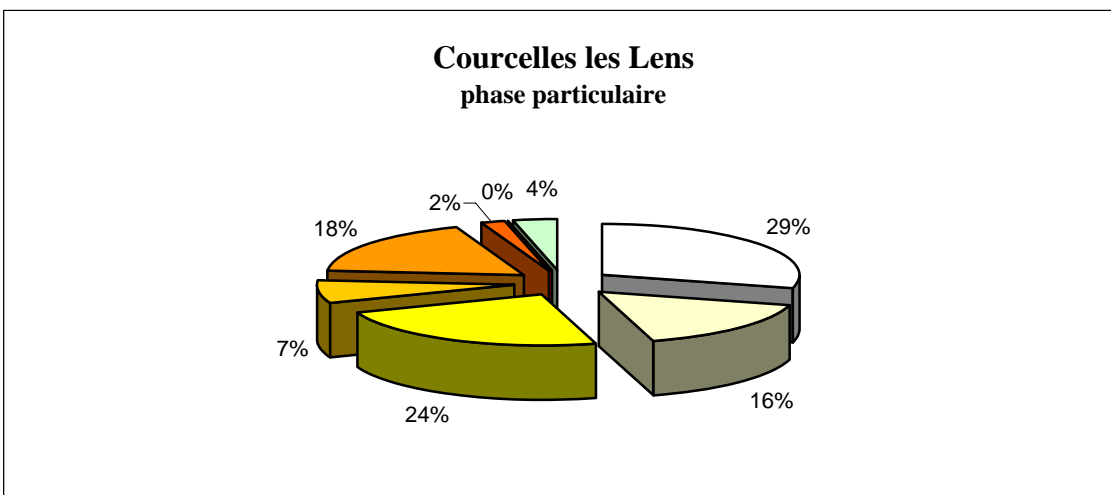
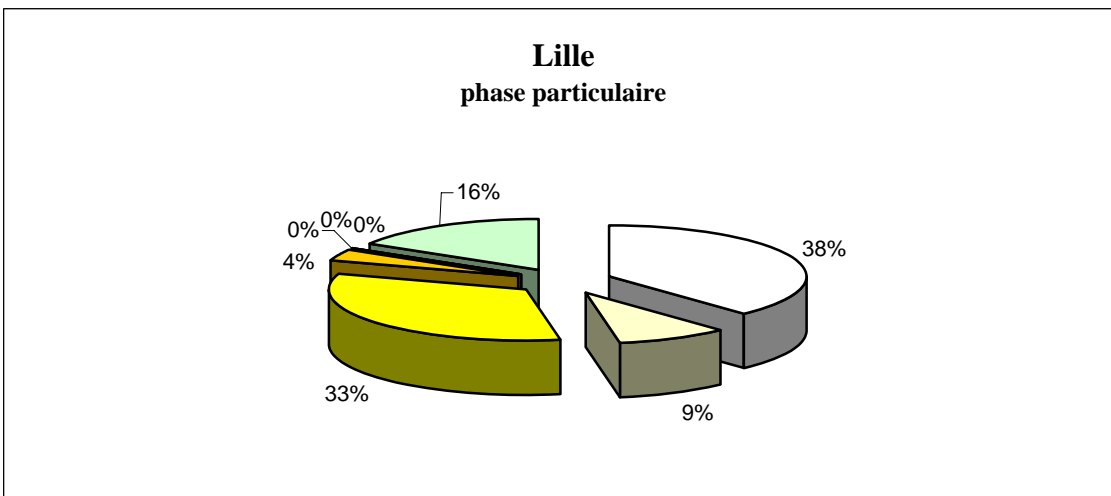


**Figure III-12**  
**Teneurs globales hebdomadaires en produits phytosanitaires d'avril 2004 à mars 2005.**  
**(Phase gazeuse)**



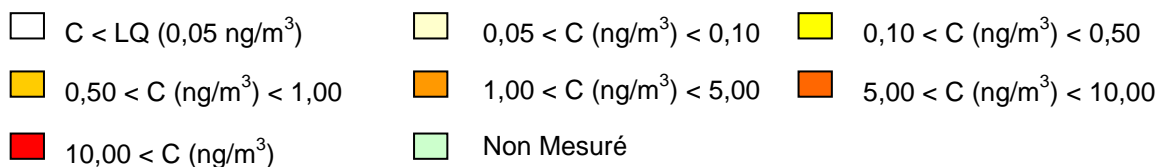
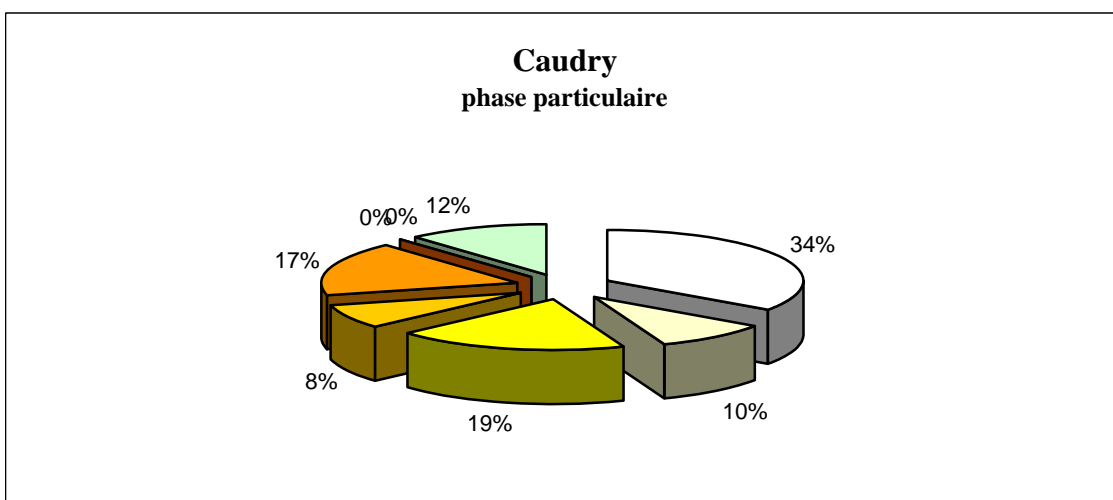
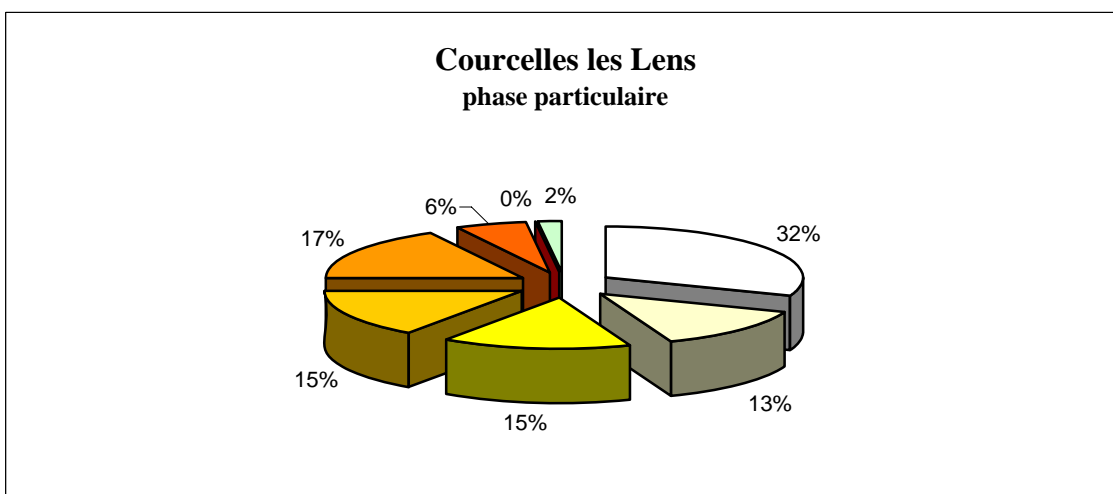
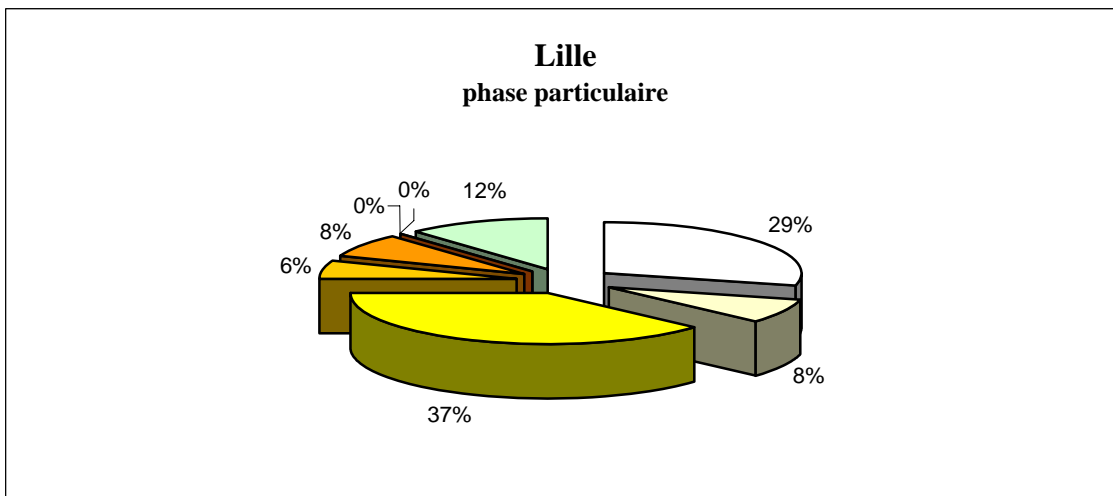
NM : Non mesuré

**Figure III-13**  
**Répartition des teneurs en produits phytosanitaires**  
 pour les trois sites  
 dans la phase particulaire  
**Mars 2003 à mars 2004**



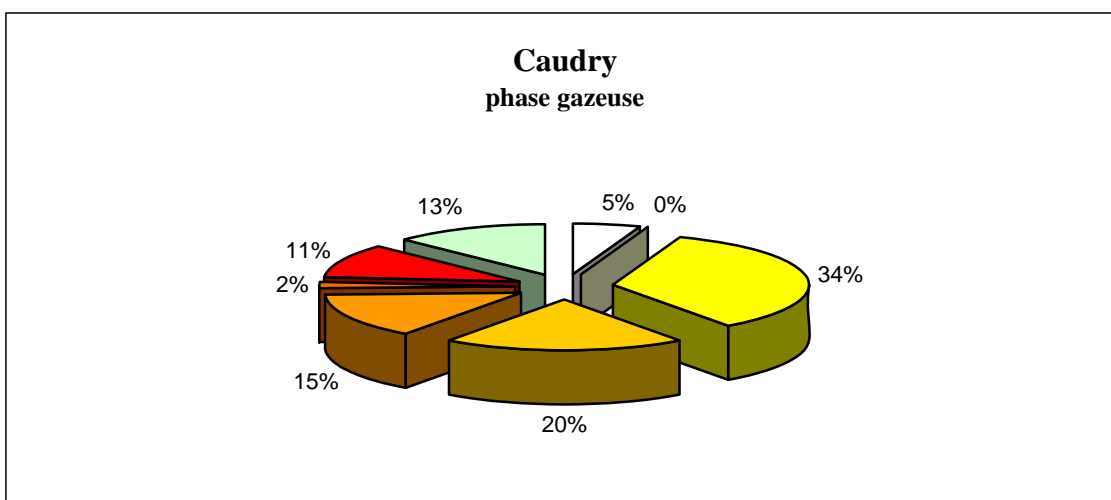
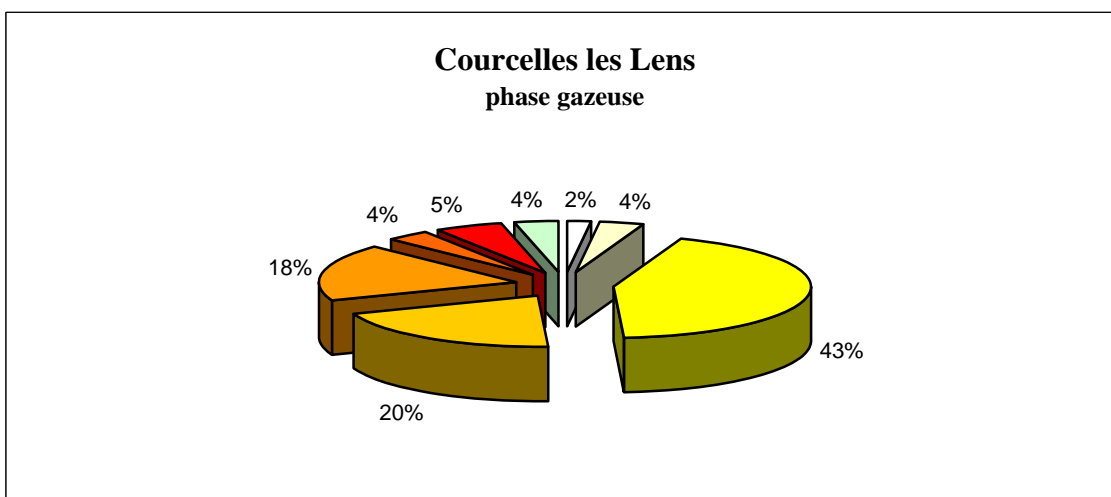
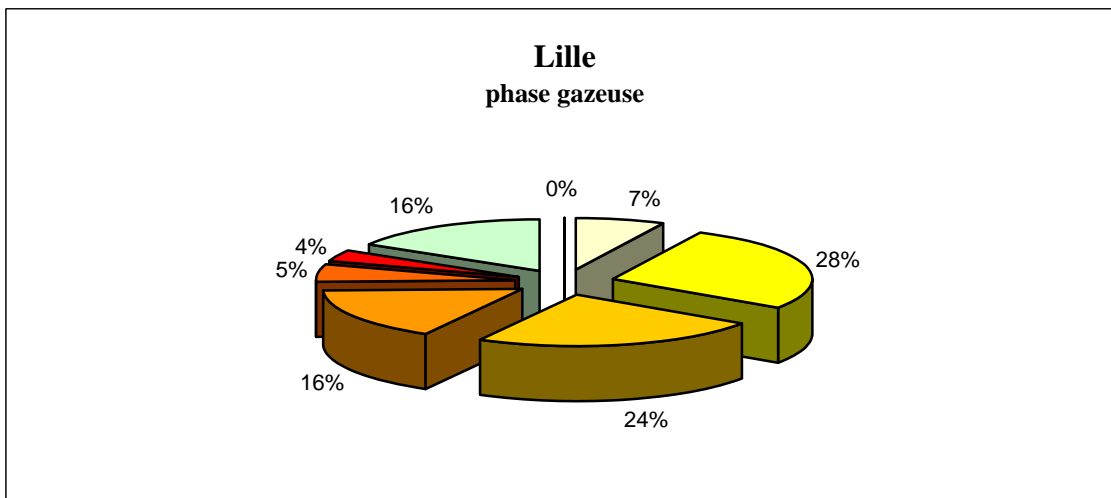
- |                                      |                                      |                                       |
|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| C < LQ (0,05 ng/m <sup>3</sup> )     | 0,05 < C (ng/m <sup>3</sup> ) < 0,10 | 0,10 < C (ng/m <sup>3</sup> ) < 0,50  |
| 0,50 < C (ng/m <sup>3</sup> ) < 1,00 | 1,00 < C (ng/m <sup>3</sup> ) < 5,00 | 5,00 < C (ng/m <sup>3</sup> ) < 10,00 |
| 10,00 < C (ng/m <sup>3</sup> )       | Non Mesuré                           |                                       |

**Figure III-14**  
**Répartition des teneurs en produits phytosanitaires**  
 pour les trois sites  
 dans la phase particulaire  
 Avril 2004 à Mars 2005



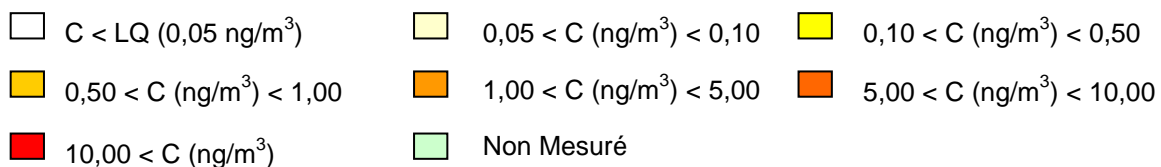
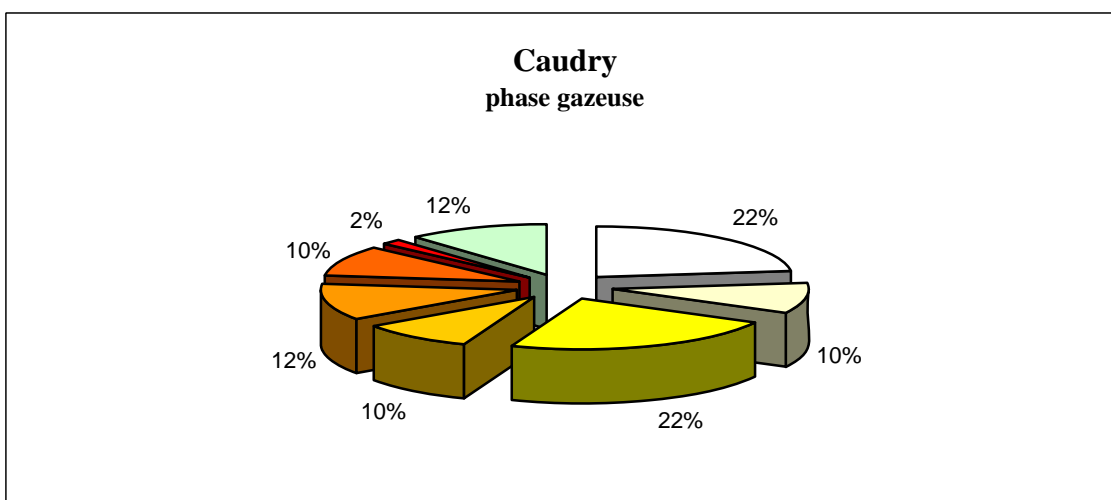
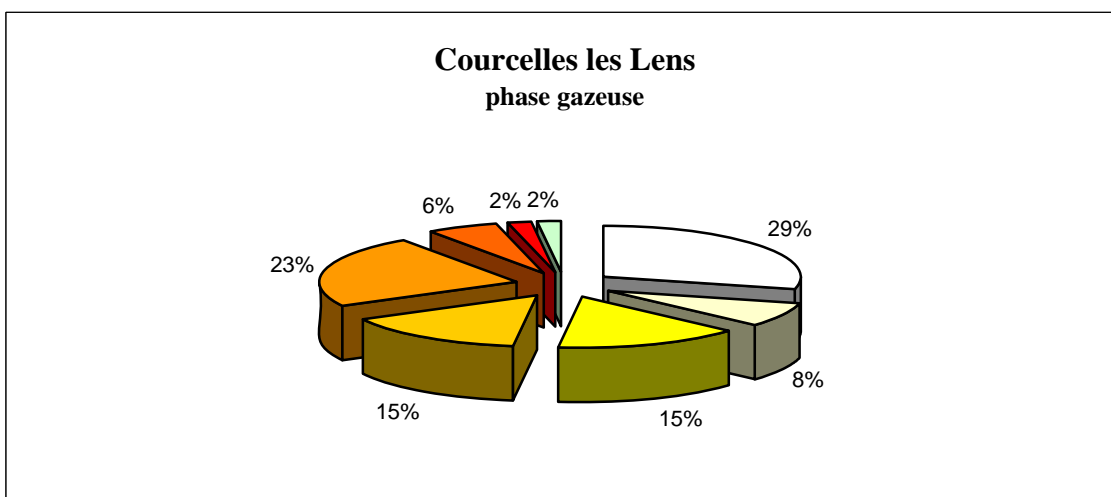
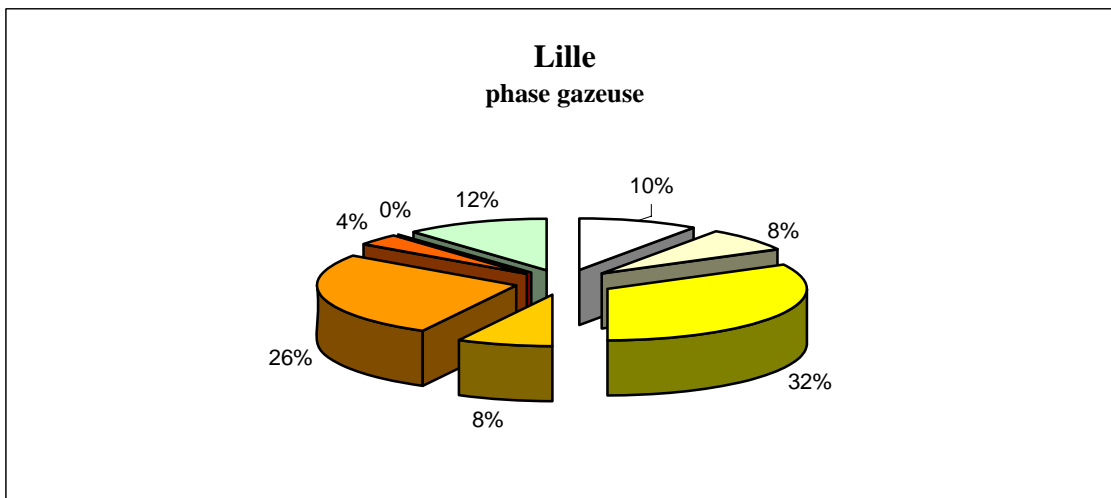


**Figure III-15**  
**Répartition des teneurs en produits phytosanitaires**  
 pour les trois sites  
 dans la phase gazeuse  
**Mars 2003 à mars 2004**



- |                         |                         |                          |
|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
| C < LQ (0,05 ng/m³)     | 0,05 < C (ng/m³) < 0,10 | 0,10 < C (ng/m³) < 0,50  |
| 0,50 < C (ng/m³) < 1,00 | 1,00 < C (ng/m³) < 5,00 | 5,00 < C (ng/m³) < 10,00 |
| 10,00 < C (ng/m³)       | Non Mesuré              |                          |

**Figure III-16**  
**Répartition des teneurs en produits phytosanitaires**  
 pour les trois sites  
 dans la phase gazeuse  
 Avril 2004 à Mars 2005



### III-5-3 Molécules

- **Résultats de l'analyse du glyphosate**

Le glyphosate n'est présent que dans la phase particulaire (Voir page 56).

- **Résultats de l'analyse « multirésidus »**

Le tableau III-13 présente la répartition des molécules retrouvées en phase particulaire et/ou gazeuse durant les deux années.

**Tableau III-13** : Répartition des produits phytosanitaires présents de mars 2003 à mars 2005 dans la phase particulaire, dans la phase gazeuse ou dans les deux phases

Famille	Phase particulaire filtre	Phase gazeuse mousse	Les deux phases
Triazines	prométryne métribuzine	déséthylatrazine déséthylterbutylazine terbutryne	atrazine déisopropylatrazine
Urées	chlortoluron diuron isoproturon diméfuron	métobromuron	monuron éthidimuron
Azoles	cyproconazole époconazole flusilazole hexaconazole prochloraze propiconazole tétraconazole		
Carbamates	phenmédiphame pyrimicarbe aldicarbe	carbofuran	carbaryl éthiofencarbe prosulfofocarbe
Phosphorés		chlorpyriphos-méthyl éthion oxydéméton-méthyl	diazinon
Anilides	métazachlore	alachlore	métolachlor pendiméthaline butraline
Morpholines			fenpropidine fenpropimorphe
Organochlorés			heptachlore chlorothalonil endosulfan lindane dieldrine
Uraciles			bromacile
Phénoxyalcanoïques	2,4-D fluoroxypyr	bromoxynil MCPP	MCPA
Amides	carbétamide métalaxyl	propyzamide	dimethenamid
Triazinones			
Strobilurines	azoxystrobine		krésoxim-méthyl
Divers	cymoxanil diflufénicanil imazaméthabenz-méthyl		cyprodinil diphénylamine éthoxyquine
<b>Nombre molécules</b>	<b>25</b>	<b>12</b>	<b>25</b>

On constate parmi les 62 molécules retrouvées durant les deux années de l'étude :

- 25 molécules sont retrouvées uniquement dans la phase particulaire
- 12 molécules uniquement dans la phase gazeuse
- 25 molécules dans les deux phases.

Bien que retrouvées dans les deux phases certaines molécules le sont majoritairement sur une des deux phases :

- 8 molécules proviennent plutôt du filtre (carbaryl, déisopropylatrazine, éthiofencarbe, fenpropidine, fenpropimorphe, krésoxim-méthyl, cyprodinil, éthoxyquine)
- 15 molécules plutôt de la mousse (atrazine, monuron, prosulfocarbe, diazinon, métolachlor, pendiméthaline, butraline, heptachlore, chlorothalonil, endosulfan, lindane, dieldrine, MCPA, dimethenamid, diphénylamine).
- 2 molécules sont retrouvées sur le filtre et sur la mousse (éthidimuron et bromacile). Ces deux molécules n'ont été détectées que deux fois, une fois sur le filtre et une fois sur la mousse. Ce qui explique qu'on ne peut différencier une provenance plutôt qu'une autre.

Au total, on comptabilise 33 molécules essentiellement en phase particulaire et 27 molécules principalement en phase gazeuse et 2 molécules sont retrouvées sur les deux phases.

Les molécules de la famille des urées, des azoles, des carbamates, des morpholines et des strobilurines sont retrouvées principalement sous forme particulaire tandis que celles de la famille des triazines, des phosphorés, des anilides, des organochlorés, des phénoxyalcanoïques et des amides sont détectées essentiellement sous forme gazeuse (voir Tableau III-13, page 78).

### III-6 FREQUENCE DE DETECTION DES PRODUITS PHYTOSANITAIRES

#### III-6-1 Fréquence de détection de mars 2003 à mars 2004

Le tableau III-14 synthétise pour l'ensemble des trois sites la fréquence de détection des produits phytosanitaires retrouvés sur la première année.

**Tableau III-14** : Fréquence de détection des produits phytosanitaires de mars 2003 à mars 2004.  
(Nombre de semaines (consécutives ou non), ensemble des trois sites)

Famille	Fréquence de détection des produits phytosanitaires (nombre de semaines)				
	< 5	5 à 9	10 à 19	20 à 29	≥ 30
Triazines	déséthylatrazine (3) déséthyl- terbutylazine (1) prométryne (1) terbutryne (1)	atrazine (9)			
Urées	chlortoluron (1) diméfuron (1)	métobromuron (6) monuron (6)	diuron (12) isoproturon (10)		
Azoles	flusilazole (3) prochloraze (2) propiconazole (2) tétraconazole (3)	cyproconazole (7) époxyconazole (5) hexaconazole (5)			
Carbamates	carbaryl (2) phenmédiphame (3) pyrimicarbe (1)	carbofuran (6)	éthiofencarbe (12)	prosulfocarbe (25)	
Phosphorés	diazinon (3) éthion (1)	chlorpyriphos-méthyl (5)			
Anilides	butraline (3) métazachlore (1)	alachlore (7) métolachlor (6)			pendiméthaline (33)
Morpholines				fenpropidine (25) fenpropimorphe (24)	
Organochlorés			chlorothalonil (18) heptachlore (10)	endosulfan (28)	lindane (53)
Uraciles					
Phénoxyalcanoïques	bromoxynil (2) 2,4-D (1) MCPA (3) MCPA (2)				
Amides	carbétamide (1)		dimethenamid (10) propyzamide (10)		
Strobilurines	azoxystrobine (2)	krésoxim-méthyl (7)			
Divers	cymoxanil (1) diflufénicanil (4) imazaméthabenz- méthyl (1)	cyprodinil (9) éthoxyquine (5)			diphénylamine (47)
<b>Nombre molécules</b>	<b>26</b>	<b>13</b>	<b>7</b>	<b>4</b>	<b>3</b>

La première année, durant un période de 55 semaines, nous avons pu quantifier 53 molécules sur les trois sites. Parmi ces molécules, on note que :

- 26 molécules, soit 49 %, ne sont retrouvées que ponctuellement.
- 13 molécules sont détectées dans 5 à 9 prélèvements.
- 7 composés sont observés dans 10 à 19 prélèvements (diuron, isoproturon, éthiofencarbe, chlorothalonil, heptachlore dimethenamid et propyzamide).
- 4 composés sont quantifiés dans 20 à 29 prélèvements (prosulfocarbe, fenpropidine, fenpropimorphe et endosulfan).

