

Hiver 2002-2003

# Mesure des produits phytosanitaires dans l'air en Champagne-Ardenne



ATMO Champagne Ardenne - 2, esplanade Roland Garros  
BP 236 - 51686 REIMS cedex 2



## Remerciements

*Nous remercions vivement le Conseil Régional et l'Union des Industries de la Protection des Plantes pour leur participation financière qui a permis le déroulement de cette campagne. Nous remercions également tous les partenaires techniques de cette étude : l'Institut National de l'Environnement et des RISques industriels , le Service Régional de la Protection des Végétaux de la Direction Régionale de l'Agriculture et de la Forêt Champagne Ardenne pour leur collaboration, ainsi que la Maison de Champagne Pommery et le lycée agricole Somme-Vesle pour la mise à disposition des lieux.*

# SOMMAIRE

<b><u>INTRODUCTION</u></b> .....	<b>1</b>
<b><u>I. LES PRODUITS PHYTOSANITAIRES</u></b> .....	<b>2</b>
I.1. DEFINITION.....	2
I.2. BREF HISTORIQUE .....	2
<b><u>II. LE TRANSFERT DES PESTICIDES DANS L'ATMOSPHERE</u></b> .....	<b>3</b>
<b><u>III. INFORMATIONS ENVIRONNEMENTALES ET SANITAIRES</u></b> .....	<b>4</b>
III.1. REDUIRE L'IMPACT DES PRODUITS PHYTOSANITAIRES SUR L'ENVIRONNEMENT .....	4
III.2. EFFETS DES PESTICIDES SUR LA SANTE .....	4
<b><u>IV. SITES DE PRELEVEMENT</u></b> .....	<b>5</b>
<b><u>V. CHOIX DES PESTICIDES</u></b> .....	<b>7</b>
<b><u>VI. METHODES DE PRELEVEMENT ET D'ANALYSE DES PESTICIDES</u></b> .....	<b>8</b>
VI.1. METHODE DE PRELEVEMENT.....	8
VI.2. METHODE D'ANALYSE.....	9
<b><u>VII. RESULTATS</u></b> .....	<b>10</b>
VII.1. FREQUENCE DE DETECTION.....	10
VII.2. CONCENTRATIONS MAXIMALES .....	12
VII.3. CONCENTRATIONS MOYENNES .....	13
<b><u>CONCLUSION</u></b> .....	<b>14</b>

## ANNEXES

## INTRODUCTION

Les produits destinés à lutter contre les organismes jugés nuisibles, sont utilisés, en quantités importantes, dans différents domaines d'application : en premier lieu l'agriculture, mais aussi la voirie (entretien des routes et des voies ferrées) et divers usages privés (jardinage, traitement de locaux,...). La France est l'un des principaux pays utilisateurs de pesticides, avec une grande diversité des substances actives et formulations commercialisées. A ce titre, la réglementation et notamment la parution du décret 89-3 relatif à la qualité des eaux d'alimentation fixe le seuil de 0,5 µg/l pour les pesticides totaux et 0,1 µg/l pour chaque pesticide identifié. Or si nous buvons au maximum deux litres d'eau par jour, nous respirons quotidiennement entre quinze et dix huit mètres cubes d'air ...

En période de traitements, une partie des produits épandus n'atteint pas la cible visée et est transférée dans l'atmosphère. En 1997, des traces de pesticides sont retrouvées dans des eaux de pluies recueillies aussi bien en milieu urbain qu'en milieu rural alors que les techniques de mesure dans l'air n'en étaient encore qu'au stade prospectif. Depuis, des protocoles de prélèvement et d'analyse associés à des techniques analytiques de pointe ont permis la mesure des pesticides dans l'air ambiant.

La région Champagne-Ardenne a une activité agricole et viticole importante qui la place dans les premiers rangs français quant à la consommation de produits phytosanitaires. Ce thème a donc été largement repris dans le groupe de travail n°4 du PRQA (Plan Régional pour la Qualité de l'Air), qui s'intitule "agriculture et qualité de l'air". Le sujet étant novateur et essentiel, il fait l'objet d'un grand nombre d'orientations décrites dans ce plan dont la mise en place de mesures de ces composés dans l'air ambiant afin d'établir un état des lieux sur la région.

En 2001, l'INERIS (Institut National de l'Environnement et des RISques industriels ) a été chargé, au sein du LCSQA (Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air) d'apporter une aide aux associations agréées de surveillance de la qualité de l'air dans la mesure de ces polluants d'un nouveau type. Cette aide a été sollicitée par ATMO Champagne Ardenne pour des dosages sur un site urbain (agglomération rémoise) et un site rural (dans la Marne) en parallèle. La période d'étude choisie a permis de faire un premier point zéro, les traitements automnaux étant rares ainsi qu'un calage métrologique (voir Bulle d'air n°22). Elle a été suivie par une étude lors des périodes de traitement, au printemps 2002, à l'aide de deux préleveurs acquis par ATMO Champagne Ardenne dans le cadre du contrat de Plan Etat-Région.

Au cours de cette campagne des prélèvements journaliers ont été effectués pendant l'hiver 2002-2003, l'objectif étant de mettre en évidence le niveau de concentration des pesticides éventuellement présents hors période d'utilisation en site urbain, agricole et viticole.

# I. LES PRODUITS PHYTOSANITAIRES

## I.1. Définition

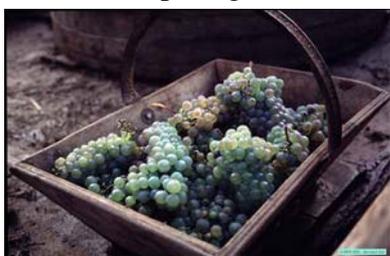
Le terme pesticides, dérivé du mot anglais « pest » (fléau), désigne les substances ou préparations utilisées pour la prévention, le contrôle ou l'élimination d'organismes jugés indésirables pour les cultures, qu'il s'agisse de plantes, d'animaux, de champignons ou de bactéries. On trouve donc dans cette catégorie des insecticides, des fongicides, des herbicides, des raticides, etc... Les produits phytosanitaires (relatifs aux soins à donner aux végétaux). Ces derniers englobent plus largement les pesticides et d'autres produits chimiques ou naturels.



## I.2. Bref historique

L'introduction des pesticides dans les cultures remonte à l'antiquité. L'usage du soufre paraît remonter à 1000 ans avant J.C., l'arsenic était déjà recommandé par les naturalistes latins et les produits arsenicaux sont connus en Chine au 16<sup>ème</sup> siècle ; c'est vers la fin de celui-ci que sont signalées les propriétés insecticides de certaines plantes comme le tabac .

L'utilisation plus généralisée des pesticides a suivi les progrès de la chimie minérale. Au 19<sup>ème</sup> siècle, les traitements sont à base de sels de métaux (arsenic, cuivre) et de soufre. L'invasion du vignoble français par le phylloxera fut maîtrisée par l'utilisation de la « bouillie bordelaise », mélange de sulfate de cuivre et de chaux. Sur les cultures de pommes de terre, le « vert de Paris », composé d'acétate et d'arséniate de cuivre fut utilisé pour lutter contre le doryphore.



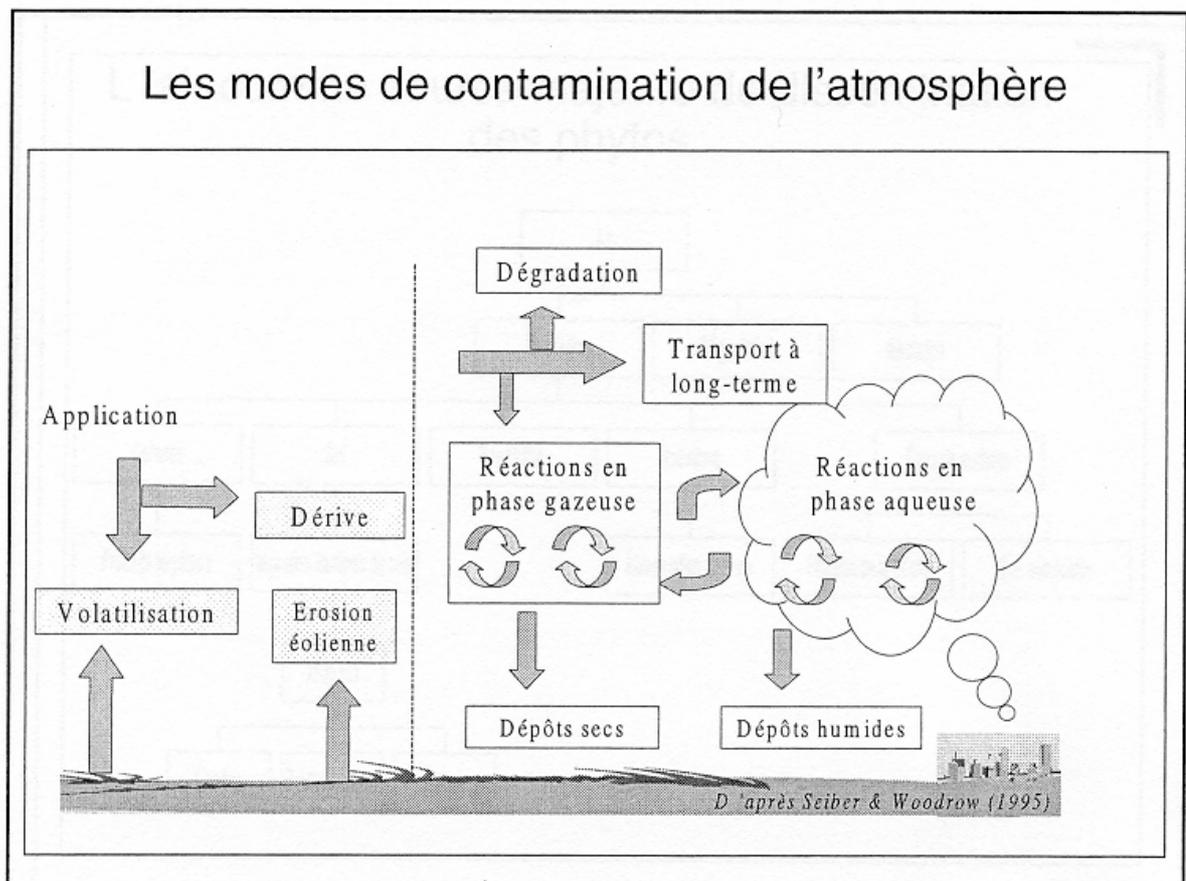
Entre les deux guerres, l'élaboration des produits phytosanitaires s'appuie sur le développement de l'extraction de produits organiques en provenance des colonies. C'est le cas du pyrèthre, une poudre provenant de fleurs du genre chrysanthemum, cultivées dans les colonies africaines ou de la roténone, extraite de certaines légumineuses exotiques d'Asie tropicale.

C'est au cours de la seconde guerre mondiale que naissent de nombreuses molécules. Les recherches militaires, qui avaient déjà perfectionné des gaz de combat, mirent en évidence les propriétés insecticides de certains composés chlorés. A la fin de la guerre, l'industrie du chlore connut alors une forte expansion en développant de nombreux pesticides organochlorés. Dans les années 50, des insecticides comme le DDT sont utilisés en grandes quantités pour détruire les moustiques responsables entre autres de la malaria, et en agriculture (élimination du doryphore). D'autres pesticides sont mis au point pour l'industrie des textiles et du bois, pour l'usage domestique (aérosols tue-mouches), pour l'entretien des routes et pour une utilisation en médecine. Progressivement, et afin d'éviter des phénomènes de persistance dans l'environnement et de bioaccumulation, ces organochlorés ont été remplacés par d'autres familles de pesticides.

## II. LE TRANSFERT DES PESTICIDES DANS L'ATMOSPHERE

Au cours du traitement phytosanitaire, des proportions variables de pesticides peuvent être transférées dans les sols, l'eau et l'atmosphère qu'ils peuvent ainsi contaminer. Actuellement, la concentration en pesticides dans l'air est peu connue. En effet, le niveau particulièrement bas de concentration ainsi que la nature de ces composés expliquent les difficultés méthodologiques de prélèvement et d'analyse rencontrées lors des premières études.