Ces molécules sont rencontrées généralement par période, en lien avec leur période d'utilisation.

- 3 molécules sont mises en évidence presque toute l'année, la pendiméthaline, la diphénylamine et le lindane.

### III-6-2 Fréquence de détection d'avril 2004 à mars 2005

Le tableau III-15 synthétise pour l'ensemble des trois sites la fréquence de détection des produits phytosanitaires retrouvés sur la seconde année.

**Tableau III-15** : Fréquence de détection des produits phytosanitaires d'avril 2004 à mars 2005. (Nombre de semaines (consécutives ou non), ensemble des trois sites)

Famille	Fréquence de détection des produits phytosanitaires (nombre de semaines)				
	< 5	5 à 9	10 à 19	20 à 29	≥ 30
Triazines	atrazine (1) déisopropylatrazine (3) métribuzine (1)				
Urées	chlortoluron (1) ethidimuron (2) métobromuron (1)	diuron (5) isoproturon (9)			
Azoles	flusilazole (3) hexaconazole (2)	époxyconazole (5) propiconazole (5)			
Carbamates	aldicarbe (2) carbaryl (1) phenmédiphame (2)		éthiofencarbe (14)	prosulfocarbe (23)	
Phosphorés	diazinon (1) éthion (4) oxydéméton-méthyl (1)	chlorpyriphos-méthyl (6)			
Anilides	butraline (4) métazachlore (2)	alachlore (5) métolachlor (3)		pendiméthaline (26)	
Morpholines			fenpropimorphe (19)	fenpropidine (23)	
Organochlorés	dieldrine (3)		heptachlore (11)	endosulfan (28) chlorothalonil (21) lindane (20)	
Uraciles	bromacile (2)				
Phénoxyalcanoïques	bromoxynil (1) fluoroxypyr (1)				
Amides	carbétamide (2) dimethenamid (3)	métalaxyl (5)	propyzamide (11)		
Strobilurines	azoxystrobine (3) krésoxim-méthyl (4)				
Divers	cymoxanil (1) diflufénicanil (2) éthoxyquine (2)	cyprodinil (5)			diphénylamine (43)
<b>Nombre molécules</b>	<b>27</b>	<b>9</b>	<b>4</b>	<b>6</b>	<b>2</b>

Durant 52 semaines, nous avons détecté 47 molécules sur les trois sites la seconde année. Parmi ces molécules, on note que :

- 27 molécules, soit 57 %, ne sont retrouvées que ponctuellement.
- 9 molécules sont observées dans 5 à 9 prélèvements.
- 4 composés sont eux détectés dans 10 à 19 prélèvements (éthiofencarbe, fenpropimorphe, heptachlore et propyzamide).
- 6 composés sont observés dans 20 à 29 prélèvements (prosulfocarbe, pendiméthaline fenpropidine, endosulfan, chlorothalonil et lindane).
- Seul la diphénylamine est présente tout au long de cette seconde année.

En résumé, environ la moitié des molécules retrouvées ne le sont que ponctuellement (fréquence de détection inférieur à 5). Les autres molécules possèdent une fréquence de détection majoritairement comprise entre 5 à 9 semaines. Parmi les molécules qui ont une fréquence de détection supérieure à 10, on note peu de variation sensible entre les deux années. Le fenpropimorphe et la pendiméthaline ont des fréquences de détection qui ont légèrement diminué. Le diuron et le dimethenamid ont des fréquences de détection qui ont chuté de plus de moitié. Le lindane a vu sa fréquence de détection plus fortement chutée. Le lindane était la molécule possédant la fréquence de détection la plus importante la première année (53 fois sur

55 semaines de prélèvements). Mais la seconde année, la fréquence de détection est quasiment divisée par deux, il n'a été observé que 20 fois sur 52 semaines de prélèvements. La diphénylamine est la molécule qui durant les deux années a été la plus identifiée 90 fois durant les 107 semaines de prélèvements.

### III-6-3 Fréquence de détection des molécules sans autorisation de mise sur le marché

Parmi les molécules analysées, on a quantifié quatre molécules qui n'ont plus d'Autorisation de Mise sur le Marché (AMM): l'atrazine, le lindane, l'heptachlore et le monuron.

L'atrazine a vu son autorisation de mise sur le marché supprimée depuis le 30 septembre 2003. Le lindane n'est plus utilisable depuis juillet 1998. L'heptachlore n'est plus utilisable depuis octobre 1972.

- Atrazine : Sa fréquence de détection va chuter la seconde année puisqu'elle est observée uniquement dans 1 prélèvement contre 9 prélèvements l'année précédente.
- Lindane : Interdit depuis juillet 1998 ce composé est très persistant dans l'environnement. On note toutefois une diminution importante de sa fréquence de détection la seconde année (20 fois) contre 53 fois la première année.
- Heptachlore : Sa fréquence de détection n'a pas varié durant les deux années. Ce composé est lui aussi très persistant dans l'environnement.
- Monuron : Détecté 6 fois la première année, il n'est plus observé la seconde année.

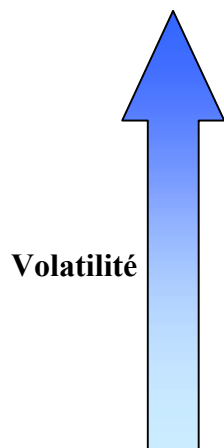
Les résultats obtenus pour l'atrazine, le lindane et le monuron sont plutôt encourageant. Par contre, pour l'heptachlore il n'y a pas d'évolution des fréquences de détection.

### III-6-4 Comparaison des fréquences de détection avec les constantes de Henry

Le tableau III-16 compare la fréquence de détection des produits phytosanitaires retrouvés durant ces deux années par rapport à leur constante de Henry.

**Tableau III-16** : Comparaison des fréquences de détection des produits phytosanitaires avec leurs constantes de Henry de mars 2003 à mars 2005.

Pesticides détectés	Constante de Henry (Pa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	Fréquence de détection
Fenpropidine	10	48
Diphénylamine	3.4 x 10 <sup>-1</sup>	90
Fenpropimorphe	3.0 x 10 <sup>-1</sup>	43
Heptachlore	3.0 x 10 <sup>-1</sup>	21
Lindane	1.5 x 10 <sup>-1</sup>	73
Prosulfocarbe	1.0 x 10 <sup>-1</sup>	48
Pendimethaline	8.7 x 10 <sup>-2</sup>	59
Endosulfan	1.48 (α) et 7.0 x 10 <sup>-2</sup> (β)	56
Chlorothalonil	2.5 x 10 <sup>-2</sup>	39
Propyzamide	9.9 x 10 <sup>-4</sup>	21
Atrazine	1.5 x 10 <sup>-4</sup>	10
Ethiofencarbe	1.2 x 10 <sup>-4</sup>	26
Monuron	5.8 x 10 <sup>-5</sup>	6
Isoproturon	1.5 x 10 <sup>-5</sup>	19



Bleu : substances volatiles ( $H \geq 2.5 \times 10^{-5}$ ), Vert : substances non volatiles ( $H < 2.5 \times 10^{-5}$ )

On a étudié uniquement les pesticides ayant une fréquence de détection importante et les composés n'ayant pas d'Autorisation de Mise sur le Marché (AMM).

On constate que les fréquences de détection sont toutes supérieures à 30 pour les molécules ayant des constantes de Henry de l'ordre de  $10^{-1}$  à  $10^{-2}$  excepté pour l'heptachlore qui est une molécule sans AMM. Pour les substances possédant des constantes de Henry de l'ordre de  $10^{-4}$  les fréquences de détection sont comprises entre 10 et 26. Enfin pour l'isoproturon et le monuron qui sont classés en substances non volatiles, on observe des fréquences de détection de 19 et 6.

On a donc pu vérifier que les composés ayant des fréquences de détections importantes ont majoritairement des constantes de Henry faibles. Par contre, il faut regarder ces données avec précaution car elles ne tiennent pas compte de la dose de substances appliquées des usages de chaque molécule.

### **III-6-5 Comparaison des fréquences de détection avec les DL50**

Parmi les pesticides ayant une fréquence de détection importante et les composés n'ayant pas d'Autorisation de Mise sur le Marché (AMM), on n'observe aucun des produits phytosanitaires classés comme «très toxiques». Par contre, on observe trois des six molécules classées comme «toxiques», c'est le lindane, l'endosulfan et l'ethiofencarbe. Les autres molécules sont classées comme «nocives » ce qui est le cas de la majorité des produits phytosanitaires détectés durant le projet.

### **III-6-6 Le cas du diphénylamine**

La diphénylamine est la molécule qui a été détectée le plus grand nombre de fois durant les deux années. Elle a été identifiée 90 fois durant les 107 semaines de prélèvements. La diphénylamine, outre son utilisation comme fongicide du pommier est utilisée pour de nombreuses autres applications. La diphénylamine et ses dérivés sont notamment utilisés dans le domaine militaire comme stabilisants pour les explosifs et surtout ceux contenant de la nitrocellulose. Ils sont utilisés également comme anti-oxydant dans les industries du caoutchouc et des élastomères. Des dérivés du diphénylamine entrent aussi dans la composition de teintures (cheveux ou autres), dans la composition de produits pour la photographie et aussi dans la formulation de médicaments.

Ces nombreuses utilisations pourraient donc être une cause de sa très forte fréquence de détection.



### **III-7 ETUDE DES CONDITIONS METEOROLOGIQUES ET DES RESULTATS OBTENUS DANS DIVERSES ETUDES**

#### **III-7-1 Etude des conditions météorologiques**

Il est difficile d'établir une relation entre les différents paramètres météorologiques et les valeurs hebdomadaires. En revanche, l'impact des conditions météorologiques plus globales à l'échelle d'une année est observable de manière indirecte : en 2003, les températures ont été au-dessus des normales saisonnières dès le printemps, ce qui s'est traduit par une précocité de la végétation, et donc par des traitements phytosanitaires décalés de quelques semaines par rapport aux périodes d'utilisations habituelles. En effet, de mars 2003 à mars 2004, les mois d'avril, mai et juin représentent entre 66 et 78 % de la répartition annuelle alors que pour la période d'avril 2004 à mars 2005, ce sont les mois de mai, juin et juillet qui représentent entre 70 et 73 % de la répartition annuelle.

#### **III-7-2 Etudes sur les pesticides dans l'air dans les autres régions**

Une dizaine de réseaux de surveillance de la qualité de l'air s'est engagée dans la mesure des pesticides dans les dernières années. Les composés recherchés diffèrent selon les cultures propres à chaque région, cependant une dizaine de molécules est fréquemment recherchée et détectée sur l'ensemble des campagnes de mesures. Le tableau suivant regroupe à titre indicatif les valeurs de quelques études de mesures qui ont eu lieu dans d'autres régions (périodes d'échantillonnage, durées de prélèvement et typologie de sites comparables) :

Pour les 3 régions qui sont comparées, le préleveur utilisé est un Partisol 2000, à un débit de 1 m<sup>3</sup>/h. Les prélèvements sont faits sur filtre en fibre de quartz et sur mousses en polyuréthane. La campagne en région Bretagne a duré d'avril à juillet 2003, en région Centre elle a duré d'avril à octobre 2003 et en région Poitou-Charentes elle a eu lieu pendant toute l'année.

**Tableau III-17** : Comparaison de valeurs de quelques molécules recherchées en Nord-Pas de Calais avec d'autres études. (Source Lig'air, Air Breizh, Atmo Poitou-Charentes)

Molécules	Région	Maximum (ng/m <sup>3</sup> )	Minimum (ng/m <sup>3</sup> )	Fréquence (%)
<b>Alachlore</b>	Bretagne (2004)	6,00	0,64	80
	Centre (2003)	6,66	0,14	40
	Poitou-Charentes (2004)	3,20	-	58
	<b>Nord-Pas de Calais (2003)</b>	<b>1,15</b>	<b>0,09</b>	<b>13</b>
	<b>Nord-Pas de Calais (2004)</b>	<b>0,16</b>	<b>0,05</b>	<b>9</b>
<b>Lindane</b>	Bretagne (2004)	0,34	0,26	90
	Centre (2003)	0,79	0,13	90
	Poitou-Charentes (2004)	0,60	-	100
	<b>Nord-Pas de Calais (2003)</b>	<b>0,98</b>	<b>0,06</b>	<b>96</b>
	<b>Nord-Pas de Calais (2004)</b>	<b>0,58</b>	<b>0,05</b>	<b>38</b>
<b>Endosulfan</b>	Bretagne (2004)	0,80	0,63	15
	Centre (2003)	5,80	0,32	77
	Poitou-Charentes (2004)	3,10	-	79
	<b>Nord-Pas de Calais (2003)</b>	<b>11,02</b>	<b>0,06</b>	<b>51</b>
	<b>Nord-Pas de Calais (2004)</b>	<b>10,29</b>	<b>0,05</b>	<b>53</b>
<b>Chlorothalonil</b>	Bretagne (2004)	2,46	0,33	50
	Centre (2003)	4,83	0,14	47
	Poitou-Charentes (2004)	1,30	-	42
	<b>Nord-Pas de Calais (2003)</b>	<b>0,46</b>	<b>0,06</b>	<b>33</b>
	<b>Nord-Pas de Calais (2004)</b>	<b>30,51</b>	<b>0,05</b>	<b>40</b>
<b>Pendiméthaline</b>	Bretagne (2004)	0,62	0,21	31
	Centre (2003)	0,49	0,13	33
	Poitou-Charentes (2004)	-	-	-
	<b>Nord-Pas de Calais (2003)</b>	<b>18,35</b>	<b>0,05</b>	<b>60</b>
	<b>Nord-Pas de Calais (2004)</b>	<b>1,62</b>	<b>0,05</b>	<b>49</b>
<b>Fenpropimorphe</b>	Bretagne (2004)	-	-	-
	Centre (2003)	1,13	0,13	33
	Poitou-Charentes (2004)	-	-	-
	<b>Nord-Pas de Calais (2003)</b>	<b>5,65</b>	<b>0,05</b>	<b>44</b>
	<b>Nord-Pas de Calais (2004)</b>	<b>9,52</b>	<b>0,05</b>	<b>36</b>
<b>Atrazine</b>	Bretagne (2004)	-	-	-
	Centre (2003)	-	-	-
	Poitou-Charentes (2004)	0,10	-	16
	<b>Nord-Pas de Calais (2003)</b>	<b>0,99</b>	<b>0,05</b>	<b>16</b>
	<b>Nord-Pas de Calais (2004)</b>	<b>0,05</b>	<b>0,05</b>	<b>2</b>
<b>Cyprodinil</b>	Bretagne (2004)	-	-	-
	Centre (2003)	0,17	0,1	13
	Poitou-Charentes (2004)	0,20	-	21
	<b>Nord-Pas de Calais (2003)</b>	<b>1,53</b>	<b>0,05</b>	<b>16</b>
	<b>Nord-Pas de Calais (2004)</b>	<b>1,14</b>	<b>0,06</b>	<b>9</b>

Les ordres de grandeurs des mesures faites en Nord-Pas de Calais sont voisins de ceux des autres régions, quand plusieurs comparaisons ont pu être établies. Seul le Chlorothalonil présente un maximum 10 fois plus élevé que dans les autres régions. Il s'agit cependant d'un prélèvement unique, les autres semaines ne s'élèvent qu'à quelque ng/m<sup>3</sup>.

### **III-7-3 Comparaison avec l'étude de la contamination des eaux de pluie par les produits phytosanitaires dans la région Nord-Pas de Calais**

Le projet PHYTOAIR s'est inscrit dans la suite logique de l'étude de la contamination de des eaux de pluie dans la région Nord-Pas de Calais réalisé entre 1999 et 2002.

La technique analytique est identique pour les deux études à savoir la chromatographie liquide haute performance couplé à la spectrométrie de masse (LC-MS/MS). Le traitement de l'échantillon par contre lui est différent, notre échantillon est extrait à l'ASE (Accelerated Solvent Extraction) tandis que les échantillons étaient préconcentrés en ligne dans l'étude sur les eaux de pluie.

Dans cette étude, cinq sites de prélèvements répartis dans la région avaient été choisis. Il y avait notamment un site de prélèvement situé à Lille et un autre situé à Cambrai (proche de Caudry). Dans l'étude sur les eaux de pluie, 80 molécules ont été recherchées tandis que 100 molécules ont été recherchées dans notre étude.

Dans les deux études, on a pu mettre en évidence des périodes de contaminations similaires. Le second trimestre est toujours le plus contaminé. Le troisième trimestre présente un niveau de contamination moins important. Enfin, au premier et au dernier trimestre les contaminations sont beaucoup plus faibles. Parmi les molécules recherchées dans l'étude sur les eaux de pluie, trois molécules ayant des fréquences de détection élevées sont aussi retrouvées dans notre étude avec d'importance fréquence de détection : le prosulfocarbe, la propyzamide et l'isoproturon. Le prosulfocarbe (herbicide) étant le composé majoritairement retrouvé la première année sur les sites de Lille et de Courcelles les Lens.

Une plus faible contamination du site urbain par rapport au site péri urbain a aussi été démontrée dans les deux études. L'importance du facteur climatique a aussi pu être mis en évidence dans les deux études (précipitations et température).

Par contre, les résultats des deux études étant exprimés dans des unités différentes il est impossible de comparer les teneurs observées entre les deux études. Cette comparaison est donnée à titre indicatif.

### **III-8 EXPOSITION DE LA POPULATION AUX PESTICIDES DANS LA REGION NORD-PAS DE CALAIS : APPORTS DU PROGRAMME PHYTOAIR**

Synthèse du rapport réalisé par l'Observatoire Régional de la Santé Nord – Pas-de-Calais.

Le travail de l'ORS visait à apprécier dans quelle mesure les résultats du programme PHYTO AIR pouvaient être utilisés pour contribuer à évaluer l'exposition de la population aux pesticides et les conséquences sanitaires de cette exposition. Ce travail a été réalisé à la demande du Conseil Régional Nord – Pas-de-Calais et de l'ADEME.

Le rapport présente d'une part un bref rappel sur les pesticides et leur impact sanitaire, des éléments de réflexion sur l'évaluation de l'exposition de la population générale aux pesticides et une synthèse des résultats du programme PHYTO AIR.

D'autre part, ce travail a permis d'examiner ces résultats au regard de données disponibles sur les autres compartiments de l'environnement. La démarche retenue a consisté à étudier la façon dont se situent, en terme d'impact sanitaire, les apports par inhalation. Pour cela, des scénarios d'exposition ont été construits avec des valeurs majorantes pour les 3 types d'apports étudiés : air, eau et alimentation, et la contribution respective des ces 3 apports a été étudiée. Le calcul des apports journaliers en pesticides est basé :

- Pour les apports alimentaires sur les Apports Maximum Journaliers Théoriques (AMJT) tirés d'une étude du CREDOC [Ref]
- Pour les apports par l'eau sur les valeurs maximales observées lors des contrôles effectués par les DDASS du Nord et du Pas-de-Calais dans les eaux superficielles et souterraines
- Pour les apports par l'air sur les valeurs maximales mesurées sur les 3 stations du programmes PHYTO AIR.

Enfin, la possibilité d'appliquer les méthodes de l'évaluation des risques aux résultats du programme PHYTO AIR a été envisagée. Cependant, au cours de cette démarche, il est apparu que plusieurs difficultés empêchaient de véritablement pouvoir caractériser l'exposition aux pesticides et son impact sur la santé :

- le programme PHYTO AIR avait avant tout un objectif de détection : les données produites ne permettent pas de caractériser de manière représentative l'exposition de la population de la région aux pesticides présent dans l'air ;
- les bases de données consultées pour rechercher des Valeurs de Référence font apparaître d'importantes lacunes en ce qui concerne l'effet des pesticides introduits dans l'organisme par inhalation ;
- les données d'apport par l'ingestion, indispensables pour examiner la contribution des différentes voies d'apport sont très lacunaires.

Donc, en l'absence de normes sur les concentrations de pesticides dans l'air, les valeurs mesurées dans l'atmosphère ont été examinées au regard de références toxicologiques disponibles. Les Valeurs Toxicologiques de Références (VTR), élaborées par des instances internationales ou nationales, sont établies pour des effets à seuil (qui apparaissent au delà d'une certaine dose administrée) et pour des effets sans seuil (qui surviennent quelle que soit la dose reçue) et pour différentes voies d'exposition (ingestion, inhalation). L'expression de la comparaison des concentrations observées dans l'air aux VTR que nous avons utilisée est tirée de la démarche d'évaluation des risques qui caractérise un effet avec seuil par le Ratio de danger (Rd) et un effet sans seuil par un excès de risque individuel (ERI). Dans un objectif de précaution, ce sont les valeurs maximales mesurées qui ont été comparées à des valeurs toxicologiques de référence (VTR) par inhalation, dérivées des données disponibles par ingestion.

Les résultats montrent que de façon générale et avec les scénarios que nous avons retenus, l'alimentation représente plus de 95 % des apports totaux journaliers. La part de l'air dans

l'exposition est très faible, elle représente pour la majorité des substances étudiées moins de 1 % (Tableau 1).

La recherche de VTR dans les principales bases de données montre que si les VTR pour ingestion sont largement disponibles, il existe très peu de VTR pour les effets par inhalation.

La suite du travail a consisté à dériver les VTR ingestion en VTR inhalation en utilisant la méthode proposée par l'Agence Américaine de l'Environnement mais cette démarche conserve un caractère indicatif car les critères autorisant cette transposition n'ont pas pu être vérifiés. Le fait que les molécules soient considérées comme très toxiques se traduit par des VTR faibles comme pour la dieldrine et le lindane et à l'inverse, les molécules les moins toxiques ont des VTR élevées comme le fluoroxypyr et le kresoxim-methyl (Figure 1).

La comparaison des concentrations mesurées dans le programme PHYTO AIR avec les VTR dérivées montre que les concentrations maximales observées sont largement inférieures aux VTR (Tableau 2). Le Ratio de danger (Rd), permettant ici d'exprimer la comparaison des concentrations à la VTR reste bien inférieur à 1 et varie selon la substance de  $1,9 \times 10^{-2}$  pour la dieldrine à  $8,9 \times 10^{-8}$  pour le fluoroxypyr. Le chlorothalonil, pour lequel on a observé les plus fortes concentrations sur l'ensemble de la période d'étude, n'est pas le produit qui présente le Rd le plus important car sa VTR est élevée. Les Rd les plus élevés sont observés pour la dieldrine et le lindane, en raison de leur forte toxicité. En ce qui concerne les effets sans seuil le calcul du risque vie entière par inhalation a été fait pour les substances pour lesquelles des VTR sans seuil étaient disponibles, soit la dieldrine, l'heptachlore et le prochloraze. Pour la dieldrine, l'excès de risque calculé pour une exposition vie entière est de  $1,5 \times 10^{-5}$ , autrement dit, dans une population de 100 000 personnes exposées toute leur vie, 24 heures sur 24 à une concentration de  $3,36 \text{ ng/m}^3$  (valeur maximale observée sur les 3 stations) 1,5 d'entre elles développeraient un cancer. Pour l'heptachlore, l'excès de risque individuel est de 3,6 pour 1 million et pour le prochloraze il est de 4,3 pour 1 milliard

Malgré les limites de l'exercice, les résultats obtenus permettent de porter un jugement global sur les valeurs observées, qui sont relativement faibles. D'après les estimations faites, qui en raison de la méthodologie employée sont à considérer avec précaution, l'exposition aux pesticides dans l'air ambiant ne semble pas présenter de risque pour la santé en ce qui concerne les effets avec seuil, ce d'autant plus que le scénario choisi majore les expositions. Pour les substances cancérigènes, il est considéré en général qu'un excès de risque individuel de cancer vie entière inférieur ou égal à  $10^{-6}$  est acceptable. Cette valeur n'est dépassée que pour la dieldrine. Cependant l'effet cancérigène de la dieldrine fait débat et dans le programme PHYTO AIR elle n'a été détectée qu'une fois à Caudry au cours de la période d'étude et que deux fois à Courcelles. Le scénario envisagé pour estimer l'exposition à ce pesticide est donc très majorant et l'excès de risque individuel nettement surestimé.

Ces résultats doivent cependant être interprétés avec précaution en raison des difficultés rencontrées :

- Les mesures du programme PHYTO AIR sont insuffisantes pour estimer l'exposition de la population de la région notamment en ce qui concerne l'hétérogénéité des situations d'exposition (personnes plus exposées comme les agriculteurs et leur famille, exposition à l'intérieur des logements) ;
- Il existe très peu de données sur les apports alimentaires de pesticides alors que c'est la voie prépondérante d'exposition et que la documentation toxicologique disponible concerne quasiment exclusivement les effets des pesticides apportés par l'ingestion.

Ces limites ne paraissent pas devoir remettre fondamentalement en cause la conclusion sur le caractère très modéré des concentrations mesurées. Cependant, il met en évidence les efforts qui

devraient être entrepris pour caractériser de manière fiable et transparente l'exposition de la population de la région aux pesticides et caractériser l'impact sanitaire associé.

Il paraît nécessaire de pouvoir disposer de données spatialisées d'usage des produits qui, associées à des données sur les pratiques agricoles (recensement agricole, imagerie satellitaire) pourraient permettre de construire un réel cadastre des usages de pesticides dans la région. Cet outil permettrait à la fois de guider le choix des molécules à mesurer et la localisation des campagnes de mesures. Des études complémentaires de terrain sur le transfert des molécules dans l'atmosphère devraient alors permettre d'estimer les facteurs d'émission des différentes pratiques de culture et d'usage des pesticides et d'élaborer un cadastre d'émissions des molécules, voire de modéliser les concentrations de pesticides dans l'atmosphère sur le territoire régional. Des travaux réalisés en Californie ont confirmé la faisabilité de ce type d'approche. L'étude de l'exposition ambiante devrait être complétée par des mesures de l'exposition à l'intérieur des logements (mesures dans l'air intérieur et dans la poussière de maison), en prenant garde à échantillonner des logements reflétant le diversité des situations d'exposition (ménages d'agriculteurs).

**Tableau 1 : Part des différentes voies dans l'exposition aux pesticides**

Molécule	Dose journalière d'exposition						Total (mg/j)
	Air		Alim		Eau		
	(mg/j)	%	(mg/j)	%	(mg/j)	%	
Aldicarbe	0,001	0,010	10,3	97,3	0,28	2,64	10,6
Atrazine	0,015	0,044	33,0	96,6	1,148	3,363	34,1
Carbofuran	0,006	0,020	28,4	99,8	0,035	0,123	28,4
Cyproconazole	0,005	0,658	0,7	90,4	0,070	8,917	0,8
Diazinon	0,086	0,052	164,4	99,9	0,035	0,021	164,5
Endosulfan	0,168	0,053	313,2	99,9	0,0035	0,001	313,4
Flusilazole	0,003	0,022	13,4	99,7	0,035	0,260	13,4
Heptachlore	0,042	1,255	3,3	98,6	0,0042	0,125	3,3
Hexaconazole	0,003	0,021	14,0	99,7	0,035	0,250	14,0
Prochloraze	0,002	0,050	4,1	96,6	0,14	3,277	4,3
Propiconazole	0,010	0,757	1,3	96,5	0,035	2,362	1,3
Propyzamide	0,001	0,009	15,1	99,7	0,035	0,232	15,1

Scénario : Apport Journalier Maximum Théorique pour l'alimentation et valeurs maximales mesurées pour l'ingestion d'eau et l'inhalation

Figure 1 : Valeurs Toxicologiques de Références dérivées pour l'inhalation

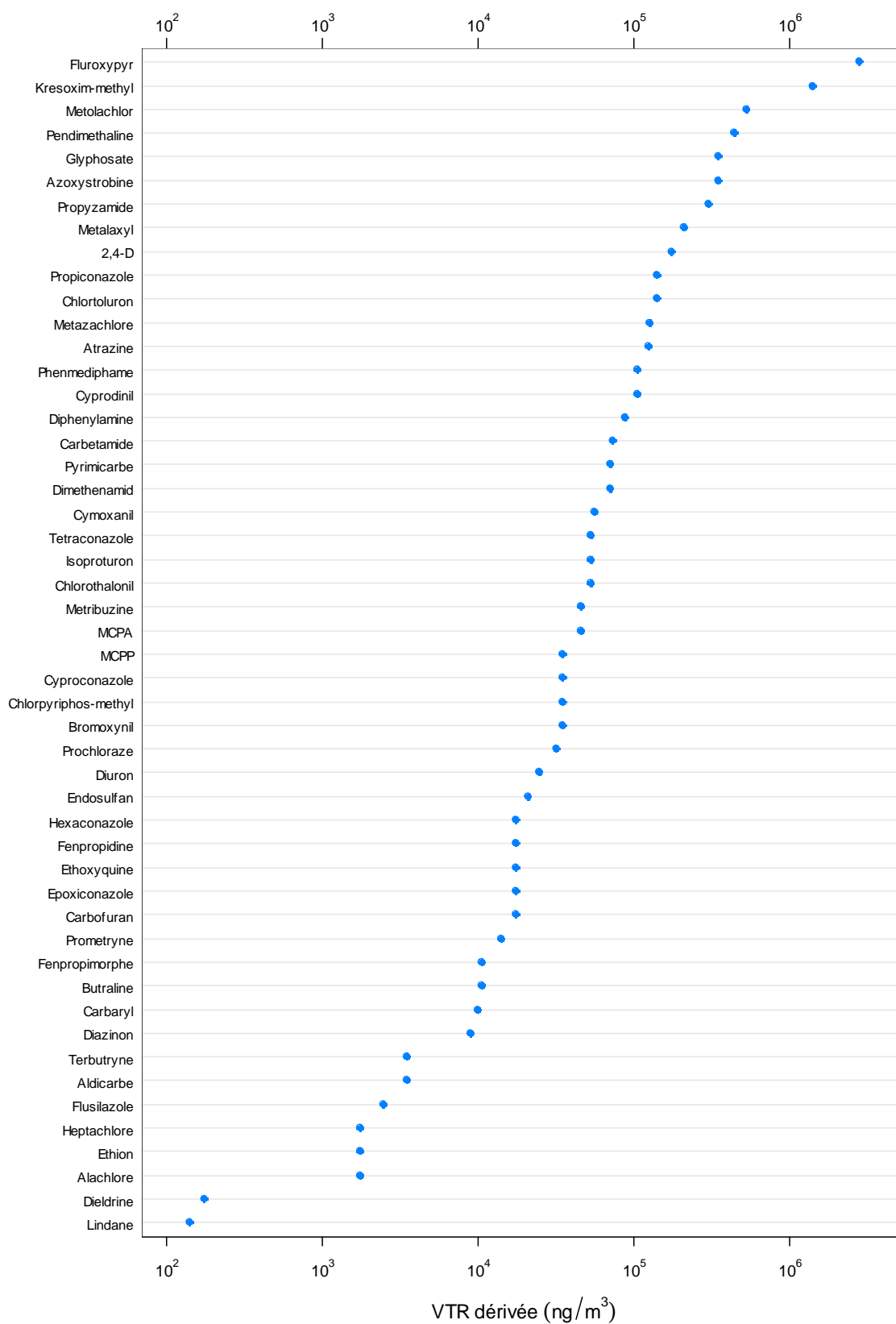


Tableau 2: Comparaison des valeurs maximales de pesticides dans l'air aux valeurs toxicologiques de références dérivées par inhalation

Molécule	Max. 3 stations (ng/m <sup>3</sup> )	VTR		Caractérisation du risque	
		CAA (ng/m <sup>3</sup> )	ERUi (ng/m <sup>3</sup> )	Rd	ERI
2,4-D	0,06	175 000		$3,4 \times 10^{-7}$	
Alachlore	1,15	1 750		$6,6 \times 10^{-4}$	
Aldicarbe	0,09	3 500		$2,6 \times 10^{-5}$	
Atrazine	0,99	122 500		$8,1 \times 10^{-6}$	
Azoxystrobine	0,11	350 000		$3,1 \times 10^{-7}$	
Bromoxynil	0,1	35 000		$2,9 \times 10^{-6}$	
Butraline	0,18	10 500		$1,7 \times 10^{-5}$	
Carbaryl	0,74	10 000		$7,4 \times 10^{-5}$	
Carbetamide	0,09	73 500		$1,2 \times 10^{-6}$	
Carbofuran	0,37	17 500		$2,1 \times 10^{-5}$	
Chlorothalonil	30,51	52 500		$5,8 \times 10^{-4}$	
Chlorpyrifos-methyl	3,09	35 000		$8,8 \times 10^{-5}$	
Chlortoluron	0,1	140 000		$7,1 \times 10^{-7}$	
Cymoxanil	0,41	56 000		$7,3 \times 10^{-6}$	
Cyproconazole	0,34	35 000		$9,7 \times 10^{-6}$	
Cyprodinil	1,53	105 000		$1,5 \times 10^{-5}$	
Diazinon	5,64	9 000		$6,3 \times 10^{-4}$	
Dieldrine	3,36	175	$4,6 \times 10^{-6}$	$1,9 \times 10^{-2}$	$1,5 \times 10^{-5}$
Dimethenamid	2,86	70 000		$4,1 \times 10^{-5}$	
Diphenylamine	1,28	87 500		$1,5 \times 10^{-5}$	
Diuron	0,33	24 500		$1,3 \times 10^{-5}$	
Endosulfan	11,02	21 000		$5,2 \times 10^{-4}$	
Epoxiconazole	0,11	17 500		$6,3 \times 10^{-6}$	
Ethion	0,65	1 750		$3,7 \times 10^{-4}$	
Ethoxyquine	0,31	17 500		$1,8 \times 10^{-5}$	
Fenpropidine	5,11	17 500		$2,9 \times 10^{-4}$	
Fenpropimorphe	9,52	10 500		$9,1 \times 10^{-4}$	
Fluroxypyr	0,25	2 800 000		$8,9 \times 10^{-8}$	
Flusilazole	0,22	2 450		$9,0 \times 10^{-5}$	
Glyphosate	0,19	350 000		$5,4 \times 10^{-7}$	
Heptachlore	2,75	1 750	$1,3 \times 10^{-6}$	$1,6 \times 10^{-3}$	$3,6 \times 10^{-6}$
Hexaconazole	0,19	17 500		$1,1 \times 10^{-5}$	
Isoproturon	0,42	52 500		$8,0 \times 10^{-6}$	
Kresoxim-methyl	0,39	1 400 000		$2,8 \times 10^{-7}$	
Lindane	0,98	140		$7,0 \times 10^{-3}$	
MCPA	0,25	45 500		$5,5 \times 10^{-6}$	
MCPP	0,07	35 000		$2,0 \times 10^{-6}$	
Metalaxyl	0,23	210 000		$1,1 \times 10^{-6}$	
Metazachlore	0,19	126 000		$1,5 \times 10^{-6}$	
Metolachlor	0,41	525 000		$7,8 \times 10^{-7}$	
Metribuzine	0,07	45 500		$1,5 \times 10^{-6}$	
Pendimethaline	18,35	437 500		$4,2 \times 10^{-5}$	
Phenmediphame	0,36	105 000		$3,4 \times 10^{-6}$	
Prochloraze	0,1	31 500	$4,3 \times 10^{-8}$	$3,2 \times 10^{-6}$	$4,3 \times 10^{-9}$
Prometryne	0,14	14 000		$1,0 \times 10^{-5}$	
Propiconazole	0,13	140 000		$9,3 \times 10^{-7}$	
Propyzamide	0,65	297 500		$2,2 \times 10^{-6}$	
Pyrimicarbe	0,09	70 000		$1,3 \times 10^{-6}$	
Terbutryne	0,06	3 500		$1,7 \times 10^{-5}$	
Tetraconazole	0,16	52 500		$3,0 \times 10^{-6}$	

ERUi: Excès de risque unitaire par inhalation (effets sans seuil)

CAA: Concentration Admissible dans l'Air (effets à seuil)

(Rd): Quotien de Danger

(ERI): Excès de Risque Individuel



## IV – COMPARAISON AVEC LES PERIODES D'UTILISATION

Pour évaluer une possible corrélation entre les molécules détectées et leurs périodes d'utilisation de mars 2003 à mars 2005, nous nous limitons à 21 molécules principalement retrouvées au cours de ces deux années d'étude ainsi que le glyphosate.

Les figures IV-1a à IV-10b (pages 100 à 119) représentent pour les 10 molécules ayant une fréquence de détection importante, les teneurs hebdomadaires de la phase particulaire et de la phase gazeuse de la période étudiée et signale la période d'utilisation du produit phytosanitaire. Les figures IV-11a à IV-14b (pages 120 à 127) représentent pour les 4 molécules n'ayant pas d'autorisation de mise sur le marché, les teneurs hebdomadaires de la phase particulaire et de la phase gazeuse de la période étudiée et signale la période d'utilisation du produit phytosanitaire.

### IV-1 Molécules ayant une fréquence de détection importante

#### ***Le chlorothalonil*** (figures IV-1a et 1b, pages 100-101)

Fongicide de diverses cultures de la famille des organochlorés.

Pouvant être utilisé toute l'année, le chlorothalonil est présent majoritairement en phase gazeuse. Il est retrouvé essentiellement de mi-mai à mi-septembre sur les trois sites mais surtout à Courcelles les Lens. La seconde année, on note une augmentation importante des teneurs annuelles. Ce composé est celui qui possède la teneur maximale la plus importante de l'étude de 30,51 ng/m<sup>3</sup> observée en juillet 2004 à Courcelles les Lens.

#### ***La diphénylamine*** (figures IV-2a et 2b, pages 102-103)

Fongicide du pommier de la famille des divers.

La diphénylamine est présente tout au long de l'année, essentiellement en phase gazeuse sur les trois sites alors que sa période d'utilisation n'est que d'août à novembre. Cette molécule est retrouvée majoritairement sur le site de Lille avec une teneur maximale de 1,28 ng/m<sup>3</sup> relevée en décembre 2003. Et, la seconde année on note une diminution des teneurs sur les trois sites. Cette molécule n'est pas retrouvée sur les sites proches des activités agricoles mais plutôt sur le site urbain de Lille. Mais la diphénylamine et ses dérivés sont notamment utilisés comme stabilisant pour les explosifs et comme anti-oxydant dans l'industrie du caoutchouc et des élastomères (III-5-6, page 78).

#### ***L'endosulfan*** (figures IV-3a et 3b, pages 104-105)

Insecticide de diverses cultures de la famille des organochlorés.

Pouvant être utilisé toute l'année, l'endosulfan est présent majoritairement en phase gazeuse de fin mars à mi-octobre, avec des teneurs plus élevées de mai à juin. Ce composé est retrouvé sur les trois sites, surtout celui de Caudry. La seconde année, les teneurs annuelles ont doublé en moyenne sur les trois sites et sur le site de Caudry, elle atteint la valeur de 1,069 ng/m<sup>3</sup>.

#### ***L'éthiofencarbe*** (figures IV-4a et 4b, pages 106-107)

Insecticide de la famille des carbamates.

L'éthiofencarbe est présent la première année de mars à fin mai, on constate une légère avance par rapport à sa période habituelle d'utilisation (avril à août) ceci est certainement due à la précocité de la végétation durant l'année 2003. La seconde année, celui-ci est présent d'avril à mi-juin puis de mi-août à fin septembre. Ces périodes correspondent bien à la période d'utilisation.

Ce composé est retrouvé sur les deux phases et sur les trois sites. Une teneur maximale de 0,82 ng/m<sup>3</sup> mesurée en avril 2004 sur le site de Courcelles les Lens.

***La fenpropidine*** (figures IV-5a et 5b, pages 108-109)

Fongicide de la famille des morpholines.

La fenpropidine est présente principalement en phase particulaire de mi-avril à début octobre, ce qui correspond à sa période d'utilisation. Cette molécule est majoritairement retrouvée sur les sites péri-urbains de Caudry et de Courcelles les Lens. La teneur maximale retrouvée sur ce dernier site est de 5,11 ng/m<sup>3</sup> (mi-août 2004). Les teneurs annuelles ont elle légèrement augmentées sur le site de Lille et de Courcelles les Lens et diminuées sur le site de Caudry la seconde année.

***Le fenpropimorphe*** (figures IV-6a et 6b, pages 110-111)

Fongicide du blé, de l'orge, de la betterave et du tournesol de la famille des morpholines.

Utilisé au mois d'avril, le fenpropimorphe est quantifié majoritairement au printemps, surtout sur les sites de Courcelles les Lens et Caudry. Ce composé est détecté principalement en phase particulaire. La seconde année, on observe une forte augmentation de la teneur annuelle sur le site de Courcelles les Lens. La teneur maximale a été observée à Courcelles les Lens (9,52 ng/m<sup>3</sup> -début juillet 2004).

***L'isoproturon*** (figures IV-7a et 7b, pages 112-113)

Herbicide du blé et de l'orge de la famille des urées.

L'isoproturon est présent uniquement en phase particulaire de mars à avril puis d'octobre à novembre sur les trois sites. Les teneurs observées durant ces deux périodes sont sensiblement égales et sont comprises entre 0,1 et 0,4 ng/m<sup>3</sup>. Durant les deux années, les teneurs annuelles sur les trois sites sont sensiblement égales, mais la seconde année les teneurs annuelles sont moins importantes. Ces périodes observées sont en léger décalage avec ses périodes d'utilisation (février, mars et novembre, décembre).

***La pendiméthaline*** (figures IV-8a et 8b, pages 114-115)

Herbicide de diverses cultures de la famille des anilides.

La pendiméthaline est utilisée toute l'année, excepté de début août à mi-octobre. Elle est présente au printemps, de mi-mars à mi-juin, et en quantités et fréquences moindres de juillet à décembre. Cette molécule est plutôt retrouvée en phase gazeuse, à de fortes teneurs, sur les sites proches des activités agricoles, surtout le site de Caudry, avec une teneur maximale de 18,35 ng/m<sup>3</sup> mesurée en avril 2004. La seconde année, on note une diminution importante des teneurs sur les trois sites mais surtout sur le site de Caudry.

***Le propyzamide*** (figures IV-9a et 9b, pages 116-117)

Herbicide de diverses cultures de la famille des amides.

Le propyzamide est présent uniquement en phase gazeuse, à des teneurs le plus souvent comprises entre 0,1 et 0,3 ng/m<sup>3</sup>, de fin mars à mi-juillet alors que sa période d'utilisation est plus large de janvier à juillet et d'octobre à décembre. Le site de Courcelles les Lens est durant les deux années le site ayant la teneur annuelle la plus importante. Sur le site de Caudry, la teneur annuelle à diminuer de moitié la seconde année. Le propyzamide n'est par contre jamais retrouvé durant les mois d'octobre à décembre.

***Le prosulfocarbe*** (figures IV-10a et 10b, pages 118-119)

Herbicide de la famille des carbamates.

Le prosulfocarbe est présent essentiellement en phase gazeuse de fin mars à début août puis d'octobre à fin novembre. Ses périodes d'utilisation sont de février à mars et d'octobre à décembre. Les teneurs observées durant la période automnale sont en quantités moindres par rapport à celles observées durant la période de mars à août.

Cette molécule est quantitativement importante la première année puisqu'elle présente des teneurs annuelles sur les trois sites supérieures à  $0,7 \text{ ng/m}^3$  et une teneur maximale de  $28,50 \text{ ng/m}^3$  (Caudry- mai 2003). Par contre la seconde année, on observe une nette diminution des teneurs annuelles sur les trois sites comprises entre  $0,065$  et  $0,321 \text{ ng/m}^3$ . La diminution la plus importante est obtenue sur le site de Lille.

#### **IV-2 Molécules sans autorisation de mise sur le marché**

##### ***L'atrazine*** (figures IV-11a et 11b, pages 120-121)

Herbicide du maïs de la famille des triazines.

L'atrazine est présente au printemps 2003, de fin avril à mi-juin, principalement en phase gazeuse avec des teneurs n'excédant pas  $0,4 \text{ ng/m}^3$  pour les sites de Lille et de Courcelles les Lens et  $1 \text{ ng/m}^3$  pour le site de Caudry. D'avril 2004 à mars 2005, cette molécule n'a été observée qu'une fois à une teneur égale à notre limite de quantification. On constate donc une diminution des teneurs en atrazine suite à son interdiction fin septembre 2003.

##### ***L'heptachlore*** (figures IV-12a et 12b, pages 122-123)

Fongicide de la famille des organochlorés.

L'heptachlore est présent plutôt en phase gazeuse. Ne devant plus être utilisé, il est cependant retrouvé ponctuellement, de fin mars à mai et en décembre et janvier uniquement la première année. C'est sur le site de Caudry qu'il était majoritaire la première année et c'est sur le site de Lille la seconde année. Sur les deux sites péri urbains, les teneurs annuelles ont tendance à diminuer la seconde année.

##### ***Le lindane*** (figures IV-13a et 13b, pages 124-125)

Insecticide de la famille des organochlorés.

Bien qu'interdit depuis 1998, le lindane est présent quasiment tout au long de la première année sur les trois sites majoritairement en phase gazeuse. Puis la seconde année, il est détecté surtout d'avril à juillet puis ponctuellement le reste de l'année. De plus, on note une diminution sensible des teneurs annuelles. Le site de Courcelles les Lens possède les teneurs annuelles en lindane les plus importantes ( $0,202 \text{ ng/m}^3$ , la première année et  $0,062 \text{ ng/m}^3$  la seconde année)

La persistance du lindane dans l'environnement est longue ce qui explique qu'il soit encore fréquemment détecté. Les températures plus élevées en 2003 pourraient avoir provoqué une évaporation plus importante et expliquer sa présence plus marquée dans l'atmosphère par rapport à l'année suivante.

##### ***Le monuron*** (figures IV-14a et 14b, pages 126-127)

Herbicide de la famille des urées.

Ne pouvant plus être utilisé, le monuron est malgré tout présent ponctuellement d'avril à novembre la première année sur les sites de Lille et de Caudry. La teneur maximale sur ce dernier site est de  $0,55 \text{ ng/m}^3$  (mi septembre 2003). Ce composé est retrouvé dans les deux phases mais surtout en phase gazeuse. Par contre, la seconde année, ce composé n'est pas détecté ceci confirme donc le fait qu'il n'est plus utilisé.

#### **IV-3 Autres molécules**

##### ***L'alachlore***

Herbicide du maïs et du soja de la famille des anilides.

L'alachlore est présent uniquement en phase gazeuse de fin avril à mi-juin, ce qui correspond à sa période d'utilisation (avril et mai). Les teneurs observées sont généralement comprises entre

0,1 et 0,5 ng/m<sup>3</sup>. Ce composé est majoritaire quantitativement sur le site de Caudry avec une teneur maximale de 1,15 ng/m<sup>3</sup> relevée début mai 2003. Par contre, la seconde année, les teneurs annuelles et maximales (0,06 ng/m<sup>3</sup> – juin 2004) diminuent sensiblement sur le site de Caudry.

### ***Le cyprodinil***

Fongicide du blé, de l'orge et du pommier de la famille des divers.

Pouvant être utilisé toute l'année, le cyprodinil est présent essentiellement en phase particulière, au printemps de fin mars à mi-juin. Le cyprodinil est présent sur les trois sites la première année notamment sur le site de Courcelles les Lens (teneur annuelle : 0,093 ng/m<sup>3</sup>). La seconde année, il n'est plus présent sur le site de Lille et sur les deux autres sites, on note donc une diminution des teneurs annuelles.

### ***Le dimethenamid***

Herbicide du maïs et du gazon de la famille des amides.

Le dimethenamid est présent ponctuellement de fin avril à juillet plutôt en phase gazeuse mais il a été quantifié quelques fois en phase particulière. La première année, il a été détecté majoritairement sur le site de Caudry. Puis la seconde année, il a été observé uniquement quelques rares fois sur le site de Lille. Le dimethenamid est utilisé au printemps (mars à mai) puis après la période estivale (septembre et octobre). Aucun prélèvement n'a révélé la présence de dimethenamid durant les mois de septembre ou octobre.

### ***Le diuron***

Herbicide de diverses cultures de la famille des urées.

Le diuron est présent uniquement en phase particulière de mi-avril à fin juillet essentiellement sur le site de Courcelles les Lens, avec une teneur maximale de 0,31 ng/m<sup>3</sup> (avril 2003). La seconde année, les teneurs annuelles sur les sites de Lille et de Caudry varient peu, tandis qu'on note une diminution d'un facteur 3 de la teneur annuelle sur le site de Courcelles les Lens.

Son utilisation a lieu durant les périodes printanière (mars à mai) et automnale (septembre et octobre). Le diuron n'est pas détecté durant la seconde période d'utilisation.

### ***L'epoxiconazole***

Fongicide de diverses cultures de la famille des azoles.

Utilisé de avril à septembre, l'epoxiconazole est présent uniquement en phase particulière d'avril à juin sur les deux sites péri urbains la première année. Il est observé sur le site de Lille uniquement la seconde année. Les teneurs annuelles ont peu varié entre les deux années et la teneur maximale observée est de 0,11 ng/m<sup>3</sup> sur le site de Caudry en mai 2003.

### ***Le glyphosate***

Herbicide.

Utilisé toute l'année excepté en janvier, le glyphosate a été retrouvé ponctuellement durant la période estivale uniquement dans la phase particulière à des teneurs proches de la limite de quantification.

### ***Le krésoxim-méthyl***

Fongicide de la vigne et des arbres de la famille des strobilurines.

Utilisé de mi-février à fin octobre, le krésoxim-méthyl n'a été retrouvé que de mai à juin la première année et de décembre à février la seconde année, principalement en phase particulière. La teneur maximale de 0,39 ng/m<sup>3</sup> a été observée sur le site de Caudry (mai 2003).

***Le métolachlor***

Herbicide du maïs, du soja et du tournesol de la famille des anilides.

Le métolachlor est présent essentiellement en phase gazeuse sur les trois sites avec des teneurs comprises entre 0,05 ng/m<sup>3</sup> et 0,4 ng/m<sup>3</sup>. Les teneurs annuelles ont tendance à diminuer sur les deux sites peri-urbain et à augmenter sur le site de Lille. On observe un léger décalage entre la période d'utilisation (avril et mai) et la période de détection.

Les périodes d'utilisation en zone agricole et non agricole sont présentées dans le tableau III-18 page 97.

**Tableau III-18** : Calendrier des usages cumulés zone agricole-zone non agricole (Mise à jour 11 mai 2004)

Source : SRPV

Molécules	Actions	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
Alachlore	H												
Atrazine	H												
Chlorothalonil	F												
Cyprodinil	F												
Dimethenamid	H												
Diphénylamine	F												
Diuron	H												
Endosulfan	I												
Epoxiconazole	F												
Ethiofencarbe	I												
Fenpropidine	F												
Fenpropimorphe	F												
Glyphosate	H												
Heptachlore	F												
Isoproturon	H												
Krésoxim-méthyl	F												
Lindane	I												
Métolachlor	H												
Monuron	H												
Pendiméthaline	H												
Propyzamide	H												
Prosulfocarbe	H												

H : Herbicide; F : Fongicide; I : Insecticide



Molécules sans Autorisation de Mise sur le Marché (AMM)



Période d'usage cumulés zone agricole et non agricole

## V- BILAN DES TRAVAUX DU LCSQA

*(Pesticides dans l'air ambiant, Marlière, 2003 et 2004)*

Le Laboratoire de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'Ecole des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du ministère chargé de l'Environnement, sous la coordination technique de l'ADEME et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air. Ces travaux en matière de pollution atmosphérique sont réalisés dans le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France.

Les AASQA et le LCSQA ont pu échangé leurs expériences en matière de prélèvement des pesticides dans l'air par l'intermédiaire d'un groupe de travail national créé en 2002 et coordonné par l'ADEME. Ainsi, depuis le début de l'étude PHYTOAIR, on a pu tirer de nombreux enseignements de l'évolution des connaissances dans ce domaine.

- **Equivalence des préleveurs**

Les travaux menés en 2003 et 2004 ont confirmés l'équivalence des préleveurs Digitel et Partisol. Il semble que les préleveurs conduisent à des taux de récupération globaux comparables pour une majorité de composés lors de mesures effectuées aux pas de temps et débits retenus. Cette conclusion ne s'applique pas aux composés les plus volatils (lindane), ainsi qu'au diazinon, au fenpropimorphe, et au chlorothalonil pour lesquels le Digitel présente de meilleurs taux de rendement. Les essais menés sur les préleveurs « Digitel » et « Partisol » ont montrés que la mousse se révèle tout autant inadaptée pour le piégeage de certains composés particulièrement volatils (lindane, chlorpyrifos-éthyl, le carbaryl, l'endosulfan, l'alachlore).

- **Conditionnement des échantillons**

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 pallier de 500°C. 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 mousses peuvent être conditionnées par ASE (Accelerated Solvant Extraction). Elles sont ensuite enveloppées dans du papier aluminium calciné et conservées au dessiccateur.

- **Transport des échantillons**

Le transport froid (<4°C) est impératif si des composés volatils sont à rechercher dans les échantillons.

- **Conservation des échantillons**

Après conditionnement, il est admis que la durée de conservation des mousses conditionnées est de 30 jours maximum.

Après prélèvement, on constate un intérêt certain à conserver les échantillons au froid et pour une durée aussi brève que possible (24h maximum), si l'on souhaite éviter des pertes d'information, notamment en ce qui concerne les substances les plus volatiles (lindane par exemple). Au delà de 24 h, il est conseillé de conserver les échantillons au congélateur.

Après extraction, les substances ne subissent pas de dégradation lorsqu'elles sont conservées à -20°C dans le Dichlorométhane même pour plusieurs mois.

- **Extraction et concentration**

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.

Les résultats sont acceptables pour une grande majorité de substances et l'équivalence ASE/soxhlet peut être admise en terme d'efficacité.

- **Migration des molécules**

Au cours du prélèvement, le lindane migre rapidement sur la mousse, et son taux de récupération tend à diminuer avec la durée de balayage. Le chlorpyrifos éthyl, le carbaryl, l'endosulfan et l'alachlore migrent sur la mousse mais y restent piégés.

- **Recyclage des supports**

Il est recommandé de ne pas recycler les mousses (réutiliser des mousses ayant déjà subi un prélèvement) 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.

- **Limite d'application**

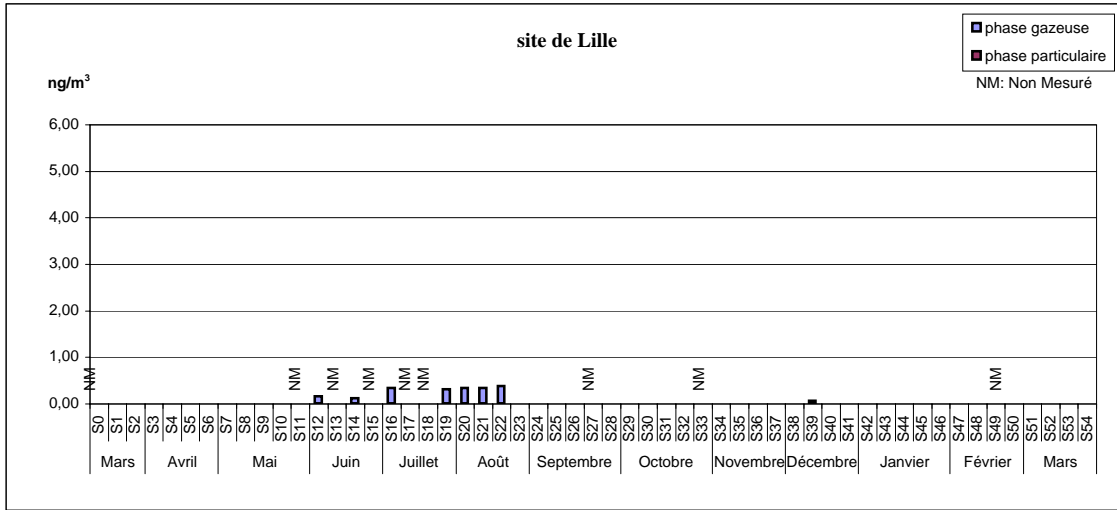
La réalisation d'essais multiples a montré que certains composés identifiés comme volatils, (plus précisément le lindane, le dichlorvos et la trifluraline) étaient mal retenus par la mousse, alors que d'autres composés présentant des caractéristiques de volatilité relativement proches ne sont pas sujets au perçage (chlorpyrifos éthyl, 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 peut en conclure que la méthode est adaptée à des composés peu et non volatils dans une gamme de concentration allant de la limite de détection des substances à une centaine de ng/m<sup>3</sup>. Ceci permet d'envisager l'application de la méthode aux sites de fonds comme aux sites de proximités rurale. Les conditions de prélèvements préconisées se limitent à une durée de prélèvement n'excédant pas 1 semaine pour le Partisol.