Lors de l'application, une partie des pesticides peut être ponctuellement transférée dans l'air, par perte due au vent ou par évaporation des gouttelettes. Néanmoins, hors période de traitement et sur des périodes plus longues, des phénomènes supplémentaires comme l'érosion des sols ou la volatilisation depuis la surface d'application contribuent à augmenter les concentrations présentes dans l'air. L'importance de ce transfert des pesticides dépend de nombreuses causes et est liée à de multiples facteurs comme le comportement physico-chimique des pesticides, la nature des sols et des surfaces d'application, les conditions climatiques et les modes de traitement. En outre, ces composés ne sont pas inertes et peuvent être impliqués dans des réactions chimiques en phase aqueuse ou gazeuse et pouvant conduire à des dégradations du pesticide répandu (métabolites). Ces émissions conduisent donc à des concentrations en pesticides très variables dans le temps et dans l'espace.



### **III. INFORMATIONS ENVIRONNEMENTALES ET SANITAIRES**

#### **III.1. Réduire l'impact des produits phytosanitaires sur l'environnement**

En août 2000, a été lancé par le ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement un plan national de lutte contre les pollutions dues aux produits phytosanitaires. L'objectif est d'améliorer les pratiques des utilisateurs professionnels de ces produits, qu'ils soient agricoles ou non.

Les mesures incluent :

- la mise en place d'une filière de récupération des emballages vides de produits phytosanitaires afin de collecter plus de 50% des emballages vides d'ici 2006, et d'une filière de récupération des produits non utilisés
- le renforcement des contrôles de l'utilisation des produits phytosanitaires
- le développement des techniques de protection des cultures, alternative à la lutte chimique
- le soutien d'actions préventives développées sur des bassins versants prioritaires

#### **III.2. Effets des pesticides sur la santé**

Les risques pour la santé dépendent de la toxicité des matières actives et de leurs concentrations dans les milieux d'exposition (air, eau, aliments).

Les effets à court terme dont les symptômes (brûlures des yeux, lésions cutanées, effets neurologiques, troubles hépatiques pouvant conduire à la mort) apparaissent dans les heures ou les jours qui suivent une exposition massive sont bien documentés.

Malgré les difficultés méthodologiques pour relier des effets survenant dans le long terme à des expositions passées aux produits phytosanitaires, des données de plus en plus nombreuses font état de pathologies liées à des expositions répétées à faibles doses et notamment : des troubles respiratoires, ophtalmologiques et cutanés, des effets neurotoxiques (comme, par exemple, la maladie de Parkinson), des effets cancérigènes (cancers hématologiques, du cerveau ...), des troubles de la reproduction (malformations congénitales, infertilité ...). Ces effets peuvent survenir plusieurs mois ou années après l'exposition.

*Source : Direction Régionale des Affaires Sanitaires et Sociales de Champagne Ardenne.*

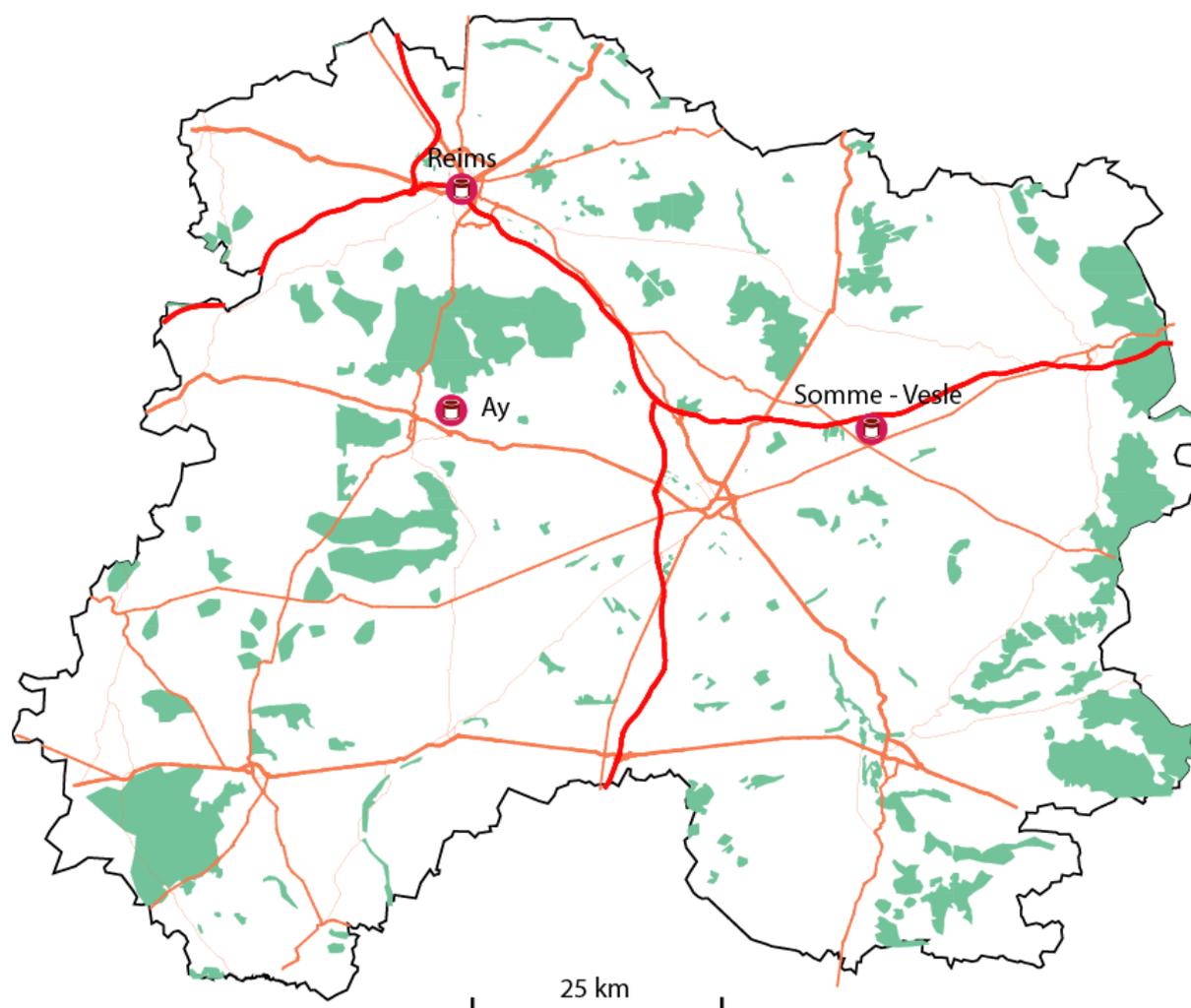
#### IV. SITES DE PRELEVEMENT

L'étude effectuée dans la Marne comporte deux phases, l'une en zone viticole, l'autre en zone de grandes cultures. Pour chacune de ces phases, un prélèvement en parallèle est effectué en zone urbaine.

\*site viticole: vendangeoir de la maison de Champagne Pommery à **Aÿ**

\*site de grandes cultures : lycée agricole de **Somme-Vesle**

\*site urbain : station fixe de mesure « Val de Murigny » à **Reims**



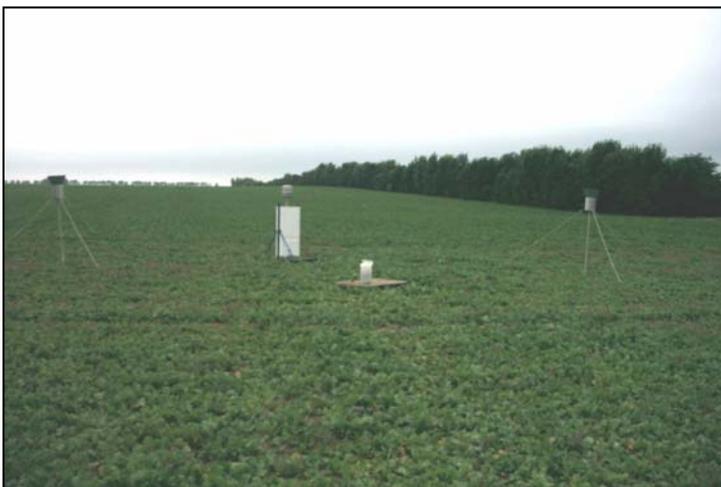
Sites de mesure des pesticides dans le département de la Marne



Site urbain : Quartier  
Val de Murigny à Reims



Site viticole : Aÿ



Site grandes-cultures :  
Somme-Vesle

## V. CHOIX DES PESTICIDES

L'INERIS a établi une liste des principales matières actives utilisées en France, selon différents critères : le caractère toxicologique, le tonnage, la volatilité, la famille chimique (mode d'action), la facilité d'analyse. Le Service Régional de la Protection des Végétaux a répertorié les différentes utilisations ainsi que les périodes d'épandage des principales matières actives utilisées en Champagne-Ardenne. Les matières actives ainsi sélectionnées ont été soumises au laboratoire chargé des analyses afin de valider les protocoles analytiques pour chaque substance. Au total 30 substances ont été choisies pour cette étude (voir ci-dessous).

Substance active	Type
Aclonifen	H
Alachlore	H
Alpha-HCH	I
Atrazine	H
Azoxystrobine	F
Chloropyriphos éthyl	I
Chlorothalonil	F
Chlortoluron	H
Cyprodinil	F
Déisopropylatrazine	M
Deltamétrine	I
Déséthylatrazine	M
Diflufénicanil	H
Diuron	H
Endosulfan	I
Fenoxaprop ethyl	H
Fenpropimorphe	F
Fluzilazole	F
Gamma-HCH (Lindane)	I
Isoproturon	H
Métolachlore	H
Oxadiazon	H
Parathion éthyl	I
Parathion methyl	I
Pendiméthaline	H
Simazine	H
Tébuconazole	F
Tébutame	H
Terbutylazine	H
Trifluraline	H

**F:** fongicide  
**H:** herbicide  
**I:** insecticide  
**M:** métabolite

## VI. METHODES DE PRELEVEMENT ET D'ANALYSE DES PESTICIDES

Les prélèvements ont été effectués en décembre 2002 et en janvier 2003 :

- Sur sites viticole et urbain du 9 au 12 décembre 2002
- Sur sites grandes cultures et urbain du 16 au 19 décembre 2002
  
- Sur site grandes cultures et urbain : du 13 au 16 janvier 2003
- Sur sites viticole et urbain : du 20 au 23 janvier 2003

Les protocoles suivis pour le prélèvement et l'analyse s'appuient sur les méthodes américaines EPA T0-10A et EPA T0- 4A. (Environnement Protection Agency)

### VI.1. Méthode de prélèvement

Les prélèvements sont journaliers. L'air est aspiré par un préleveur (type Digitel) haut débit de  $30\text{m}^3/\text{h}$  ( $700\text{ m}^3/\text{jour}$ ). Chaque préleveur est équipé :

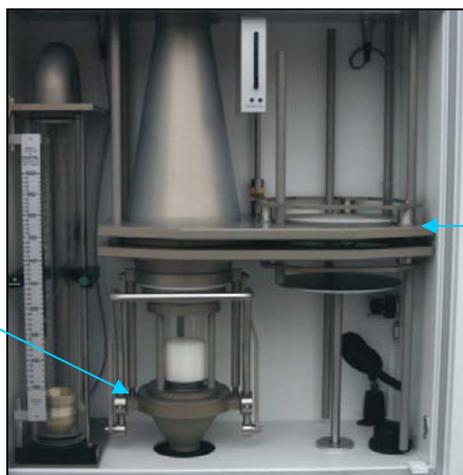
- d'un filtre en fibres de quartz destiné à recueillir les particules inférieures à  $10\text{ }\mu\text{m}$
- d'une mousse PUF (polyuréthane) piégeant les gaz.