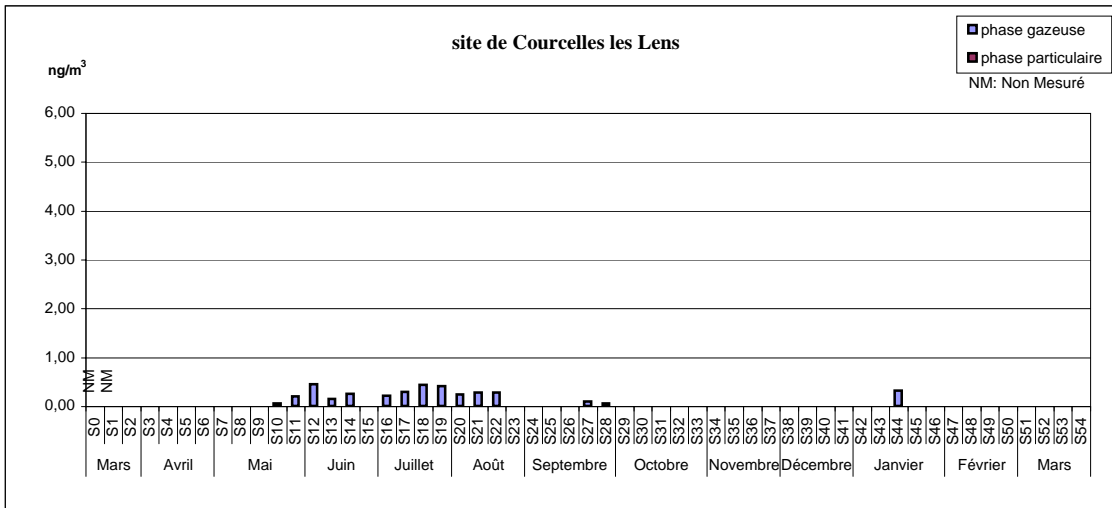
La méthodologie n'est pas adaptée au lindane, au dichlorvos et à la trifluraline. Le partisol est déconseillé pour le chlorothalonil et le diazinon.



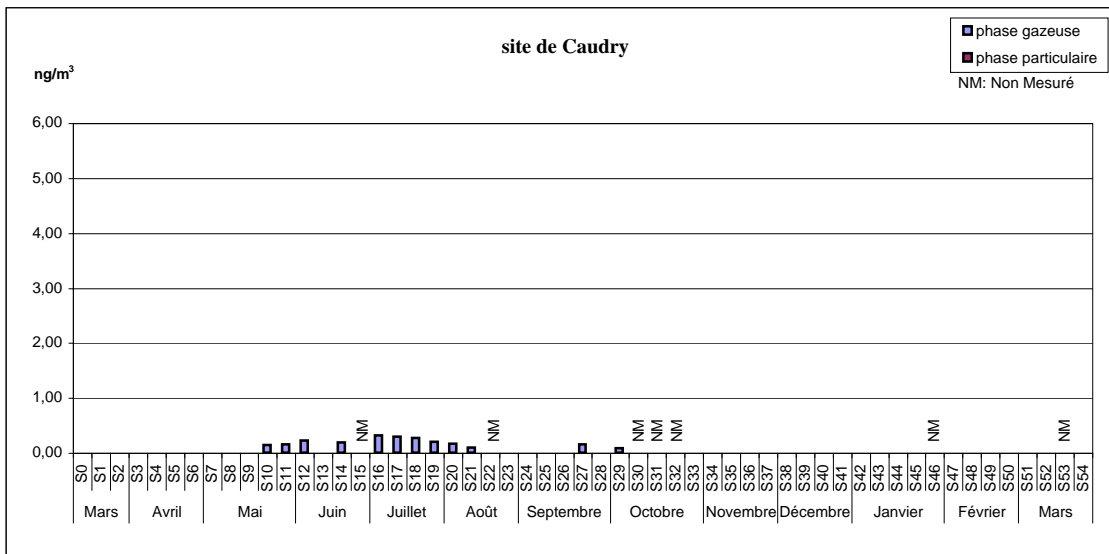
**Figure IV-1a**  
**Teneurs hebdomadaires (phases particulaire et gazeuse) et période d'utilisation**  
**CHLOROTHALONIL**  
 Mars 2003 à mars 2004



USAGES

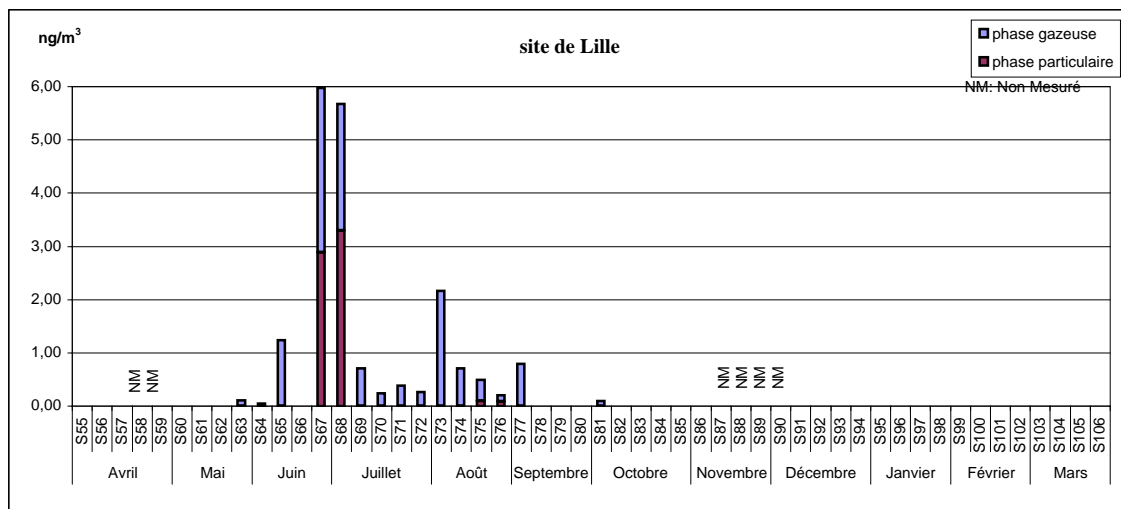


USAGES

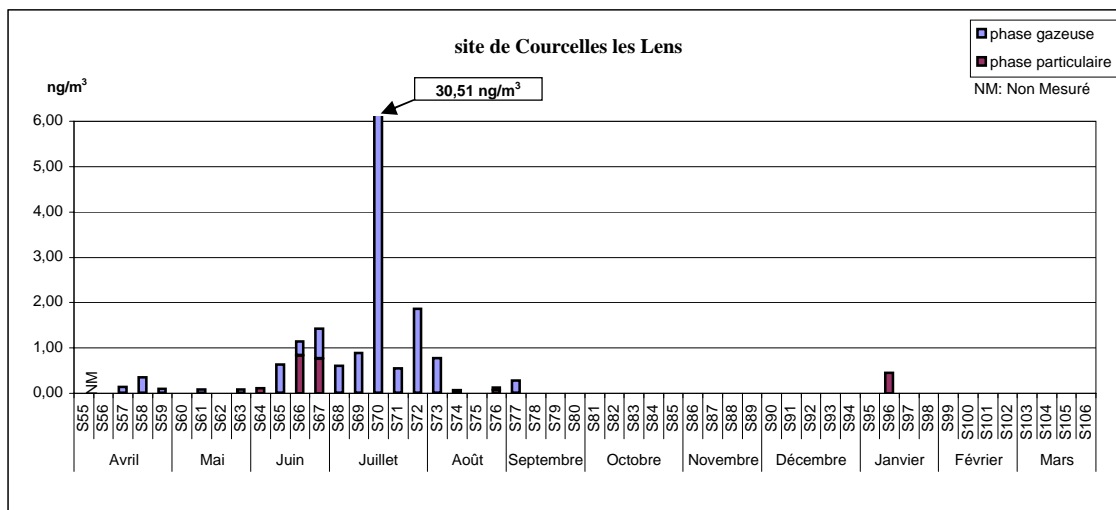


USAGES

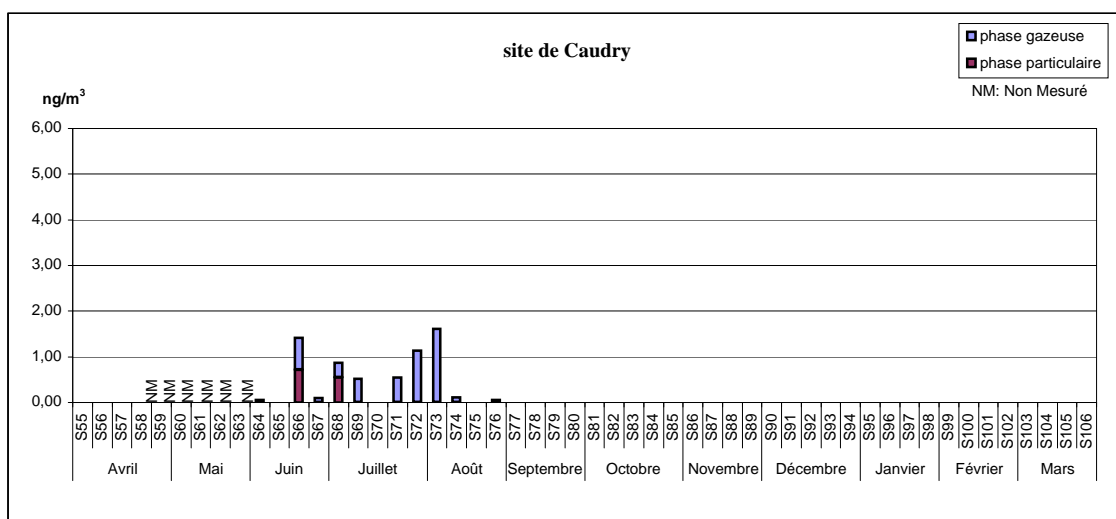
**Figure IV-1b**  
**Teneurs hebdomadaires (phases particulaire et gazeuse) et période d'utilisation**  
**CHLOROTHALONIL**  
 Avril 2004 à mars 2005



USAGES

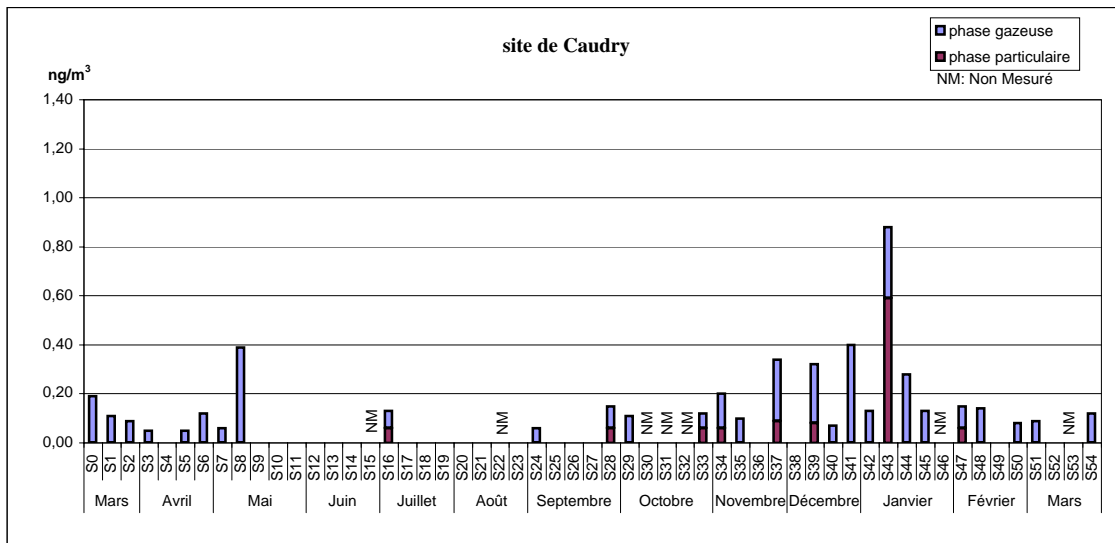
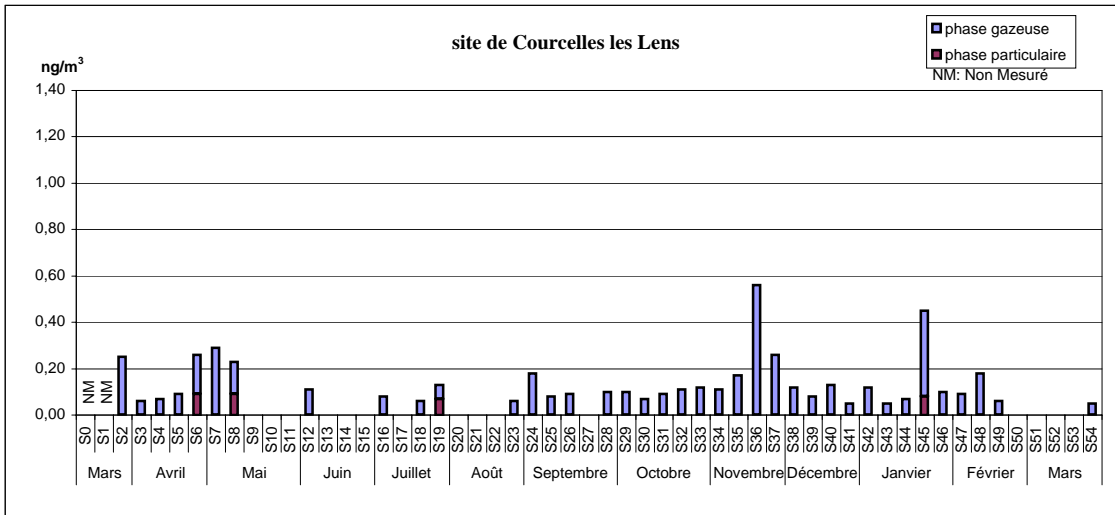
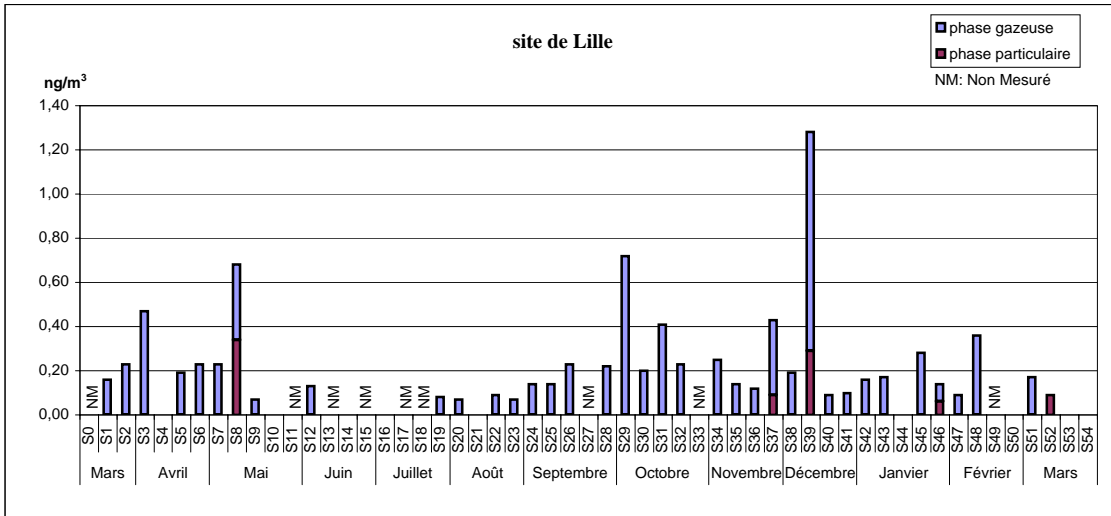


USAGES



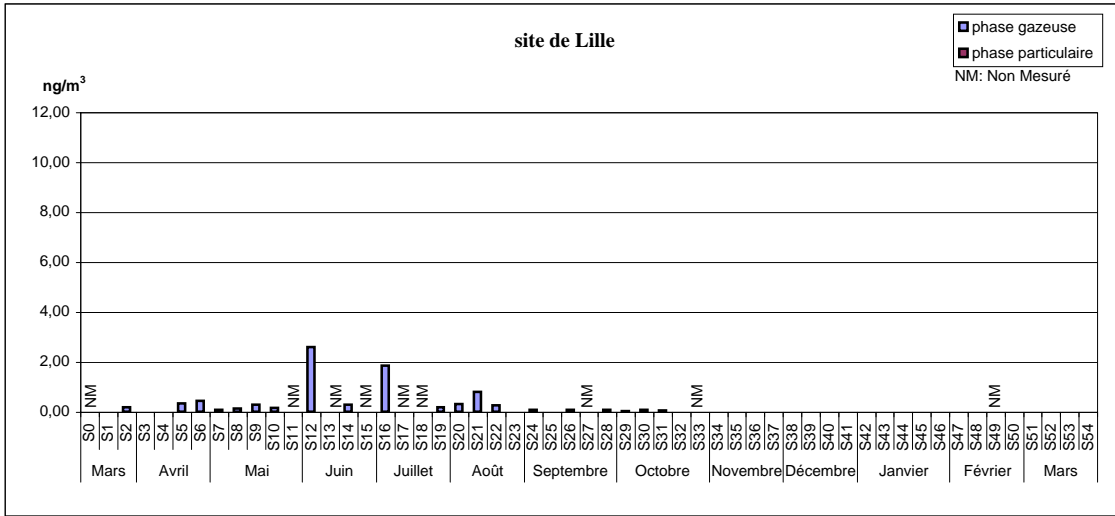
USAGES

**Figure IV-2a**  
**Teneurs hebdomadaires (phases particulaire et gazeuse) et période d'utilisation**  
**DIPHENYLAMINE**  
**Mars 2003 à mars 2004**

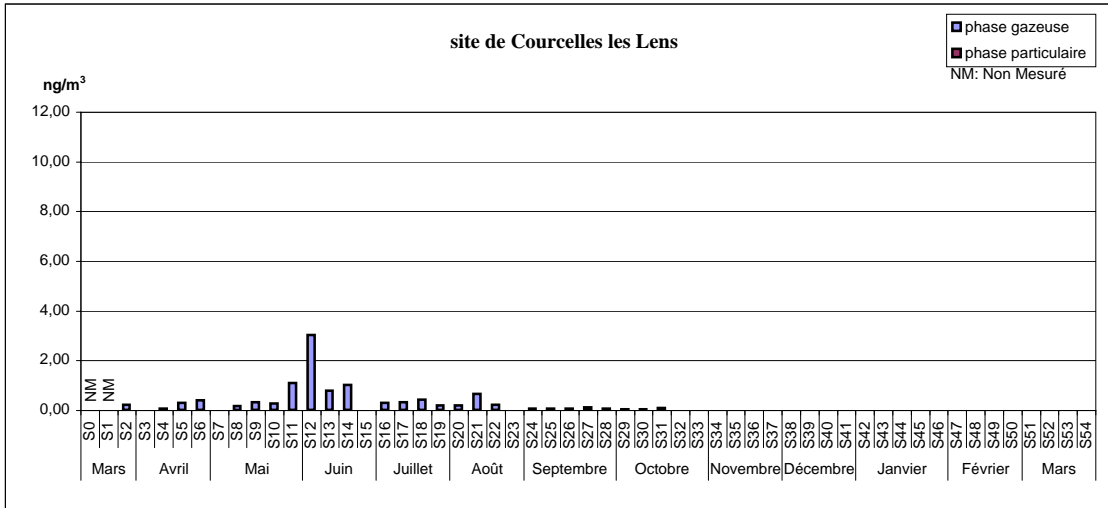




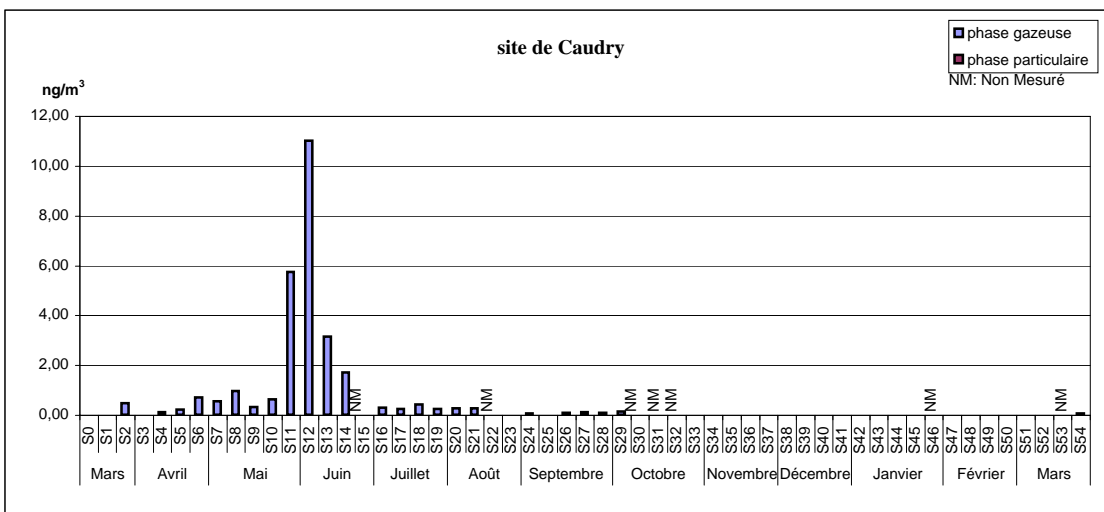
**Figure IV-3a**  
**Teneurs hebdomadaires (phases particulaire et gazeuse) et période d'utilisation**  
**ENDOSULFAN**  
**Mars 2003 à mars 2004**



USAGES

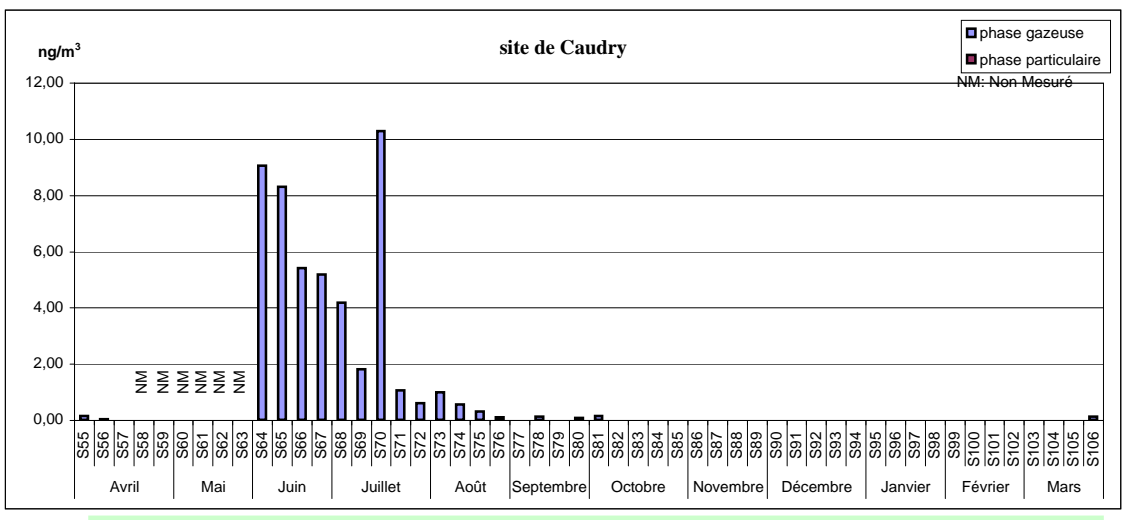
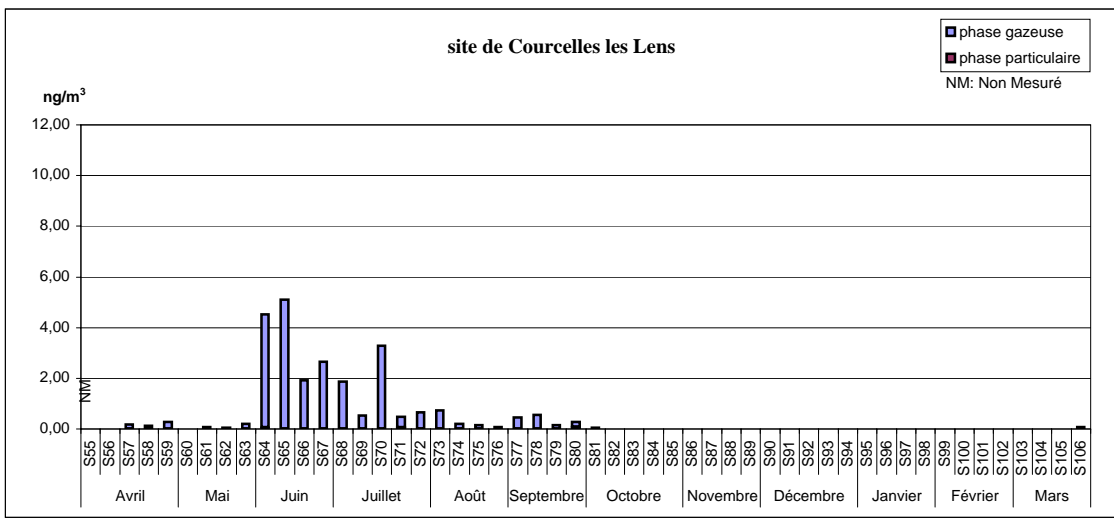
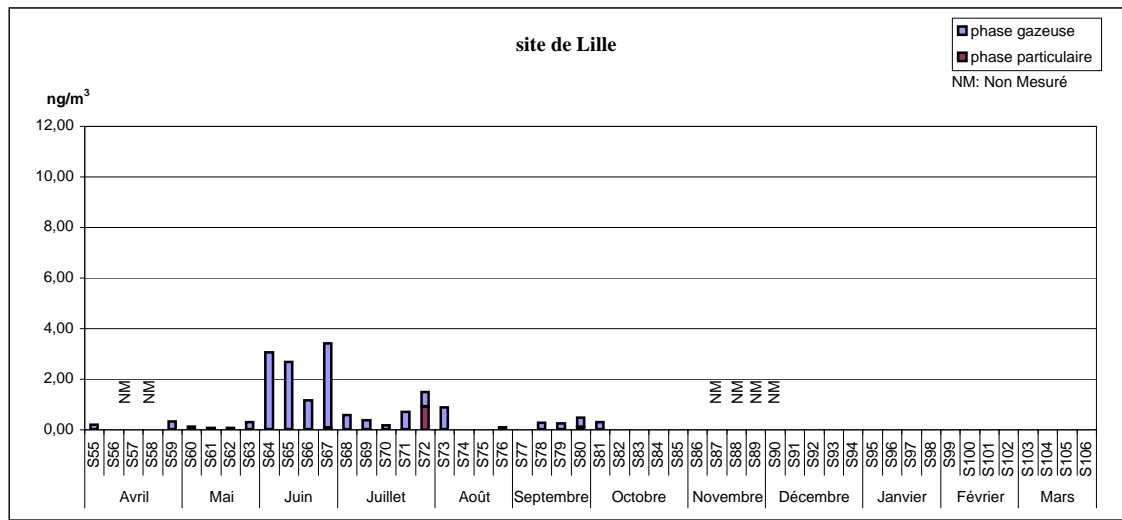