En parallèle aux prélèvements d'air, un recueil des éventuelles eaux de pluie est réalisé pour valider la liste des pesticides établie.

La nacelle comportant la mousse a fait l'objet d'une adaptation spéciale de l'appareillage, validée par l'INERIS. Chaque support (filtre et nacelle contenant la mousse) est préalablement traité par le laboratoire chargé des analyses afin d'éliminer toute souillure accidentelle extérieure.



*Nacelle contenant la mousse en polyuréthane*



*Vue intérieure de l'appareillage*



*Filtre quartz*

Selon le protocole mis au point par l'INERIS, les échantillons sont conservés, à l'abri de la lumière, dans un papier d'aluminium, à une température inférieure à 4°C et acheminés régulièrement au laboratoire sans rupture de la chaîne du froid.

Tous les 6 jours, filtres et mousses sont transportés congelés au laboratoire chargé des analyses de même que les eaux de pluie éventuellement recueillies.

## **VI.2. Méthode d'analyse**

Afin de maîtriser l'ensemble de la chaîne, du prélèvement à l'analyse, plusieurs vérifications permettent de :

- s'assurer de l'absence de contamination (du matériel, des solvants).
- connaître le taux de perte d'échantillon lors du prélèvement et de l'analyse (à l'aide de marqueurs)

Les pesticides sont extraits de leur support par voie chimique à l'aide d'un mélange de solvants.

L'extrait obtenu est purifié puis concentré jusqu'à un volume de quelques millilitres.

L'analyse proprement dite est réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.



*Passeur d'échantillons  
de l'appareil ICP-MS  
servant aux analyses*

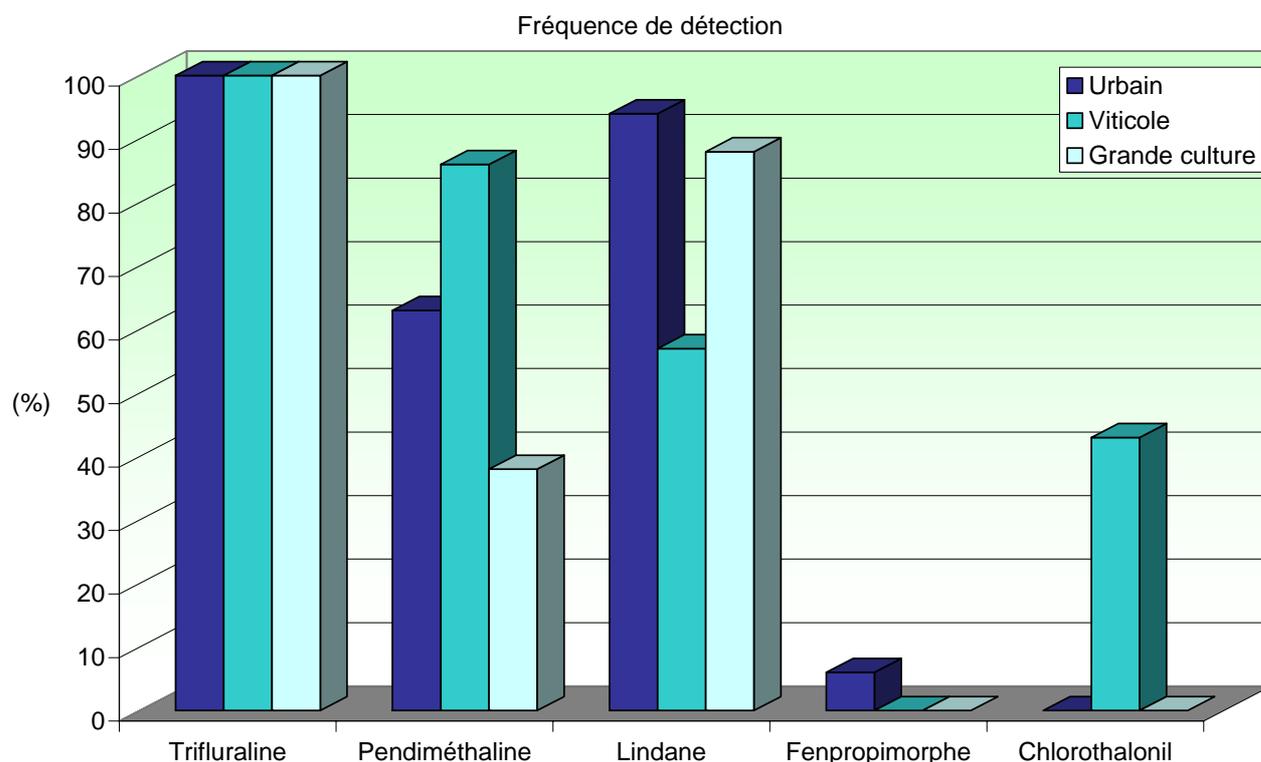
## VII. RESULTATS

Seuls les résultats des échantillons gazeux et particulaires seront exposés. Sur les échantillons d'eau de pluie recueillis, aucun composé n'a pu être chiffré, toutes les valeurs étant inférieures aux limites de détection.

### VII.1. Fréquence de détection

Les graphes suivants présentent les composés détectés sur l'ensemble de la campagne selon :

- le type de site (urbain, viticole, grandes cultures),
- le type de phase (gazeuse/ particulaire).



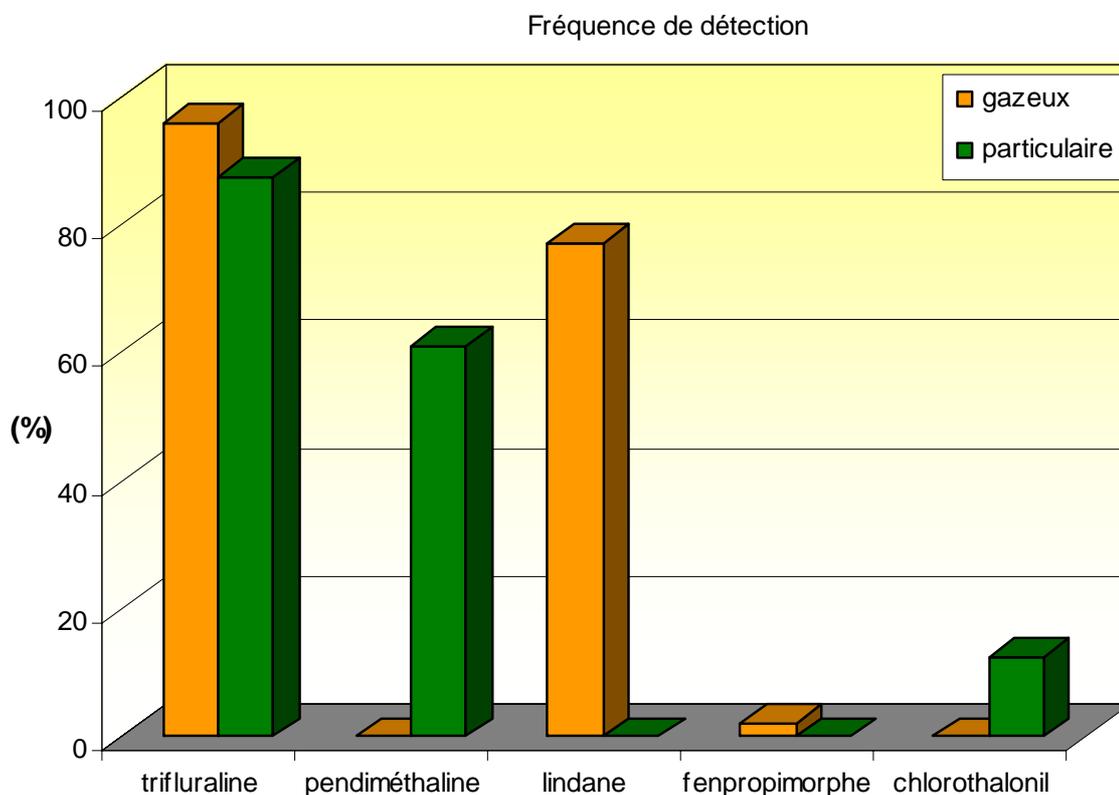
Sur les 30 composés recherchés, 5 ont été détectés durant cette période.

La trifluraline est détectée systématiquement et ce, sur les 3 sites. La trifluraline est un herbicide de la famille des toluidines. Elle est assez utilisée sur les zones de grandes cultures de la région telles que les céréales, le tournesol, le colza, le pois, la féverole... Les traitements sont effectués en mars/avril.

La pendiméthaline et le lindane sont également détectés sur les 3 sites en proportions significatives. La pendiméthaline est un herbicide de la famille des toluidines à usage « vignes » et « grandes cultures », qui est peu utilisé. Les périodes d'application sur vigne sont en février/mars, et sur grandes cultures de mars à mai et de novembre à décembre. Le lindane fait partie des polluants organiques persistants, c'est un insecticide interdit d'utilisation agricole en France depuis le 1<sup>er</sup> juillet 1998.

Le fenpropimorphe est détecté seulement en milieu urbain. C'est un fongicide de la famille des morpholines assez utilisé en Champagne-Ardenne sur les grandes cultures telles que les céréales, la betterave, le tournesol. Sa période d'utilisation s'étend surtout d'avril à juin sur grandes cultures.

Le chlorothalonil est détecté seulement en milieu viticole. C'est un fongicide dérivé du benzène assez utilisé en grandes cultures d'avril à juin principalement, ainsi que sur les cultures de pommes de terre d'avril à novembre. Il peut-être aussi employé pour la vigne mais son utilisation reste limitée dans la région.

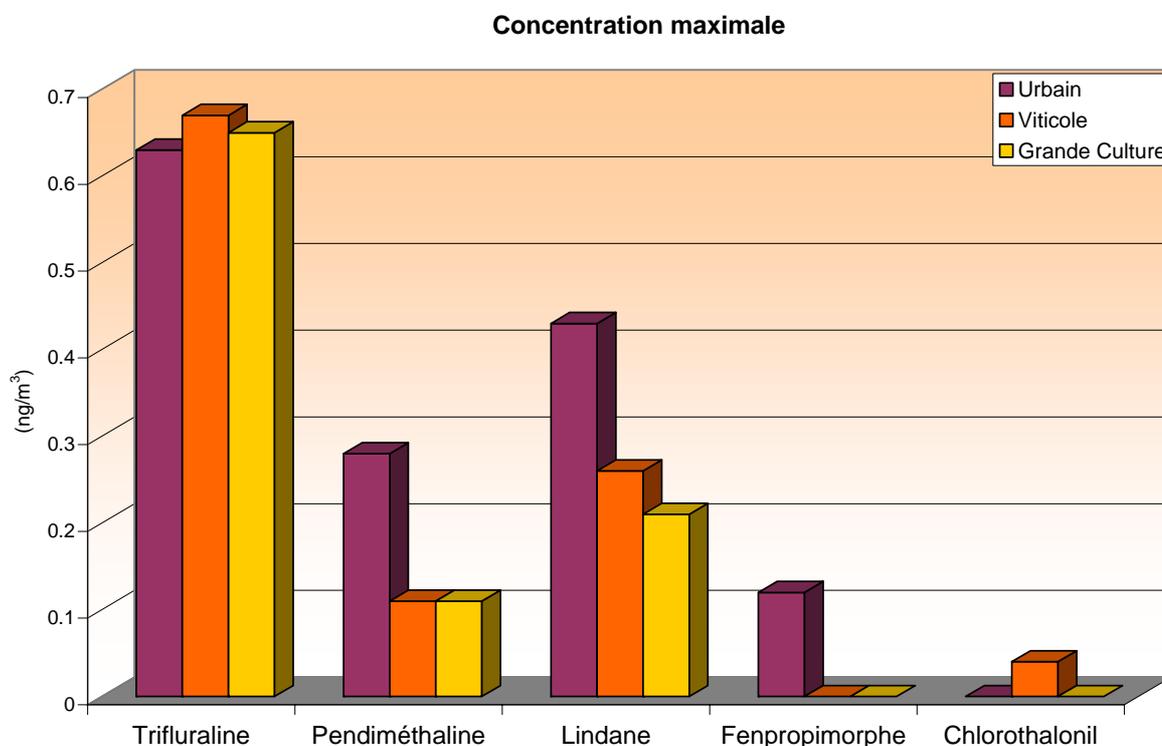


La trifluraline est détectée à la fois sous forme gazeuse et sous forme particulaire.