USAGES



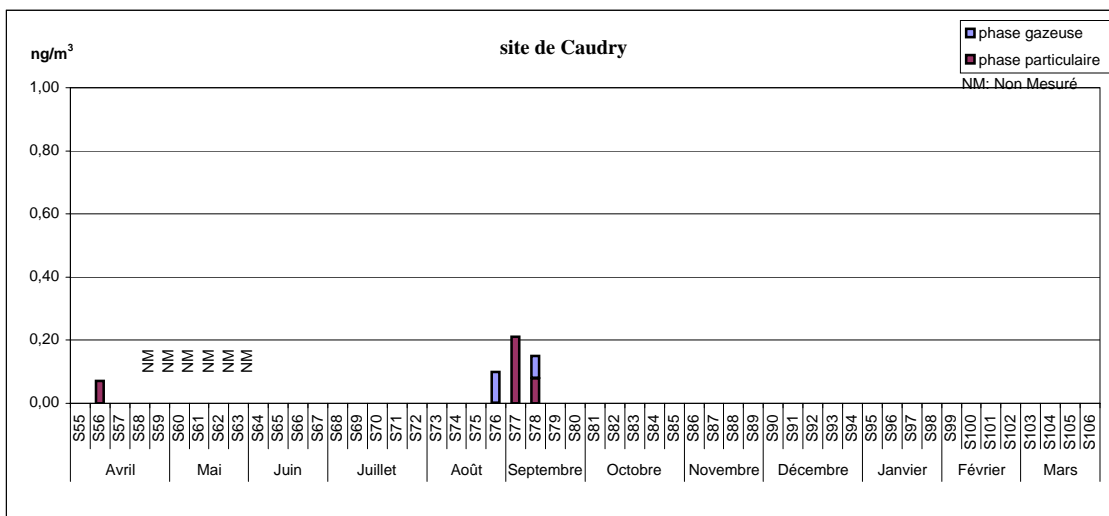
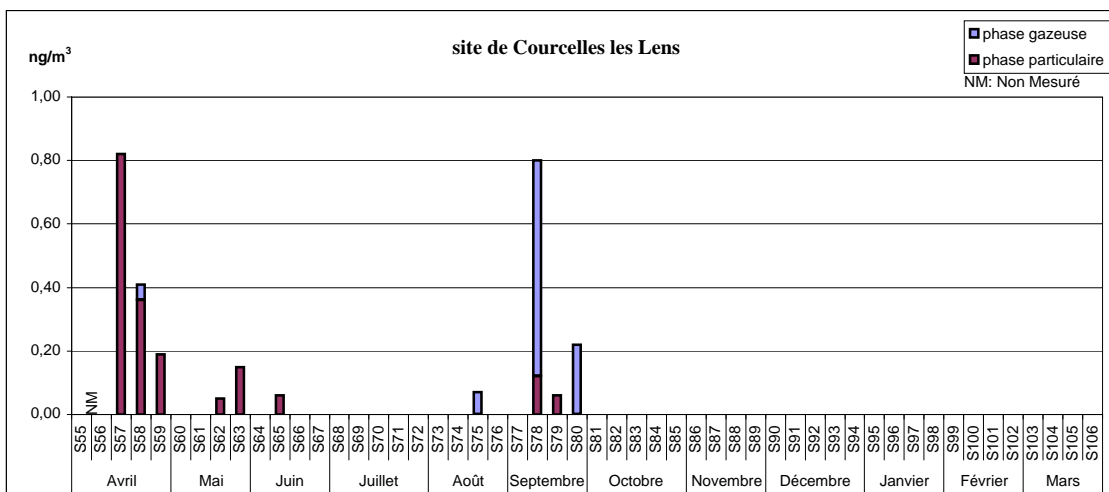
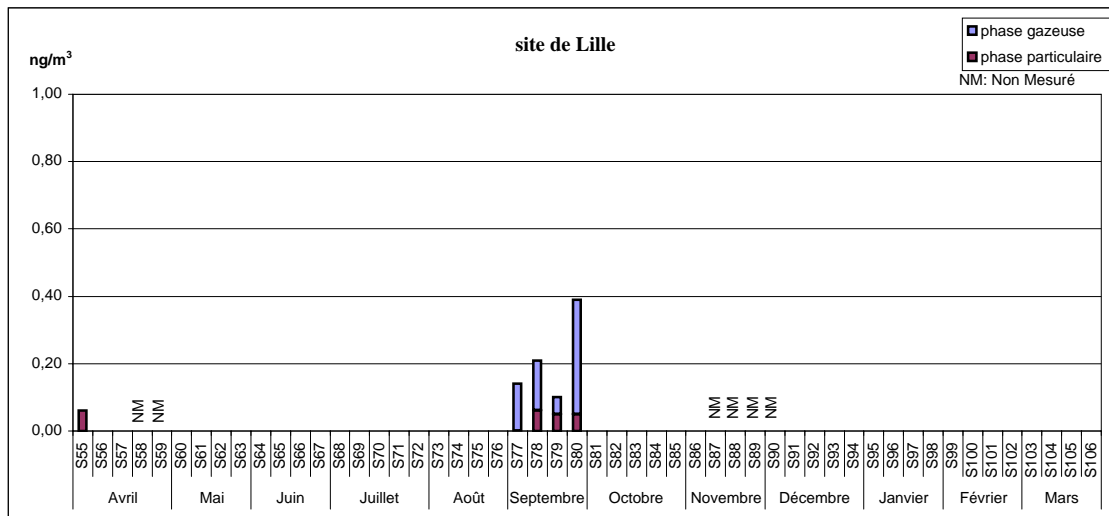
USAGES

**Figure IV-3b**  
**Teneurs hebdomadaires (phases particulaire et gazeuse) et période d'utilisation**  
**ENDOSULFAN**  
**Avril 2004 à mars 2005**



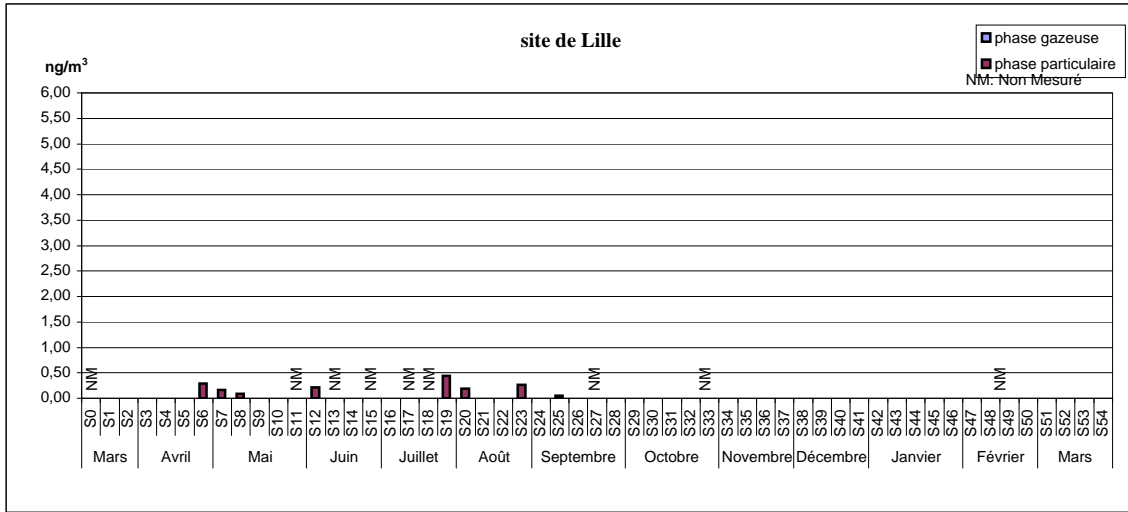


**Figure IV-4b**  
**Teneurs hebdomadaires (phases particulaire et gazeuse) et période d'utilisation**  
**ETHIOFENCARBE**  
 Avril 2004 à mars 2005

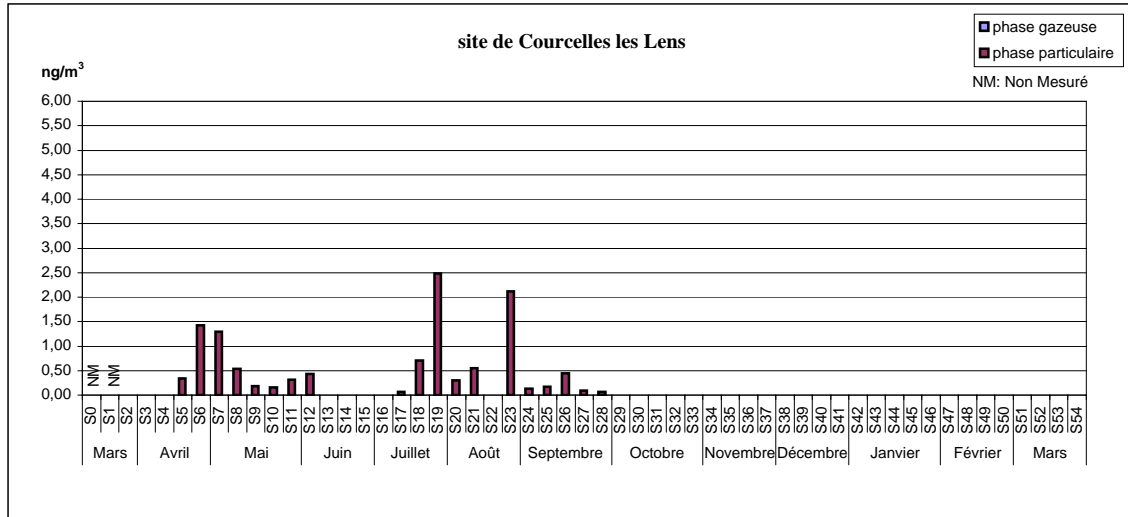




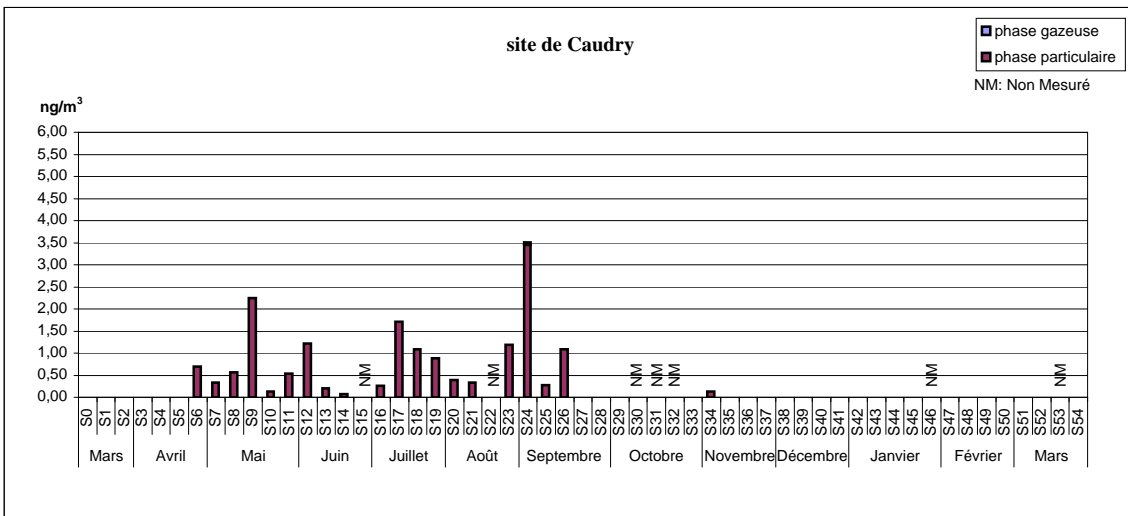
**Figure IV-5a**  
**Teneurs hebdomadaires (phases particulaire et gazeuse) et période d'utilisation**  
**FENPROPIDINE**  
**Mars 2003 à mars 2004**



USAGES



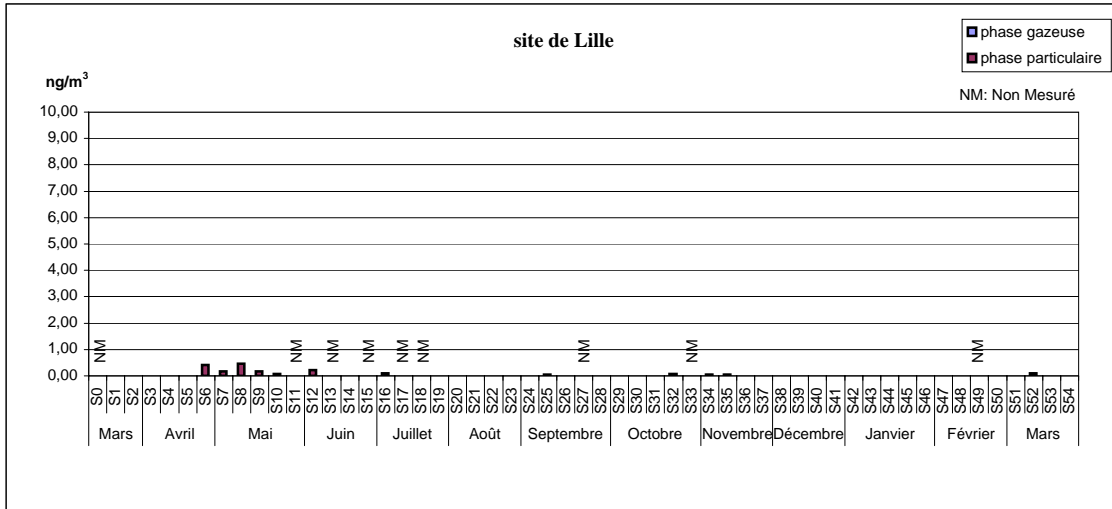
USAGES



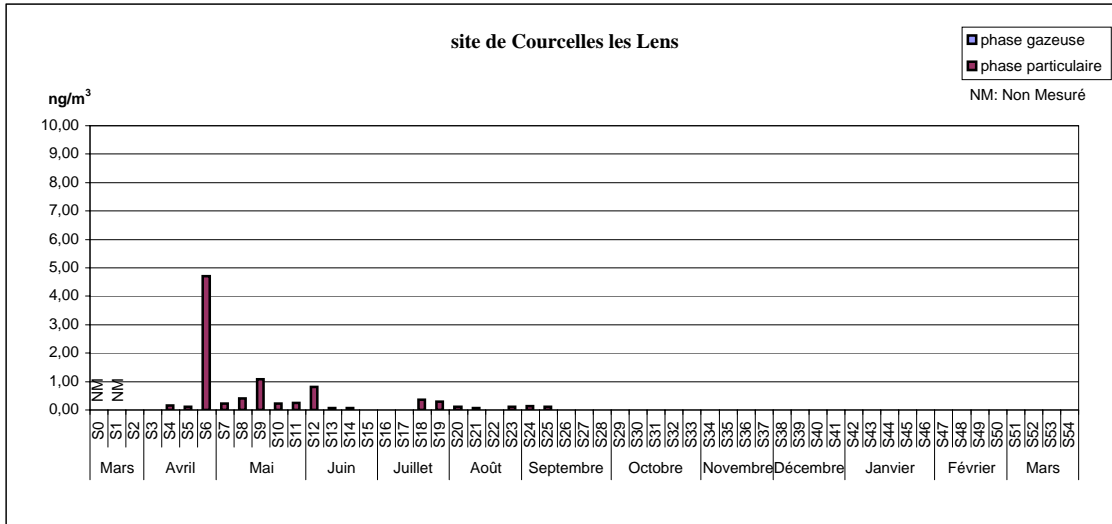
USAGES



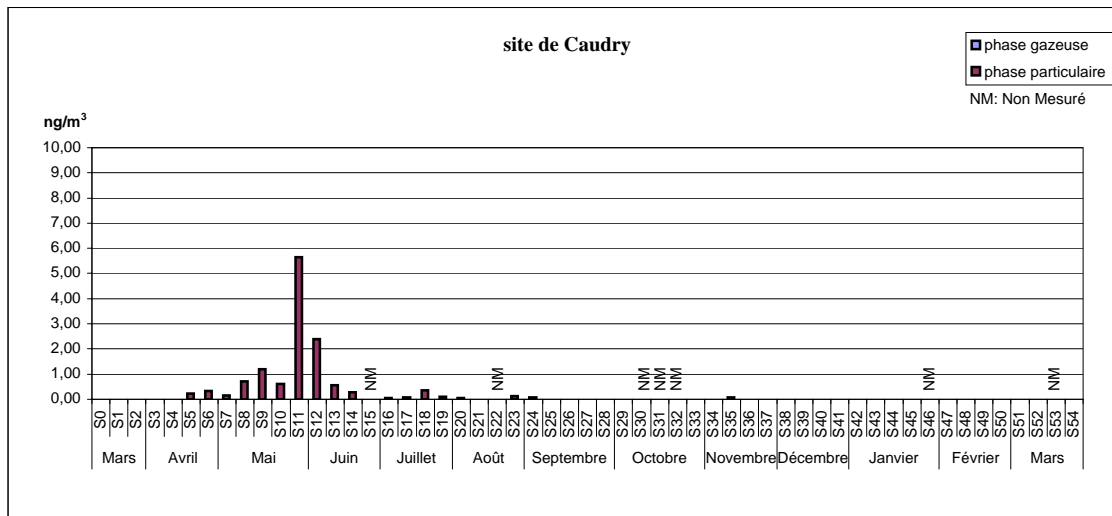
**Figure IV-6a**  
**Teneurs hebdomadaires (phases particulaire et gazeuse) et période d'utilisation**  
**FENPROPIMORPHE**  
**Mars 2003 à mars 2004**



USAGES



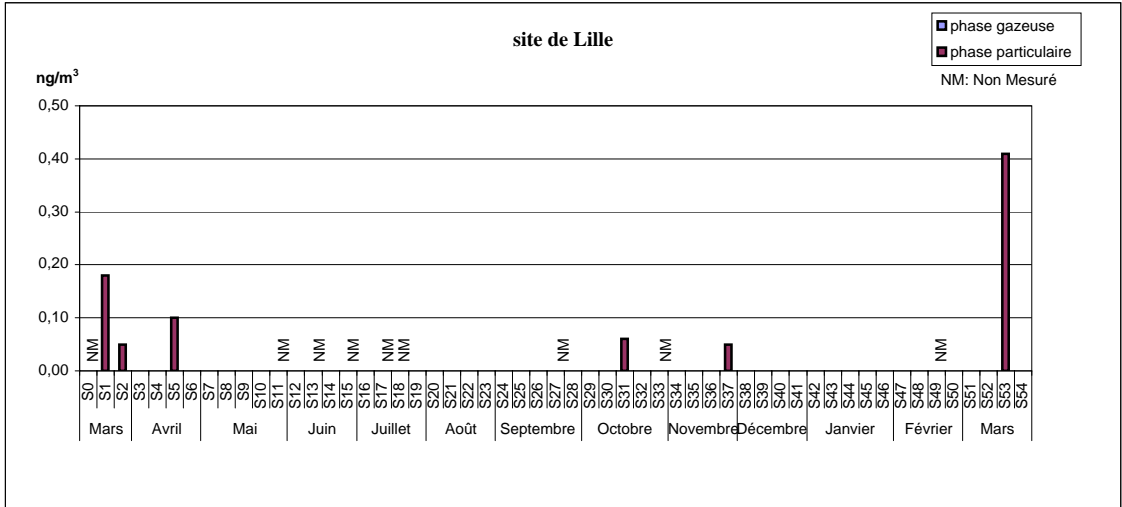
USAGES



USAGES

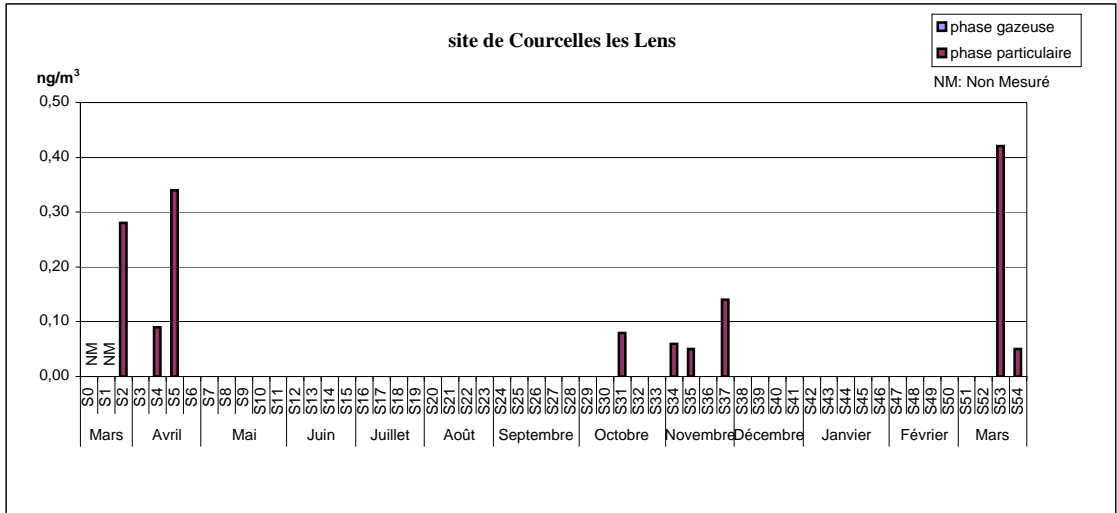


**Figure IV-7a**  
**Teneurs hebdomadaires (phases particulaire et gazeuse) et période d'utilisation**  
**ISOPROTURON**  
**Mars 2003 à mars 2004**



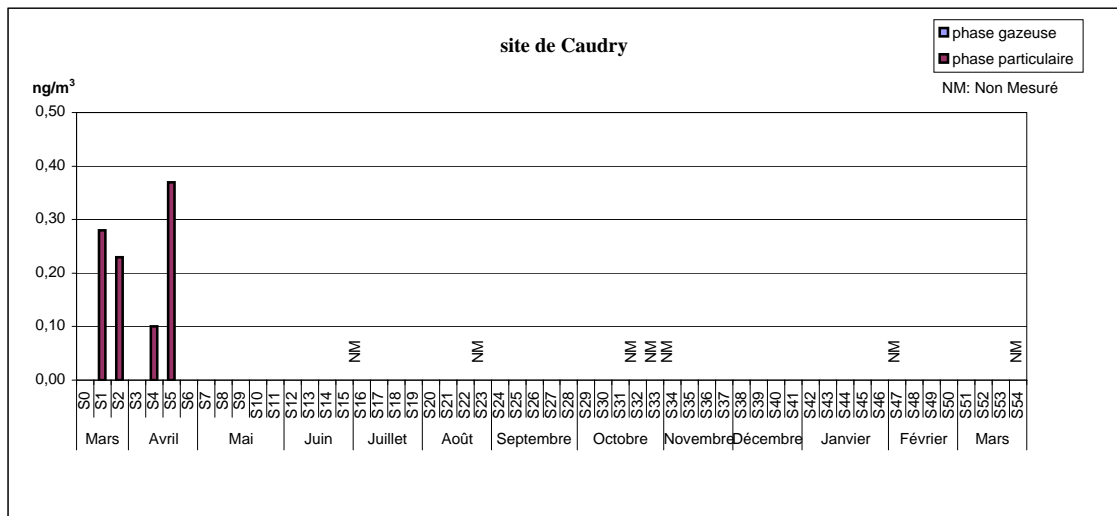
USAGES

USAGES



USAGES

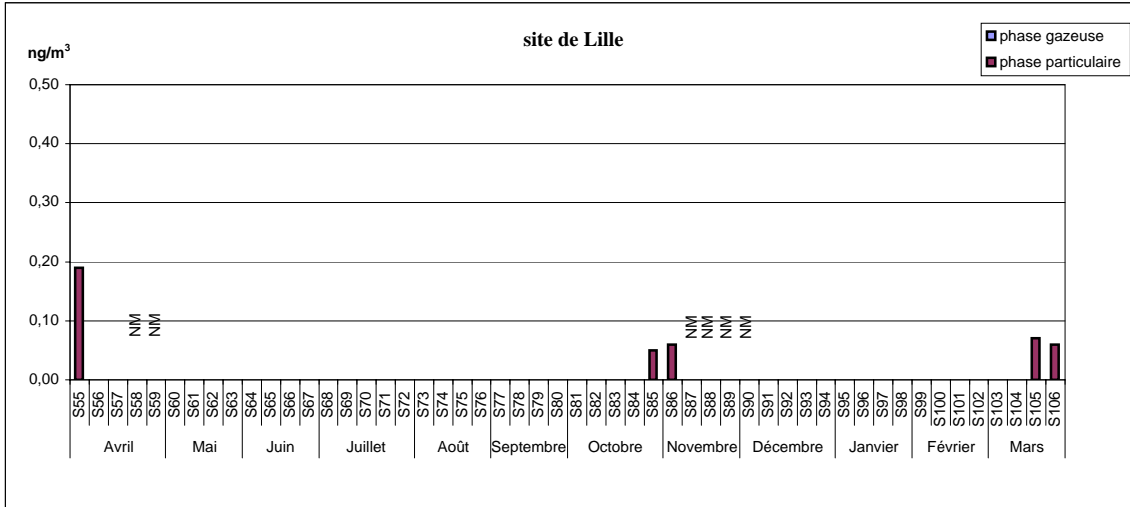
USAGES



USAGES

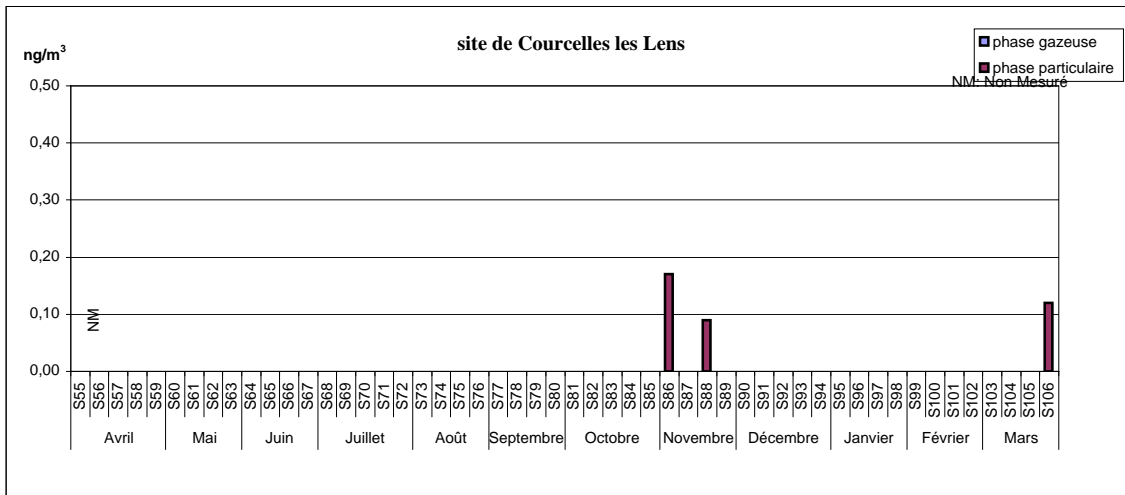
USAGES

**Figure IV-7b**  
**Teneurs hebdomadaires (phases particulaire et gazeuse) et période d'utilisation**  
**ISOPROTURON**  
 Avril 2004 à mars 2005