La pendiméthaline et le chlorothalonil sont présents uniquement sous forme particulaire, alors que le lindane et le fenpropimorphe sont présents sous forme gazeuse. Les composés présents sous forme particulaire sont éliminés par dépôt humide ou sec. L'élimination des composés sous forme gazeuse est tributaire de leur affinité pour l'eau. Les pesticides en phase gazeuse possédant une forte affinité pour l'eau pourront être éliminés par les précipitations, alors que les pesticides n'ayant pas d'affinité avec l'eau ont généralement des temps de résidence dans l'atmosphère plus grands.

## VII.2. Concentrations maximales

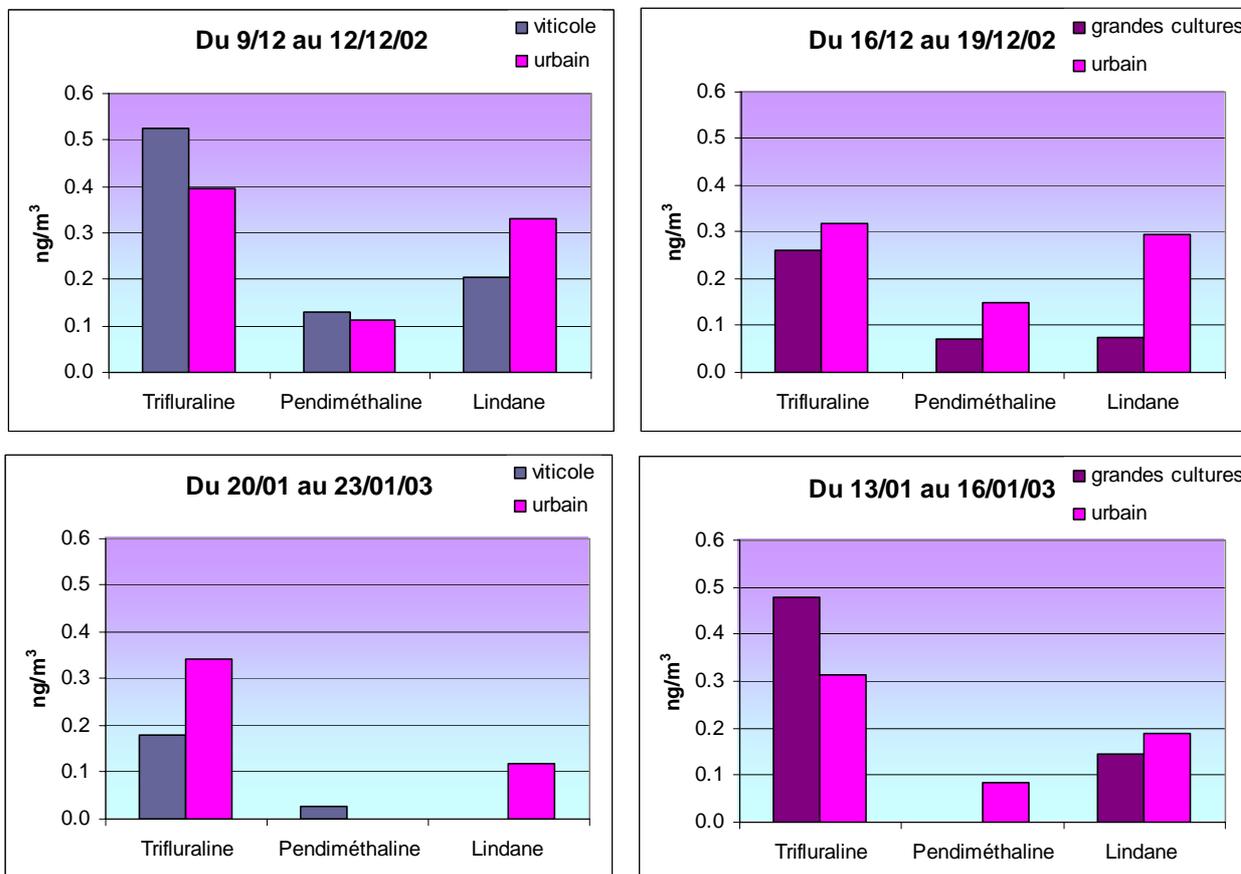
Le graphe suivant présente les concentrations maximales par type de site sur l'ensemble de la campagne.



Les concentrations maximales n'excèdent pas 0,7 ng/m<sup>3</sup>. Les concentrations maximales des composés fréquemment détectés comme le lindane ou la pendiméthaline, qui ne dépassent pas 0,5 ng/m<sup>3</sup>, sont faibles mais restent supérieures à celles des autres pesticides détectés (fenpropimorphe et chlorotalonil).

### VII.3. Concentrations moyennes

Les graphes ci-dessous présentent les concentrations moyennes des 3 pesticides détectés sur la totalité des sites.



Globalement les proportions des 3 polluants sont similaires quelque soit le site. La trifluraline est plus abondante que le lindane, qui est lui même plus abondant que la pendiméthaline. Ces niveaux correspondraient donc à des niveaux de fond (moyenne inférieure à 0,4 ng/m<sup>3</sup>).