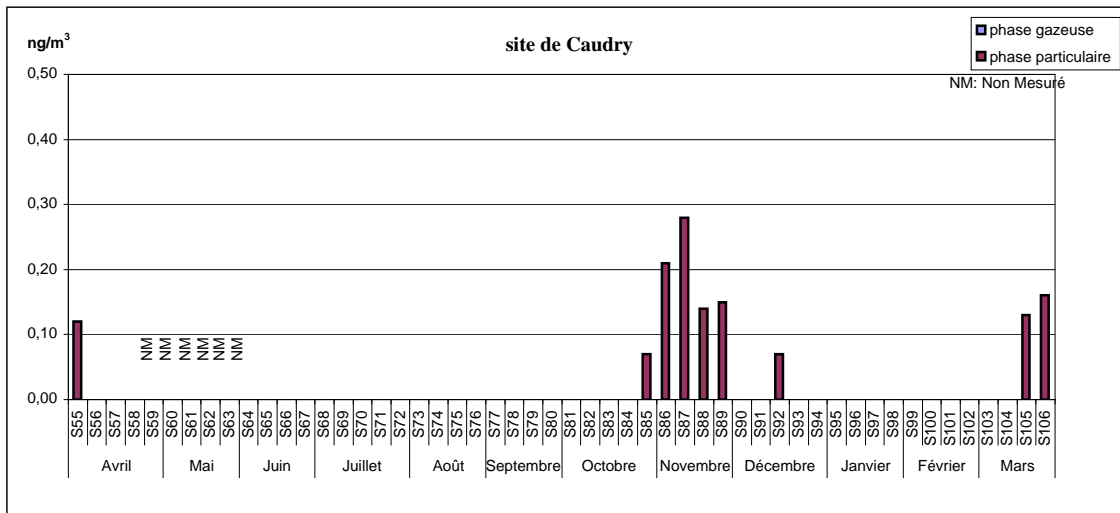
USAGES

USAGES



USAGES

USAGES

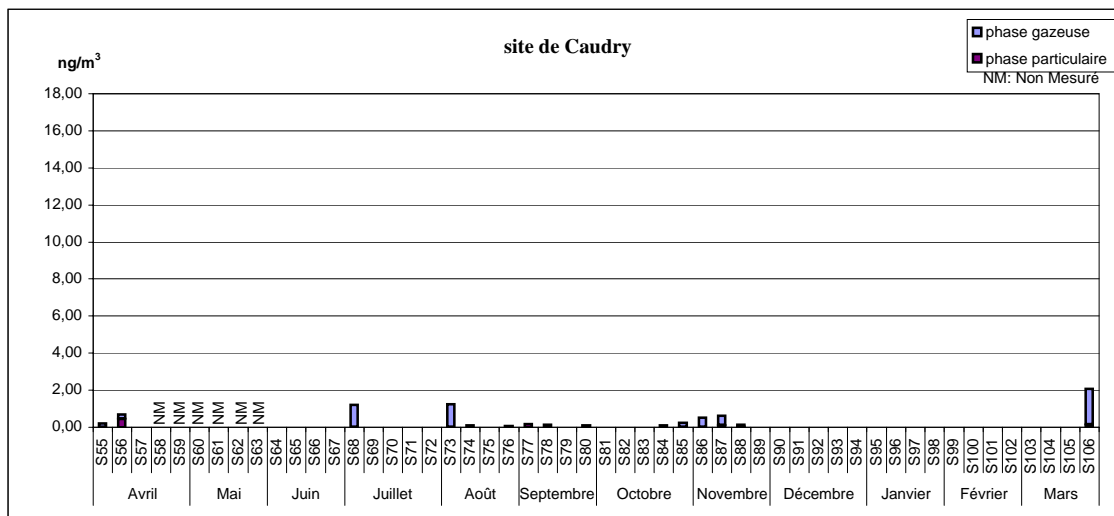
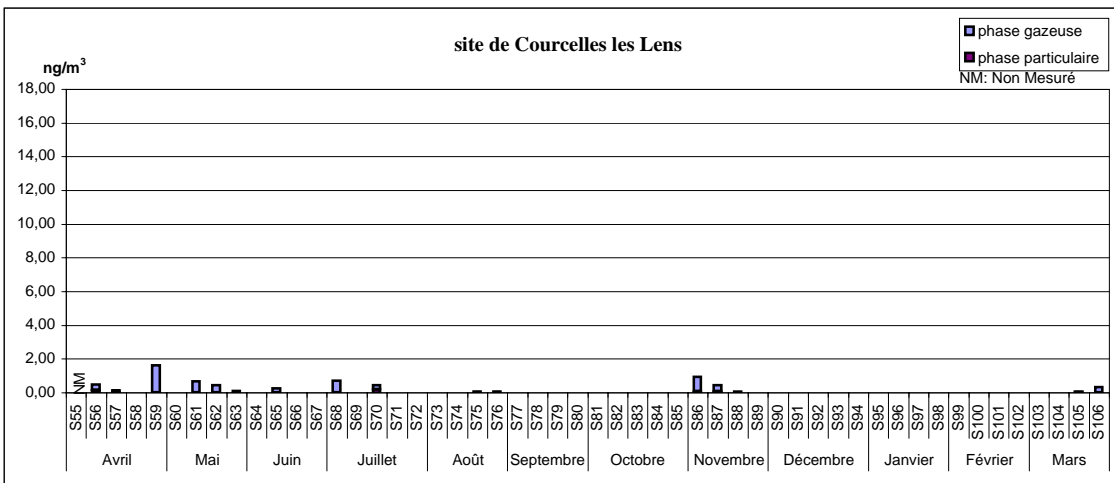
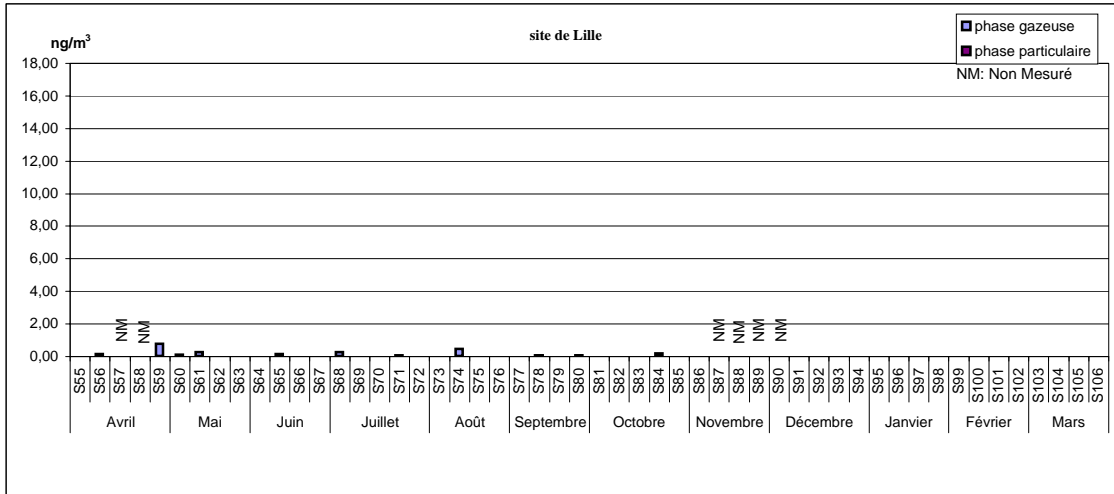


USAGES

USAGES

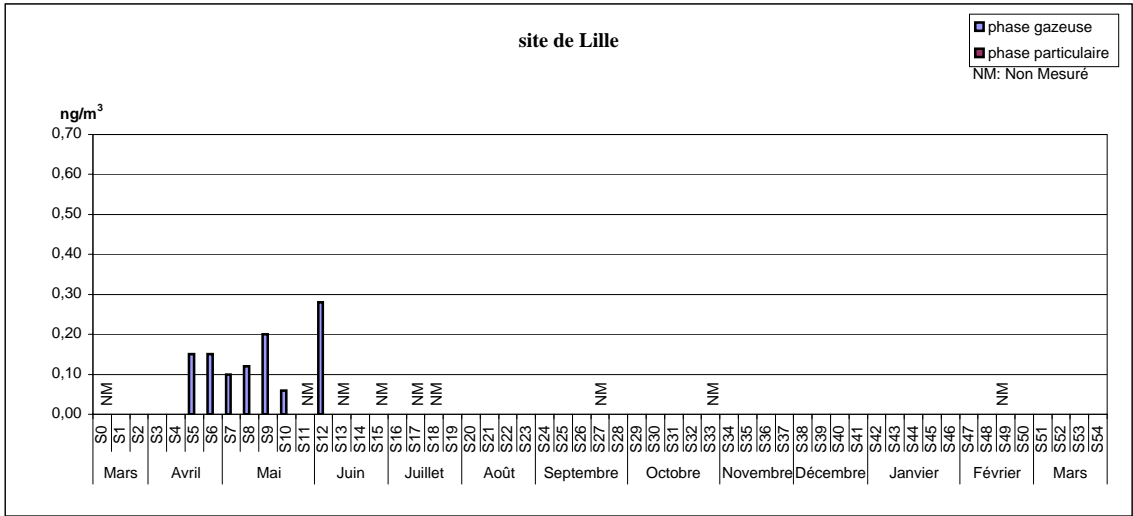


**Figure IV-8b**  
**Teneurs hebdomadaires (phases gazeuse et gazeuse) et période d'utilisation**  
**PENDIMETHALINE**  
**Avril 2004 à mars 2005**



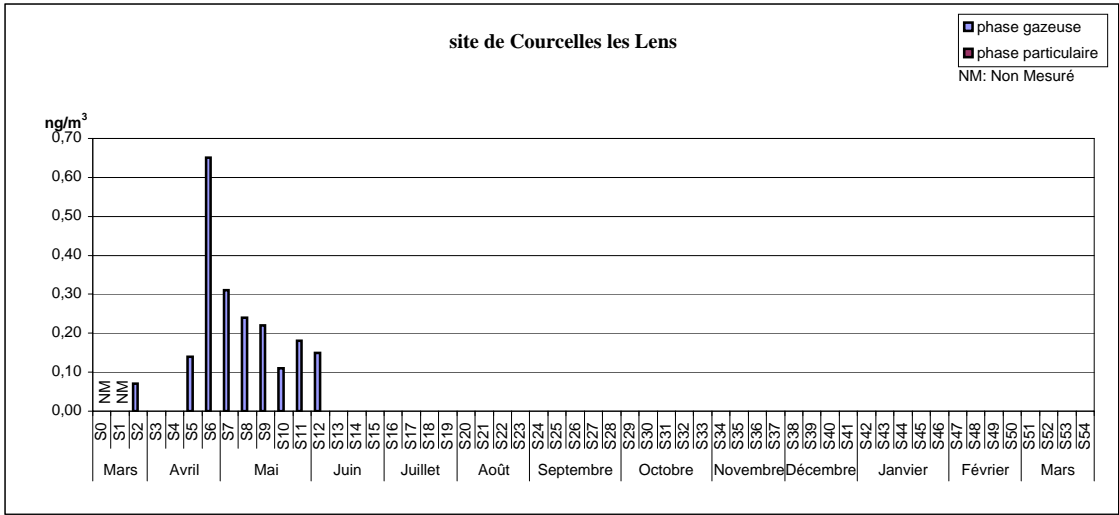


**Figure IV-9a**  
**Teneurs hebdomadaires (phases particulaire et gazeuse) et période d'utilisation**  
**PROPYZAMIDE**  
**Mars 2003 à mars 2004**



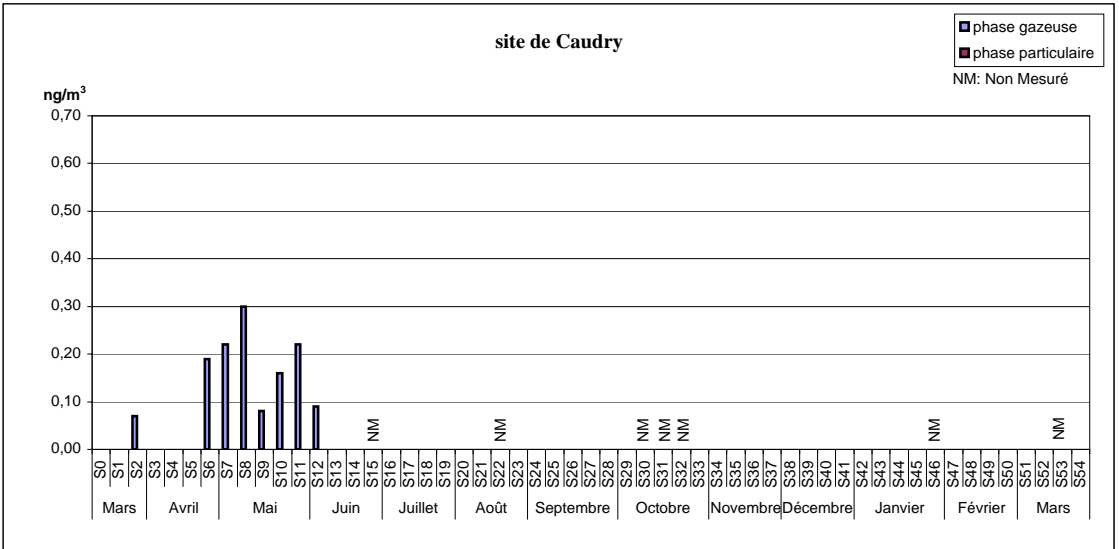
USAGES

USAGES



USAGES

USAGES

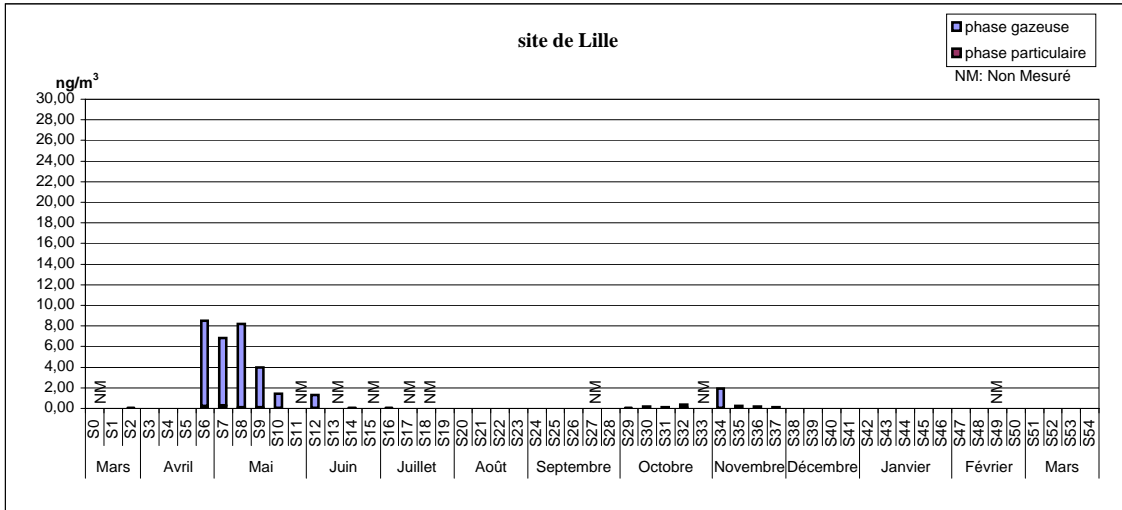


USAGES

USAGES

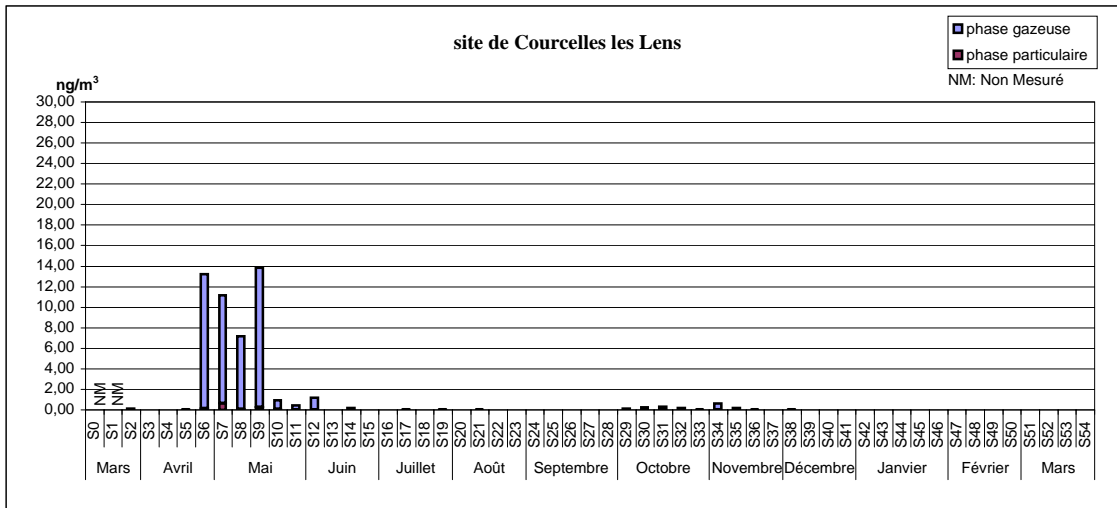


**Figure IV-10a**  
**Teneurs hebdomadaires (phases particulaire et gazeuse) et période d'utilisation**  
**PROSULFOCARBE**  
**Mars 2003 à mars 2004**



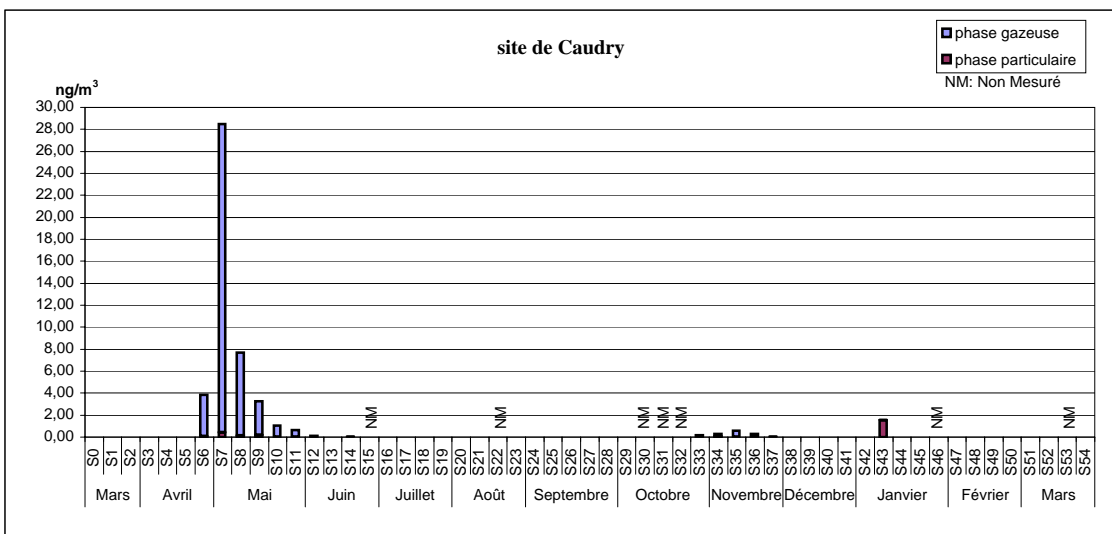
USAGES

USAGES



USAGES

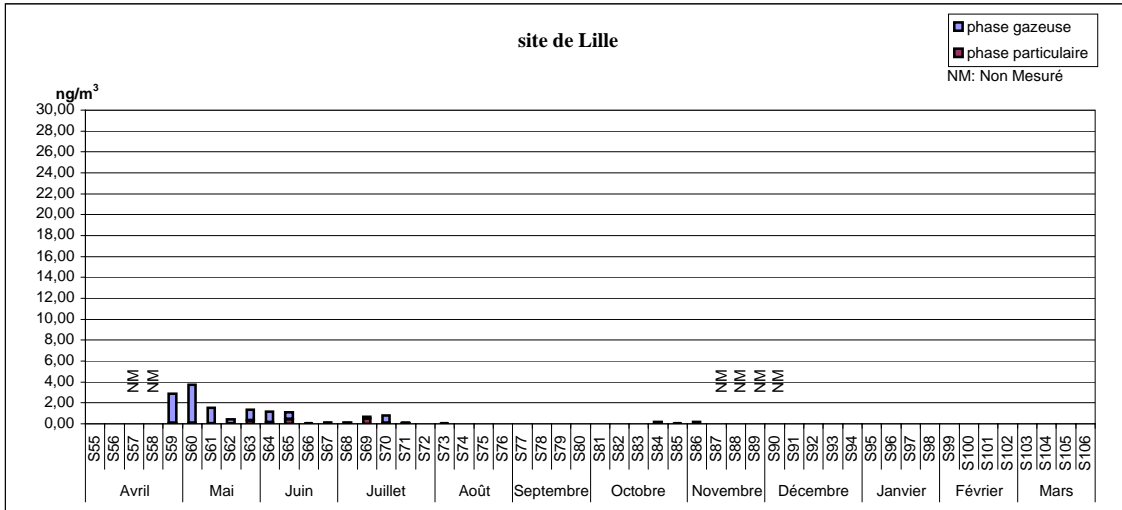
USAGES



USAGES

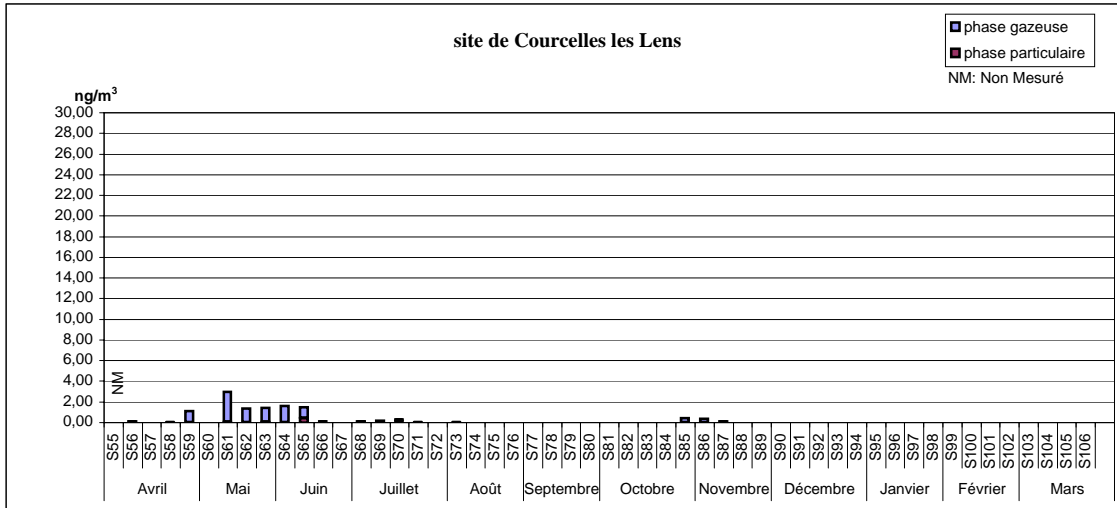
USAGES

**Figure IV-10b**  
**Teneurs hebdomadaires (phases particulaire et gazeuse) et période d'utilisation**  
**PROSULFOCARBE**  
 Avril 2004 à mars 2005



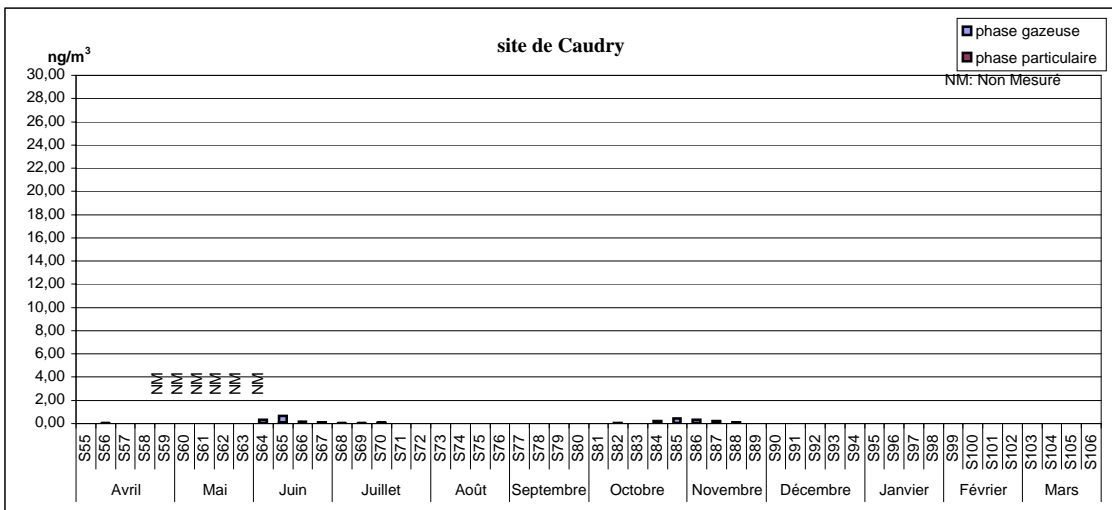
USAGES

USAGES



USAGES

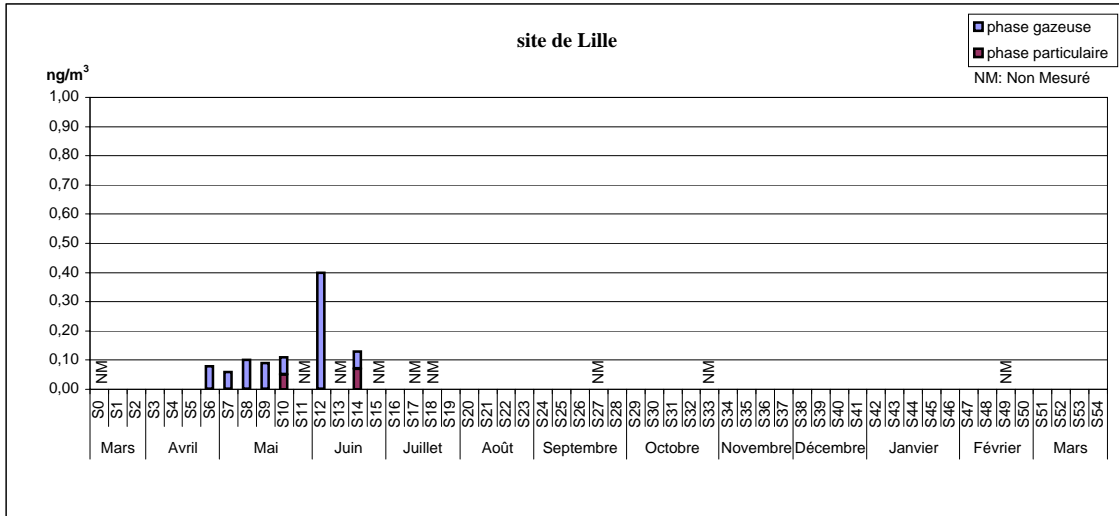
USAGES



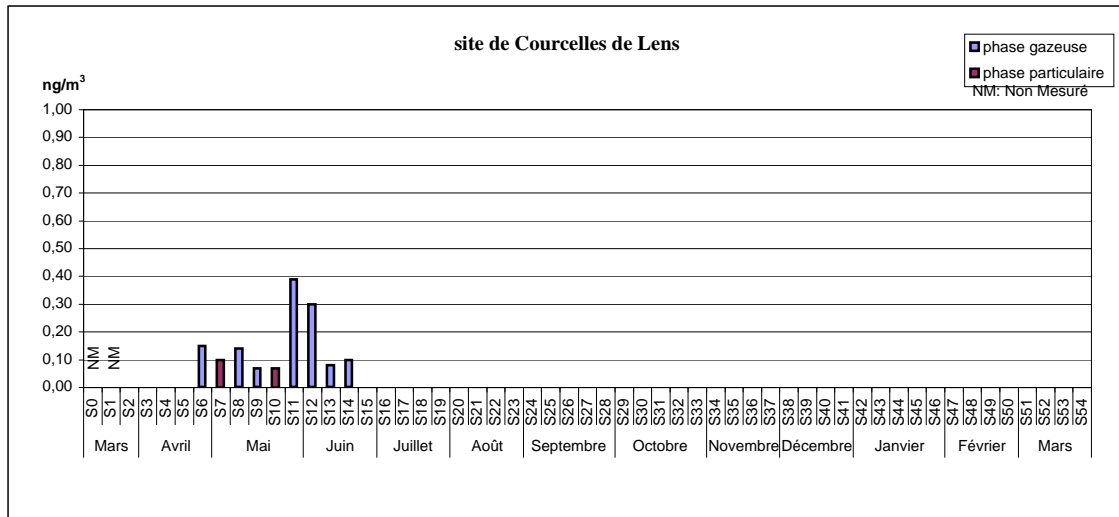
USAGES

USAGES

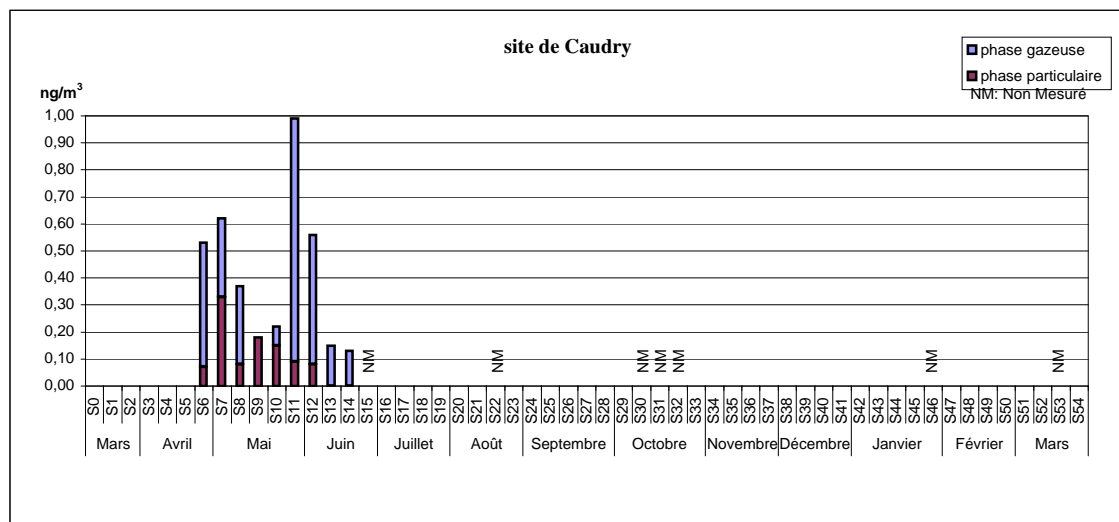
**Figure IV-11a**  
**Teneurs hebdomadaires (phases particulaire et gazeuse) et période d'utilisation**  
**ATRAZINE**  
**Mars 2003 à mars 2004**



**SANS AUTORISATION DE MISE SUR LE MARCHI**

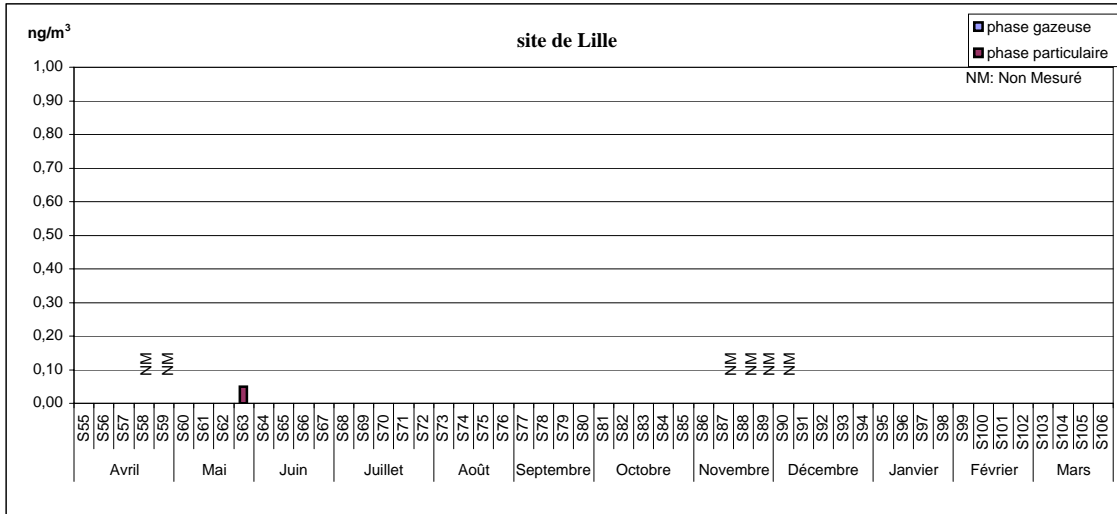


**SANS AUTORISATION DE MISE SUR LE MARCHI**

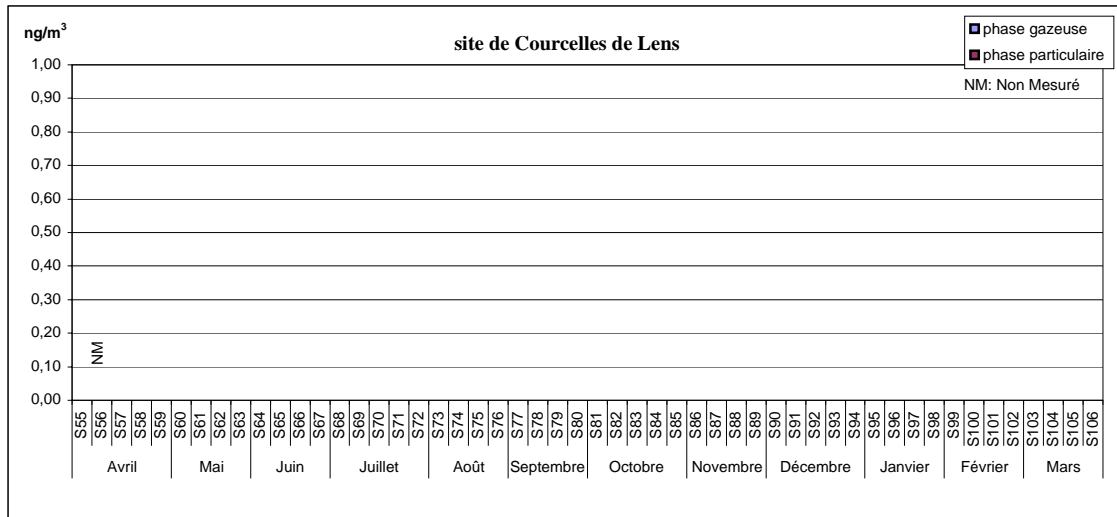


**SANS AUTORISATION DE MISE SUR LE MARCHI**

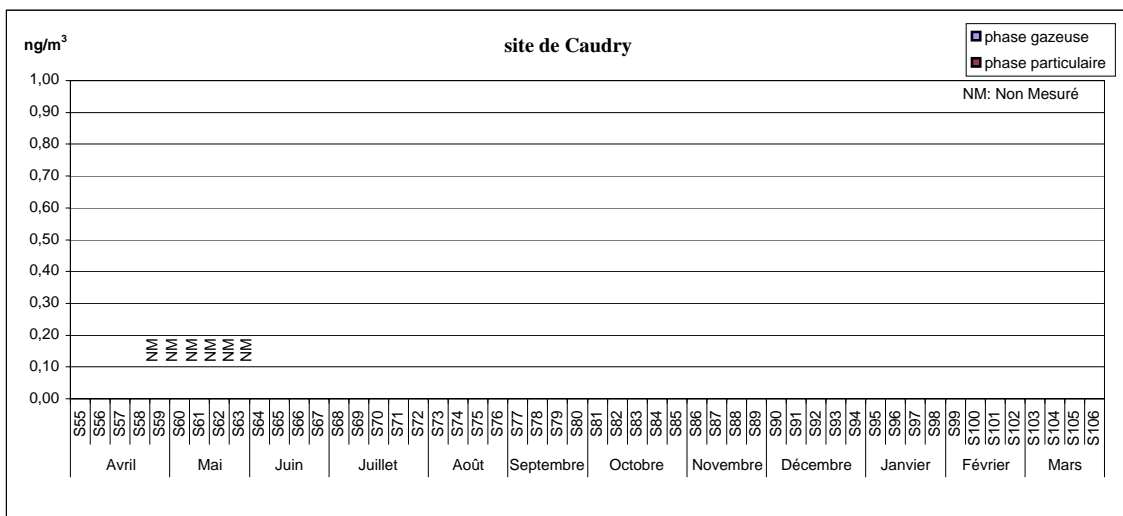
**Figure IV-11b**  
**Teneurs hebdomadaires (phases particulaire et gazeuse) et période d'utilisation**  
**ATRAZINE**  
**Avril 2004 à mars 2005**



**SANS AUTORISATION DE MISE SUR LE MARCHÉ**

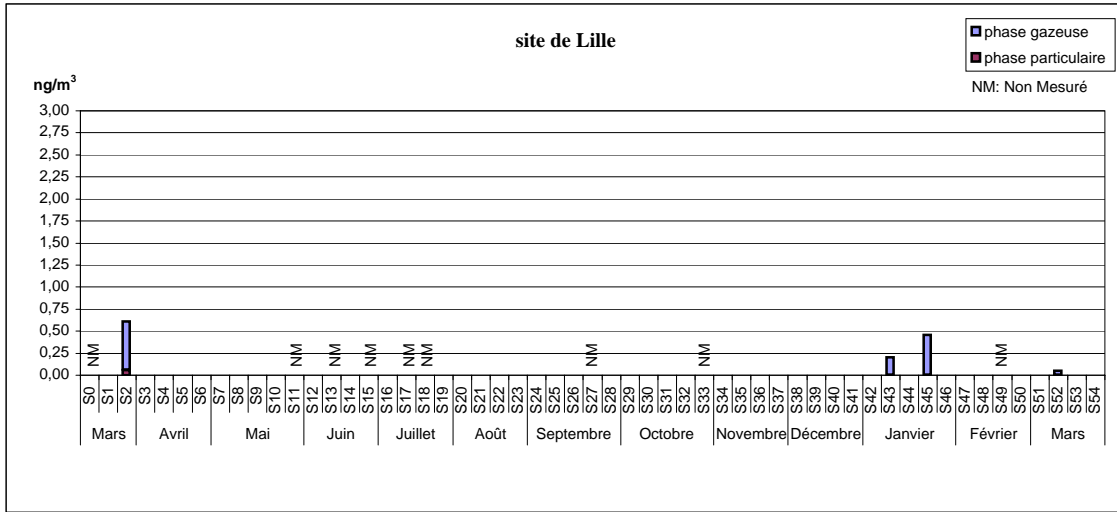


**SANS AUTORISATION DE MISE SUR LE MARCHÉ**

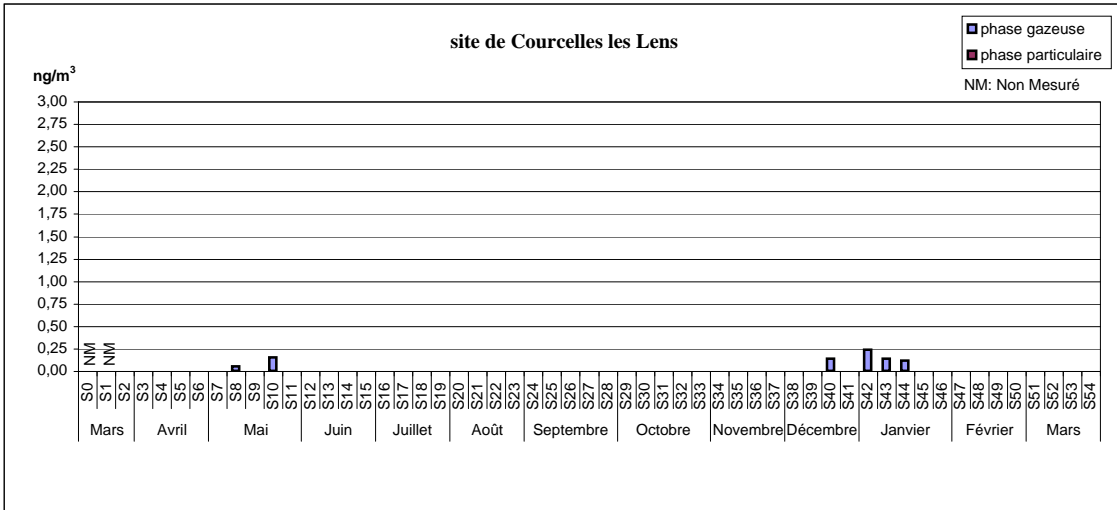


**SANS AUTORISATION DE MISE SUR LE MARCHÉ**

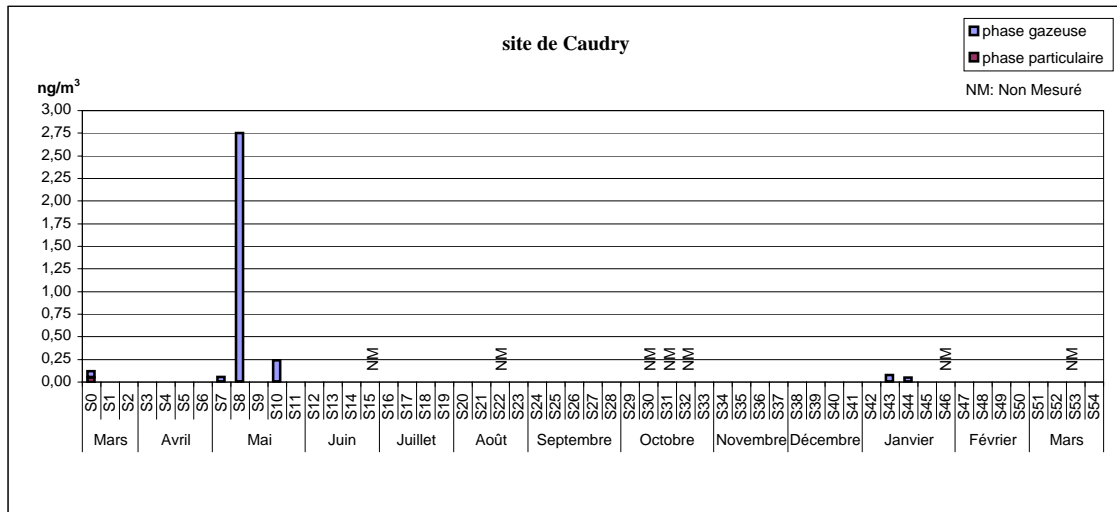
**Figure IV-12a**  
**Teneurs hebdomadaires (phases particulaire et gazeuse) et période d'utilisation**  
**HEPTACHLORE**  
**Mars 2003 à mars 2004**



**SANS AUTORISATION DE MISE SUR LE MARCHI**

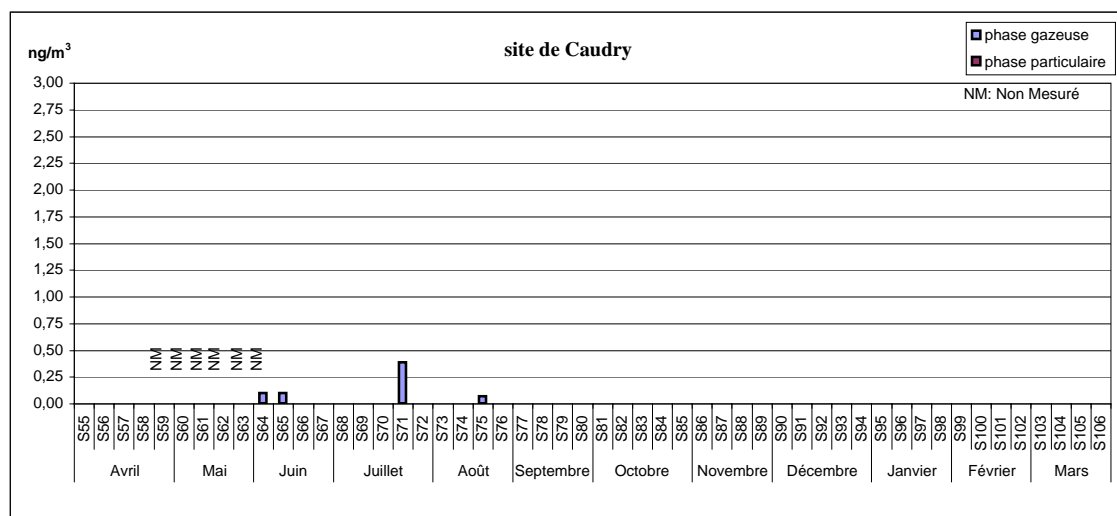
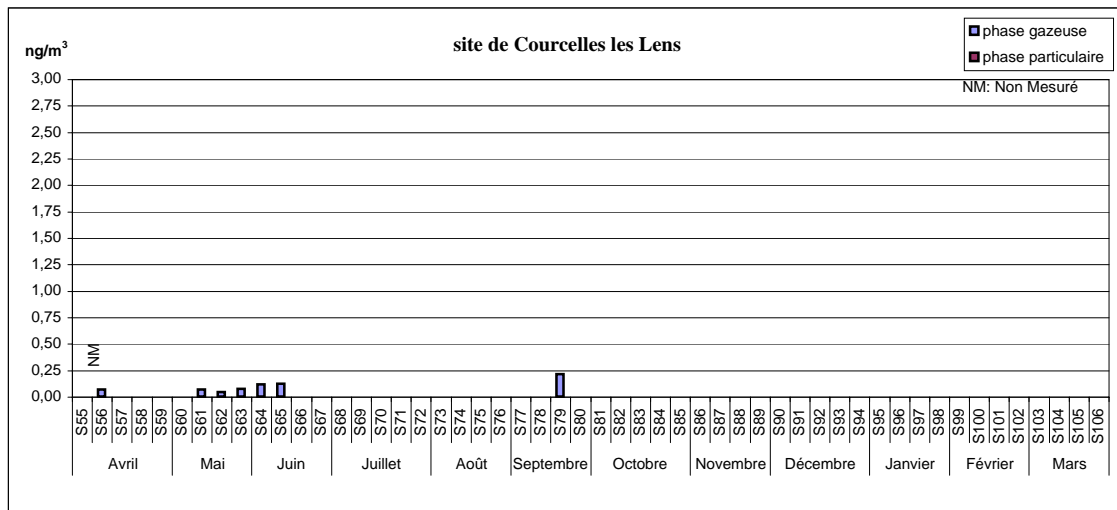
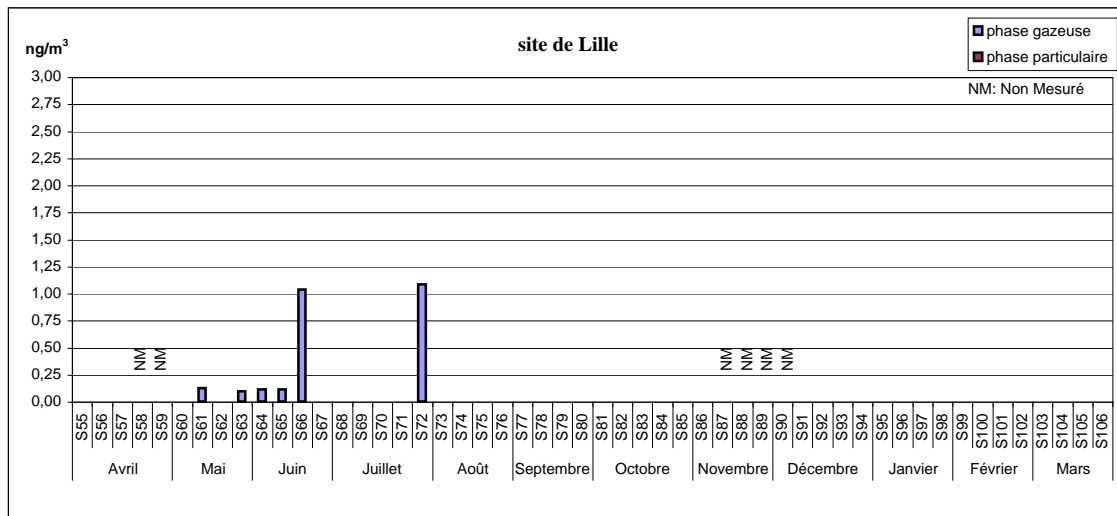


**SANS AUTORISATION DE MISE SUR LE MARCHI**



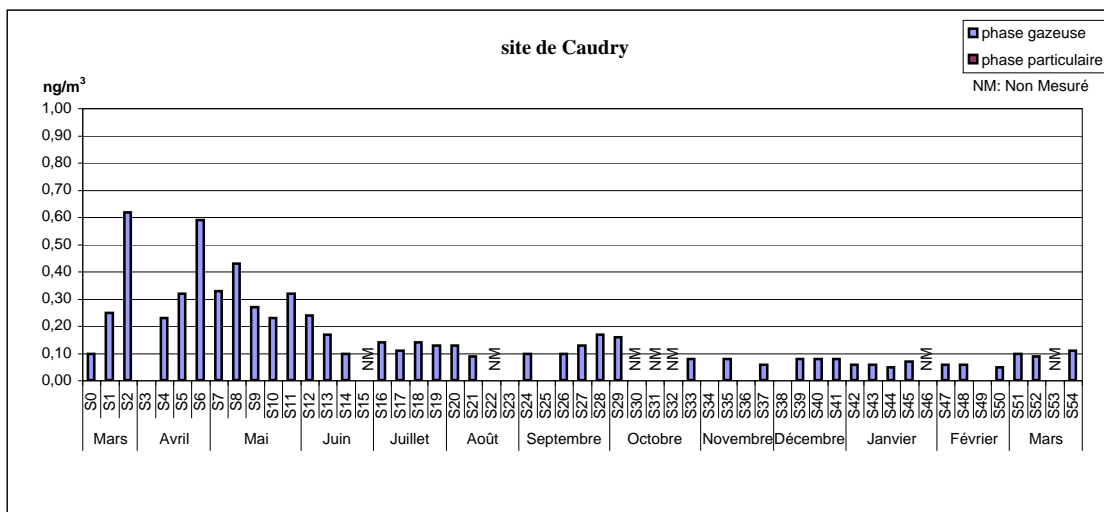
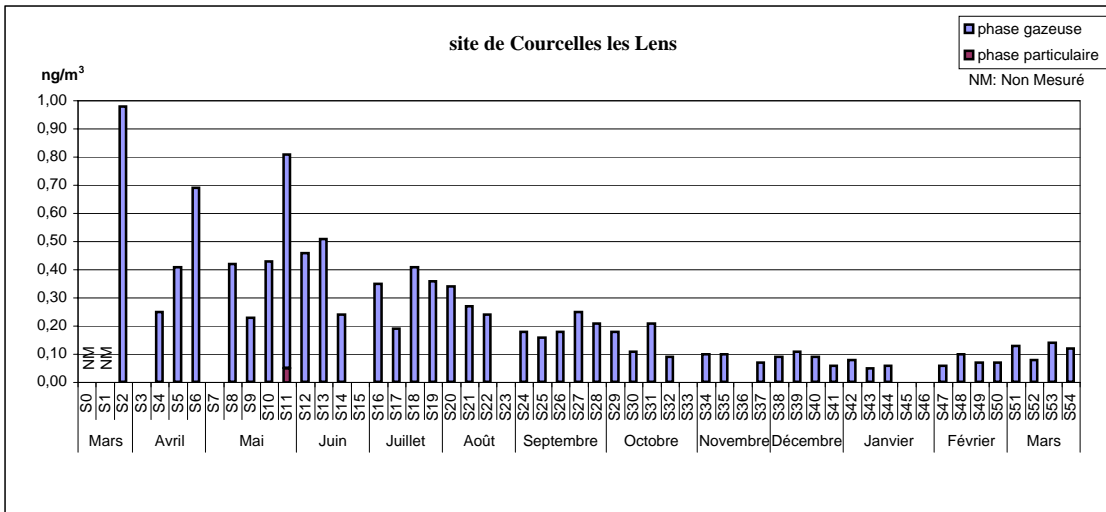
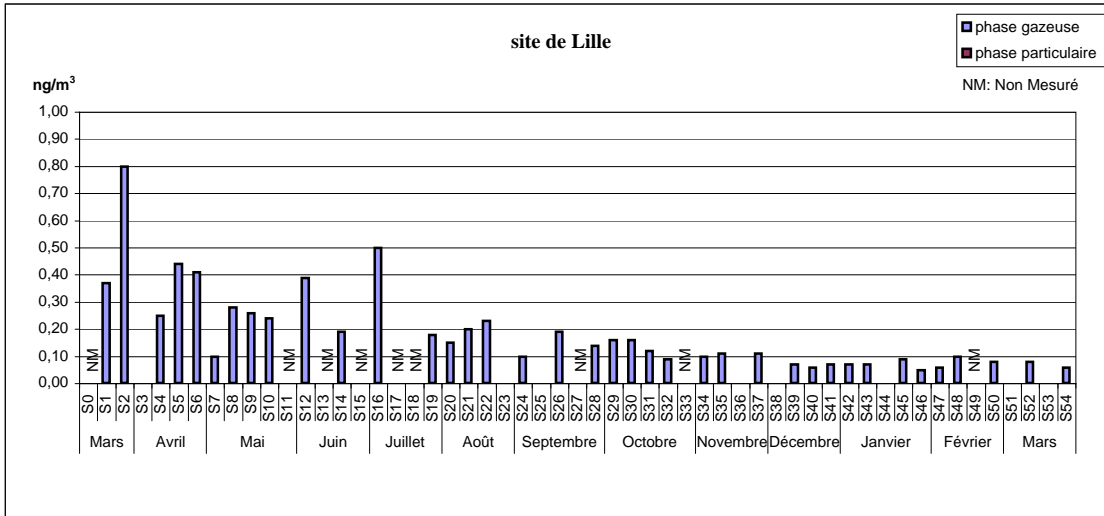
**SANS AUTORISATION DE MISE SUR LE MARCHI**

**Figure IV-12b**  
**Teneurs hebdomadaires (phases gazeuse et gazeuse) et période d'utilisation**  
**HEPTACHLORE**  
 Avril 2004 à mars 2005

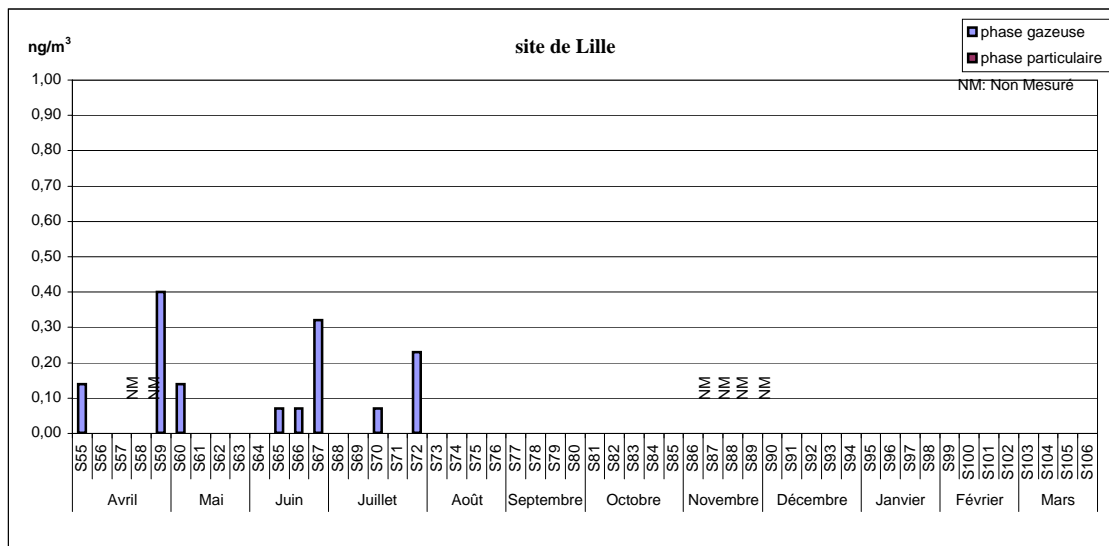




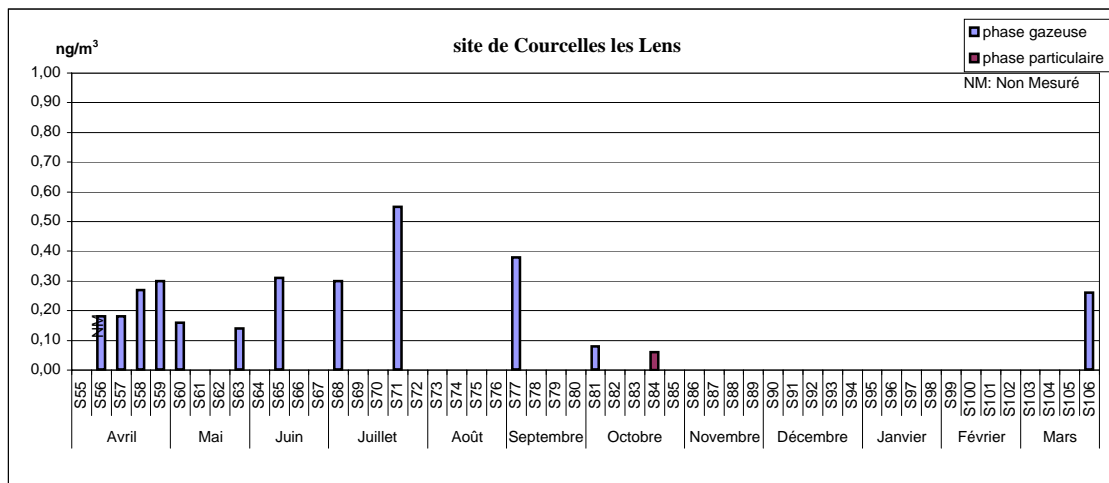
**Figure IV-13a**  
**Teneurs hebdomadaires (phases particulaire et gazeuse) et période d'utilisation**  
**LINDANE**  
**Mars 2003 à mars 2004**



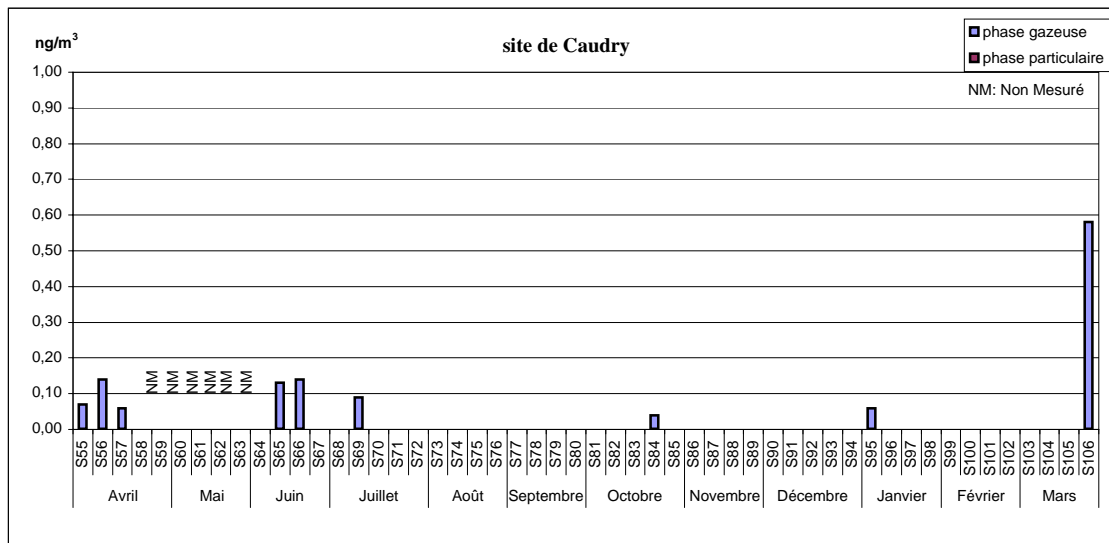
**Figure IV-13b**  
**Teneurs hebdomadaires (phases gazeuse et gazeuse) et période d'utilisation**  
**LINDANE**  
**Avril 2004 à mars 2005**



SANS AUTORISATION DE MISE SUR LE MARCHÉ

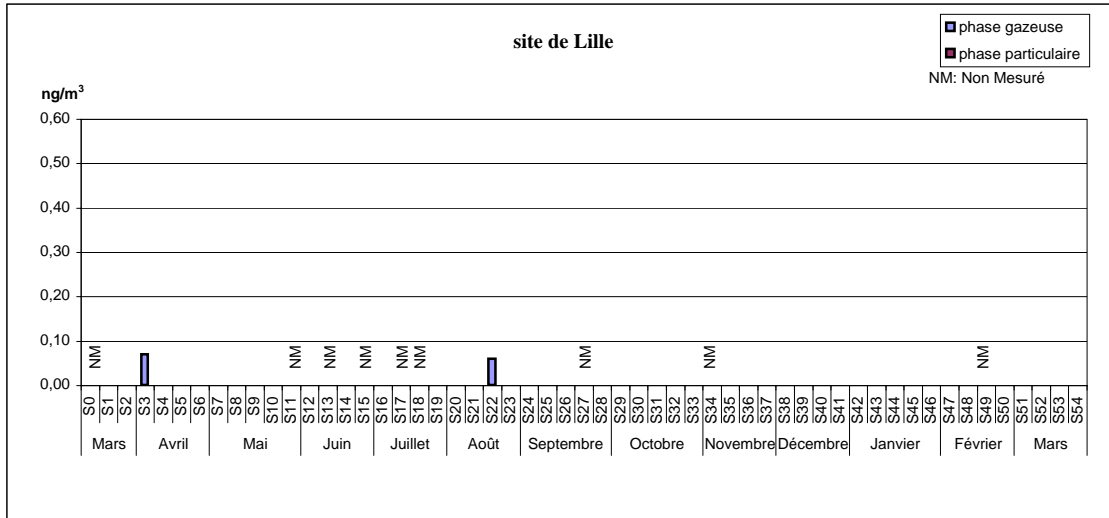


SANS AUTORISATION DE MISE SUR LE MARCHÉ

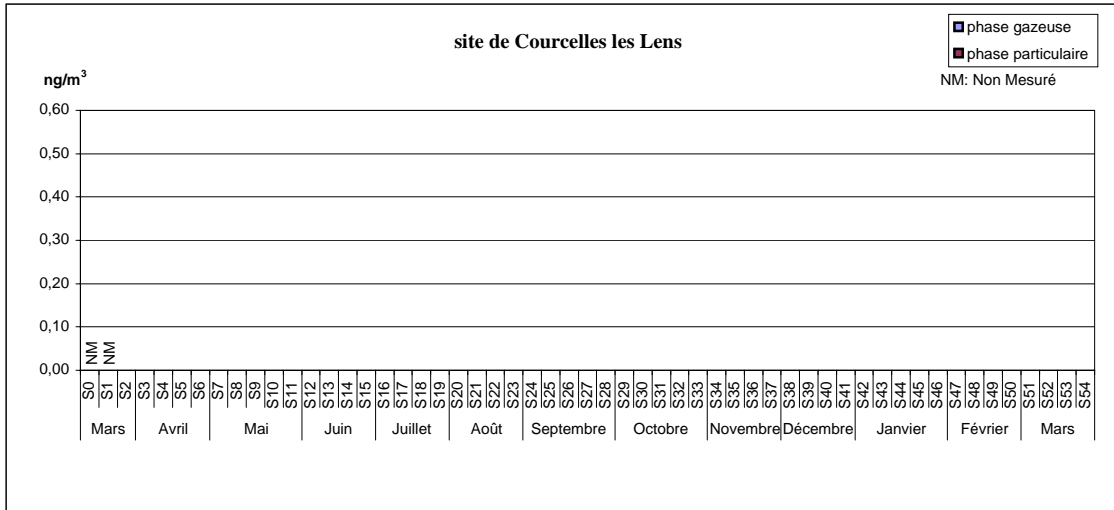


SANS AUTORISATION DE MISE SUR LE MARCHÉ

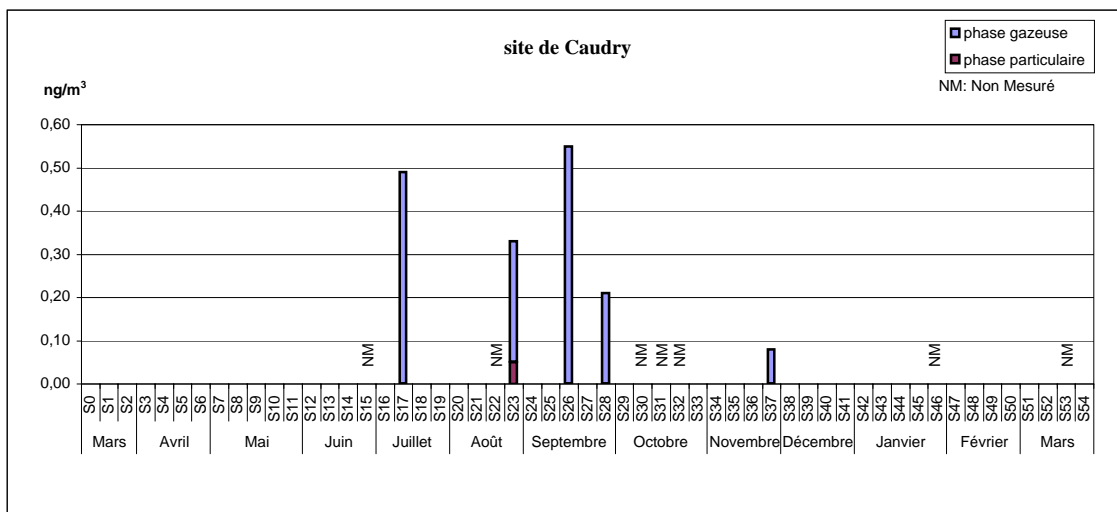
**Figure IV-14a**  
**Teneurs hebdomadaires (phases gazeuse et gazeuse) et période d'utilisation**  
**MONURON**  
 Mars 2003 à mars 2004



SANS AUTORISATION DE MISE SUR LE MARCHI



SANS AUTORISATION DE MISE SUR LE MARCHI



SANS AUTORISATION DE MISE SUR LE MARCHI



## CONCLUSION

Le projet PHYTO AIR «Etude de la contamination atmosphérique par les produits phytosanitaires dans la région Nord – Pas de Calais» a conduit à l'analyse de 870 échantillons. Les résultats des analyses effectuées par l'Institut Pasteur de Lille conduisent aux constats suivants.

Parmi les trois sites de prélèvement la région Nord – Pas de Calais, le site urbain de Lille avec une teneur globale annuelle moyenne sur les deux années de  $1,62 \text{ ng/m}^3$  est le site le moins contaminé. Pour les deux sites péri-urbains de Courcelles les Lens et Caudry, les teneurs globales annuelles moyennes sur les deux années sont de  $2,72 \text{ ng/m}^3$  et de  $3,25 \text{ ng/m}^3$ .

Le site de Caudry est le plus contaminé la première année, celui de Courcelles les Lens lui présente les teneurs les plus importantes la deuxième année. Le site urbain de Lille montre une contamination en produits phytosanitaires environ 2 fois moins important que sur les deux sites péri-urbains.

Au total, sur les 100 molécules recherchées, 62 substances actives ont été détectées au moins une fois sur l'un des trois sites. Au maximum 23 molécules ont été détectées dans un même prélèvement (cumul de la phase particulaire et de la phase gazeuse). Les substances actives sont généralement retrouvées dans l'une ou l'autre des deux phases, particulaire ou gazeuse. Bien que le nombre de molécules observées sur la phase particulaire soit plus important, la phase gazeuse est plus contaminée par les produits phytosanitaires.

La première année, le prosulfocarbe est le composé ayant la teneur annuelle globale majoritaire sur les sites de Lille et de Courcelles les Lens et la pendiméthaline sur le site de Caudry. La seconde année, le chlorothalonil est le composé ayant la teneur annuelle globale majoritaire sur les sites de Lille et de Courcelles les Lens et l'endosulfan sur le site de Caudry.

Le chlorothalonil est aussi le composé qui durant ces deux années a été détecté avec une teneur maximale dans un même prélèvement s'élevant à  $30,51 \text{ ng/m}^3$ . La diphénylamine possède la fréquence de détection la plus élevée, elle est donc présente régulièrement tout au long de la période étudiée à des concentrations assez constante excédant rarement  $1 \text{ ng/m}^3$  alors qu'en général, les substances actives sont principalement retrouvées au printemps, surtout en mai. Pour le glyphosate, il convient de signaler que les mousses en polyuréthane ne seraient pas appropriés à son piégeage.

La comparaison des résultats avec les périodes d'utilisation des produits phytosanitaires a mis en évidence une corrélation entre les périodes d'utilisation de ces molécules et les teneurs observées dans le compartiment atmosphérique. L'atrazine, le monuron, l'heptachlore et le lindane sont détectés alors qu'ils n'ont pas d'autorisation de mise sur le marché

Les conditions climatiques jouent un rôle important dans la volatilisation des composés. L'année 2003 a été une année particulière au niveau climatique, un hiver doux qui a eu pour conséquence une précocité de la végétation et surtout la canicule durant l'été. Ces conditions sont un des éléments qui peut expliquer que les teneurs en produits phytosanitaires sont plus importantes la première année.

Les quantités de produits phytosanitaires diminuent en France depuis plusieurs années. On peut donc penser que la même tendance a été observée dans la région Nord-Pas de Calais durant la période avril 2004-mars 2005.

Beaucoup d'enseignements ont pu être tirés de cette étude mise en œuvre depuis deux ans, notamment en ce qui concerne la méthodologie de mesure des pesticides dans l'air ambiant et sur son application en Nord-Pas de Calais.

On a pu définir des orientations pour une continuation de la recherche des pesticides dans l'atmosphère, affiner les modalités de cette recherche. On connaît mieux le comportement de certaines molécules lors du prélèvement et son influence sur les résultats (la répartition entre phase gazeuse et phase particulaire, la volatilité, la migration du filtre vers la mousse...). Ainsi une sélection des molécules plus précise et plus adaptée aux techniques de mesure a été réalisée.

Cette étude a mis en évidence la présence de pesticides dans l'atmosphère en Nord-Pas de Calais. L'origine de ces composés est difficile à préciser du fait des multiples utilisations dans divers domaines de certaines molécules, et des propriétés physico-chimiques qui peuvent entrer en jeu (par exemple la persistance d'une molécule dans l'environnement).

Si les résultats ne nous permettent pas de préciser un ordre relatif entre les sites de Courcelles-Lens et Caudry, on peut constater que le site de Lille est le moins contaminé par la pollution en pesticides sur les deux années.

Enfin, les deux années d'étude ne montrent pas de tendance sur l'évolution des teneurs globales d'une année à l'autre. La poursuite de l'étude devrait nous apporter des informations complémentaires sur l'évolution des teneurs annuelles et sur le devenir des molécules sans autorisation de mise sur le marché.

## **PERSPECTIVES**

Cette étude menée dans le Nord-Pas de Calais, celles des autres régions et les travaux du LCSQA ont permis une évolution importante des connaissances en matière de prélèvement et d'analyses des pesticides dans l'air ambiant en France.

Nous avons ainsi pu valider notre méthodologie, notamment au niveau du transport, du prélèvement (hormis certaines molécules), du conditionnement et du stockage des échantillons.

La méthodologie analytique et le préleveur Partisol Spéciation semblent bien adaptés à la mesure des pesticides dans l'air ambiant sauf pour le prélèvement des composés les plus volatils.

Quelques aspects pourraient être approfondis à l'avenir, le LCSQA recommande :

- De s'assurer des conditions de transports en faisant des mesures de températures par capteur/enregistreur placé dans le colis transporté au laboratoire à différentes périodes de l'année afin de vérifier les conditions réelles de températures à la réception des colis et faire des ajustements nécessaires pour rester sous les 4°C.
- Au niveau analytique, la validité de la méthode d'extraction employée doit être vérifiée concernant la liste des molécules recherchées. Un pourcentage de récupération compris entre 60 et 120 % est considéré comme acceptable. La participation de l'Institut Pasteur à des essais d'inter comparaison analytique organisé annuellement par le LCSQA permet déjà aussi d'apprécier la validité de la méthode d'analyse.

Les réseaux de mesures de la qualité de l'air du Nord-Pas de Calais continuent à suivre les pesticides dans l'atmosphère en 2005, en continu sur les 3 sites. Cependant, en raison du coût des analyses et des contraintes méthodologiques, certaines orientations ont été mises en oeuvre :

- Il ne semble pas nécessaire de poursuivre la recherche des molécules qui ont été peu détectées : la liste ne comportera que les molécules retrouvées plus d'une semaine sur au moins deux sites, soit environ 50 molécules.
- Le LCSQA recommande la mesure globale (analyse filtre + mousse) des pesticides afin d'éviter une présentation erronée du comportement d'une molécule : en effet, certaines molécules peuvent parfois migrer du filtre vers la mousse. De plus, l'interprétation et la communication des résultats séparés en deux phases ne sont pas aisées. Ainsi, le prélèvement pourra continuer à se faire sur les deux phases, et l'analyse sera faite sur un extrait unique issu de la mousse et du filtre.
- Malgré le mauvais piégeage démontré de certaines molécules comme le lindane ou le chlorothalonil, la mesure sera probablement prolongée pour celles qui ont été fréquemment retrouvées, afin de suivre leur évolution.

Ainsi en 2004, un programme d'étude régional sur la qualité de l'air intérieur a été lancé. Ce programme d'étude, Habit'air Nord-Pas de Calais inclut des mesures de pesticides dans des logements situés à proximité des points de mesure de Caudry, Courcelles-les-Lens et Lille. Afin de faire un parallèle entre les mesures intérieures (Habit'air Nord-Pas de Calais) et extérieures (PHYTOAIR), la liste des composés a été complétée de quelques molécules. De plus, certaines de ces molécules sont mesurées dans les autres régions, et il sera intéressant de comparer les résultats de mesure (folpel, dichlorvos). Par exemple, le folpel (fongicide de la vigne) n'étant pas utilisé en Nord-Pas de Calais, on pourra potentiellement observer un apport de cette molécule par les régions alentours.

## BIBLIOGRAPHIE

**AIR BREIZH**, 2003, Mesures des pesticides dans l'air ambiant en milieu urbain, campagne 2003.

**AIR BREIZH**, 2005, Campagne de mesures des produits phytosanitaires à Rheu et Vezin-le-Coquet.

**AIRPL**, 2003, Premières mesures exploratoires des produits phytosanitaires dans l'atmosphère des Pays de la Loire – Résultats des campagnes 2002.

**AIR Languedoc-Roussillon**, 2003, Mesures des pesticides dans l'air ambiant – Campagne de mesure de juin 2002 en milieu urbain (Montpellier).

**ATMO Poitou-Charentes**, 2002, Mesure des pesticides dans l'atmosphère en Poitou-Charentes – 2001-2002.

**ATMO Poitou-Charentes**, 2005, Suivi des concentrations de pesticides dans l'air sur la communauté d'agglomération de Poitiers : comparaison entre 2003 et 2004.

**ATMO Poitou-Charentes**, 2004, Mesures des pesticides en Poitou-Charente, Comportement temporel et spatial de juin 2001 à décembre 2003.

**BALDI I., BRAHIM B., BROCHARD P., DARTIGUES J.F., SALAMON R.**, 1998, Effets retardés des pesticides sur la santé : état des connaissances épidémiologiques, *Revue d'Epidémiologie et de Santé Publique*, **46**, 134-142.

**BARAUD I., TESSIER D., AARON J.J., QUISEFIT J.P., PINART J.**, 2003, A multi-residue method for characterization and determination of atmospheric pesticides measured at two French urban and rural sampling sites, *Analytical Bioanalytical Chemistry*, **377**, 1148-1152.

**BEDOS C., CELLIER P., CALVET R., BARRUSIO E.**, 2002, Occurrence of pesticides in the atmosphere in France, *Agronomie*, **22 (1)**, 35-49.

**BILDEMAN T., WALLA M.D., ROURA R., CARR E., SCHMIDT S.**, 1993, Organochlorine pesticides in the atmosphere of the Southern Ocean and Antarctica, *Marine pollution Bulletin*, **26**, 258-262.

**BINTEIN S., DEVILLERS J.**, 1996, Evaluating the environmental fate of atrazine in France, *Chemosphere*, **32(12)**, 2441-2456.

**BLOT K.**, 2001, Détermination des paramètres permettant d'identifier les produits phytosanitaires susceptibles d'avoir les impacts sur la santé publique les plus importants en France, *Mémoire de l'Ecole Nationale de la Santé Publique*.

**BRIAND O., BERTRAND F., MILLET M., SEUX R.**, 2001, Etude expérimentale des transferts sol-air de pesticides à l'échelle d'une parcelle – Utilité de déterminer des flux de volatilisation, *Ingénieries*, 67-71.

**CHARBONNEL J.**, 2003, Contribution de l'atmosphère à l'exposition aux pesticides par la consommation de produits de jardin, *Mémoire de l'Ecole Nationale de la Santé Publique*.



**CHEROUX P.**, 2003, Les utilisations non agricoles des pesticides : les pesticides dans les jardins et les espaces verts, *Rapport Sénat*, **215**, Annexe 51, 149-151.

**CLEMENT M., ARZEL S., LE BOT B., SEUX R., MILLET M.**, 2000, Adsorption / thermal desorption GC/MS for the analysis of pesticides in the atmosphere, *Chemosphere*, **40**, 49-56.

**CLENDENING L.D., JURY W.A., ERNST F.F.**, 1990, A field mass balance study of pesticide volatilization, leaching and persistence. In D.A. Kurtz: Long range transport of pesticides, *Lewis publishers*, 47-60.

**CREDOC**, 1994, La surveillance des résidus de pesticides dans les fruits et légumes, Détermination des priorités à partir des données de consommation, *Rapport du CREDOC/OCA*, n°CP002.

**DABENE E., MARIE F.**, 1993, Caractéristiques utiles pour l'évaluation du comportement de quelques matières actives dans l'environnement, *Recueil de fiches synthétiques et guide lecture*, Ministère de l'Agriculture et de la Pêche.

**DAHLGREN J.G., TAKHAR H.S., RUFFALO C.A., ZWASS M.**, 2004, Health effects of diazinon on a family, *Journal of toxicology*, **42**, 579-591.

**DUYZER J.**, 2003, Pesticide concentrations in air and precipitation in the Netherlands, *J. Environ. Monit.*, **5**, 77-80.

**EMANS H.J.B., BEEK M.A., LINDERS J.B.H.J.**, 1992, Evaluation system for pesticides (ESPE) 1. Agricultural pesticides, *National Institute of Public Health and Environmental Protection (RIVM)*, **679101004**.

**FABRE I., GINGOMARD M.A., MARCOTULLIO E.**, 1998, Un réseau français de toxicovigilance en agriculture, *BEH*, **43**.

**GLOTFELTY D.E., TAYLOR A.W., TURNER B.C., ZOLLER W.H.**, 1984, Volatilization of surface-applied pesticides from fallow soil, *J. Agric. Food Chem.*, **32**, 638-643.

**GLOTFELTY D.E., SEIBER J.N., LILJEDAHN L.A.**, 1987, Pesticides in fog, *Nature*, **325**, 602-605.

**GLOTFELTY D.E., MAJEWSKI M.S., SEIBER J.N.**, 1990, Distribution of several organophosphorus insecticides and their oxygen analogues in a foggy atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, **24(3)**, 353-357.

**GREGOR D.J., GUMMER W.D.**, 1989, Evidence of atmospheric transport and deposition of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in Canadian arctic snow, *Environ. Sci. Tech.*, **23**, 561-565.

**HARAGUCHI K., KITAMURA E., YAMASHITA T., KIDO A.**, 1995, Simultaneous determination of trace pesticides in urban precipitation, *Atmospheric Environment*, **29 (2)**, 247-253.

**HAYO M.G. VAN DER WERF**, 1997, Evaluer l'impact des pesticides sur l'environnement, *Le Courrier de l'Environnement de l'INRA*, **31**.

**INERIS**, 2001, Pesticides dans l'air ambiant.

**INERIS**, 2003, Pesticides dans l'air ambiant, F. Marlière.

**INERIS**, 2004, Pesticides dans l'air ambiant : bilan de la méthodologie de prélèvement, F. Marlière

**JURY W.A., SPENCER W.F., FARMER W.J.**, 1984, Behavior assessment model for trace organics in soil: III. Application of screening model, *J. Environ. Qual.*, **13**, 573-579.

**KOCHANY J., MAGUIRE R.J.**, 1994, Sunlight photodegradation of metolachlor in water, *J. Agric. Food. Chem.*, **42**, 406-412.

**LACOSTE P., PICQUE E., DELATTRE J.M.**, 2004, Etude de la contamination des eaux de pluie par les produits phytosanitaires dans la région Nord – Pas de Calais, *European journal of water quality*, **tome 35, fasc.2**, 129-152.

**LEISS J.K., SAVITZ D.A.**, 1995, Home pesticide use and childhood cancer – A case-control study, *Am J Public Health*, **85**, 249-252.

**LERES**, 2001, Bilan des modalités de surveillance de la contamination par les produits phytosanitaires de l'eau et des denrées alimentaires.

**LIG'AIR**, 2001, Les pesticides en milieu atmosphérique : Etude en région Centre – Printemps 2001.

**LIG'AIR**, 2002, Les pesticides en milieu atmosphérique : Etude en région Centre – Automne 2001.

**LIG'AIR**, 2003, Etude de la contamination de l'air par les produits phytosanitaires – Novembre 2002.

**KUBIAK and al.**, 2003, Focus-air: Remits and first results, *La Goliardica Pavese s.r.l*, 473-485.

**MARCHAIS M.**, 2004, Produits phytosanitaires dans l'air ambiant – Campagne de mesures 2003, *AIRAQ*, 46 p.

**MINISTERE DES SOLIDARITES DE LA SANTE ET DE LA FAMILLE**, Observatoire des pratiques de l'évaluation des risques sanitaires dans les études d'impact.

**MIQUEL G.**, 2003, La qualité de l'eau et de l'assainissement en France, *Rapport Sénat*, **215**.

**PETIT V.**, février 1997, Transport et réactivité des pesticides dans l'atmosphère.

**ORAMIP**, 2003, Recherche de composés phytosanitaires dans l'air ambiant et l'eau de pluie en Midi-Pyrénées – mars 2002 – mars 2003.

**PIMENTEL D., LEVITAN L.**, 1986, Pesticides: amounts applied and amounts reaching pests, *Bioscience*, **36**, 86-91.

- PIMENTEL D.**, 1995, Amounts of pesticides reaching target pests: environmental impacts and ethics, *Journal of Agricultural and Environmental Ethics*, **8**, 17-29.
- PROUVOST H., DECLERCQ C.**, 2005, Exposition de la population aux pesticides dans la région Nord Pas-de-Calais : Apports du programme PHYTOAIR, *Observatoire Régional de la Santé Nord Pas-de-Calais*.
- RAMADE F.**, 1992, *Précis d'écotoxicologie*, Masson.
- RAMONET M.**, 2003, Les activités agricoles et la protection de l'environnement, *Rapport d'Information Assemblée Nationale*, **1237**.
- RAVIER S., BRIAND O., SEUX R.**, 2002, Pratiques agricoles et conséquences sanitaires. Etude du comportement des agriculteurs bretons lors de l'utilisation de pesticides, *Rapport de recherche interne au LERES*, 42p.
- SANUSI A., MILLET M., MIRABEL P., WORTHAM H.**, 1999, Gas-particle partitioning of pesticides in atmospheric samples, *Atmospheric Environment*, **33**, 4941-4951.
- SCHEYER A., MORVILLE S., RICHERT J., MIRABEL P., MILLET M.**, 2002, Atmospheric trace levels of pesticides in urban area during active treatment period, *12th Symposium of Pesticide Chemistry, Piacenza, Italie, juin 2002(publication en cours)*.
- SCHOMBURG C.J., GLOTFELTY D.E.**, 1991, Pesticide occurrence and distribution in fog collected near Monterey, California, *Environ. Sci. Tech.*, **25**, 155-160.
- SEUX R.**, 2003, Les pesticides dans les eaux de pluie, *Rapport Sénat*, **215**, Annexe 5, 17-18.
- SIEBERS J., BINNER R., WITTICH K.P.**, 2003, Investigation on downwind short-range transport of pesticides after application in agricultural crops, *Chemosphère*, **51**, 397-407.
- SNCF**, 2003, La SNCF et les pesticides, *Rapport Sénat*, **215**, Annexe 52, 152-154.
- SPEAR R.**, 1991, Recognised and possible exposure to pesticides, In *W.J. Hayes and E.R. Laws, E.R. : Handbook of Pesticide Toxicology, Academic Press*, 245-274.
- SPENCER W.F., CLIATH M.M.**, 1990, Movement of pesticides from soil to the atmosphere. In D.A. Kurtz: Long range transport of pesticides, *Lewis publishers*, 1-16.
- TRON I., PIQUET O., COHUET S.**, 2001, Effets chroniques des pesticides sur la santé : état actuel des connaissances, *ORS Bretagne*, 88p.
- UNIVERS NATURE**, 2002, Homme, nature et pesticides – Alerte générale.
- WAITE D.T., CESSNA A.J., KERR L.A., SNIHURA A.D.**, 2004, Environmental concentrations of agricultural herbicides in Saskatchewan, Canada : Bromoxynil, dicamba, diclofop, MCPA and trifluralin, *J. Environ. Qual.*, **33**, 1616-1628.