Moyennes (ng/m <sup>3</sup> )	Urbain	Vigne	Culture
Trifluraline	0.34	0.33	0.37
Pendiméthaline	0.23	0.07	0.07
Lindane	0.30	0.15	0.11

Toutefois, le lindane a tendance à se retrouver en quantité plus importante en ville qu'à la campagne. Bien qu'interdit d'utilisation en milieu agricole en France depuis le 1<sup>er</sup> juillet 1998, on le retrouve encore dans l'atmosphère. Sa présence pourrait résulter d'un transport à longue distance de pays dans lesquels ce produit est encore utilisé, et/ou bien de sa persistance dans l'atmosphère du fait de ses propriétés rémanescentes. Sa présence plus importante en milieu urbain pourrait être due à l'utilisation de produits médicaux et vétérinaires comme traitement contre les poux et la gale.

## CONCLUSION

L'étude a permis d'identifier parmi les composés recherchés, les composés présents dans l'atmosphère en dehors des périodes d'utilisation agricole. Parmi les 30 substances recherchées, 5 ont été retrouvées sur les sites de mesure.

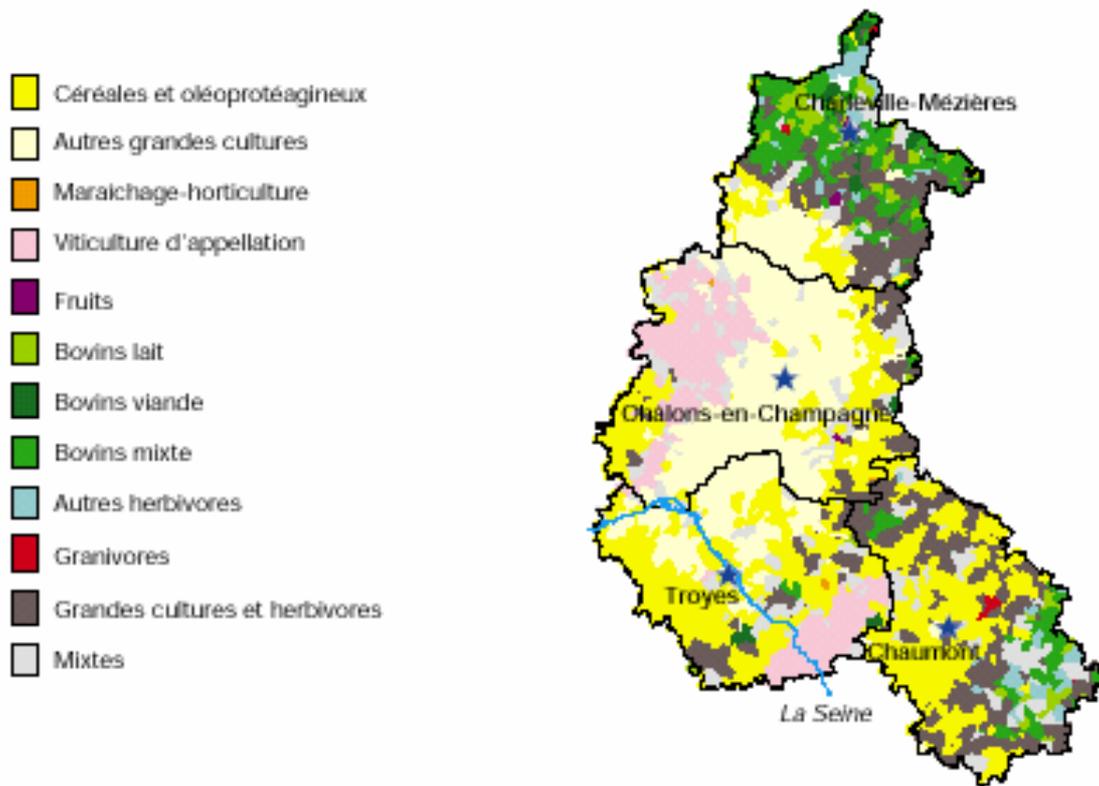
Ces composés sont présents aussi bien en milieu urbain que rural. Les proportions des produits phytosanitaires mesurés restent relativement constantes au cours du temps quelque soient les sites. Les teneurs relevées (inférieures à  $0,7 \text{ ng/m}^3$ ) correspondent donc à des niveaux de fond. Toutefois, une source urbaine pour le lindane ne peut pas être exclue.

Par rapport au nombre total de pesticides analysés, un faible nombre est détecté. Cela pourrait signifier une faible pollution, ou bien que certains pesticides présents dans l'atmosphère ne sont pas inclus dans la liste initiale de 30 substances. Pour les études suivantes, cette liste a donc été élargie à une soixantaine de composés afin d'affiner l'exposition à ce type de polluant.

# **ANNEXES**

# ANNEXE 1

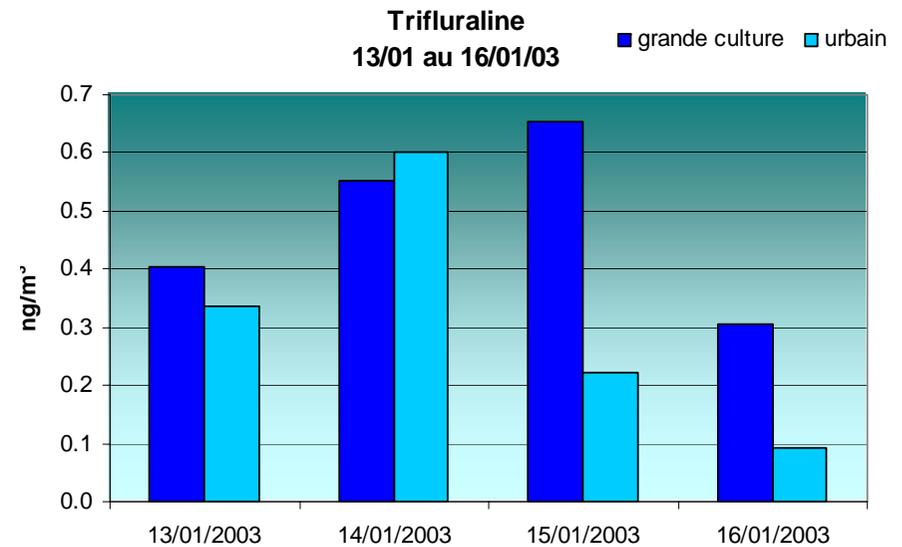
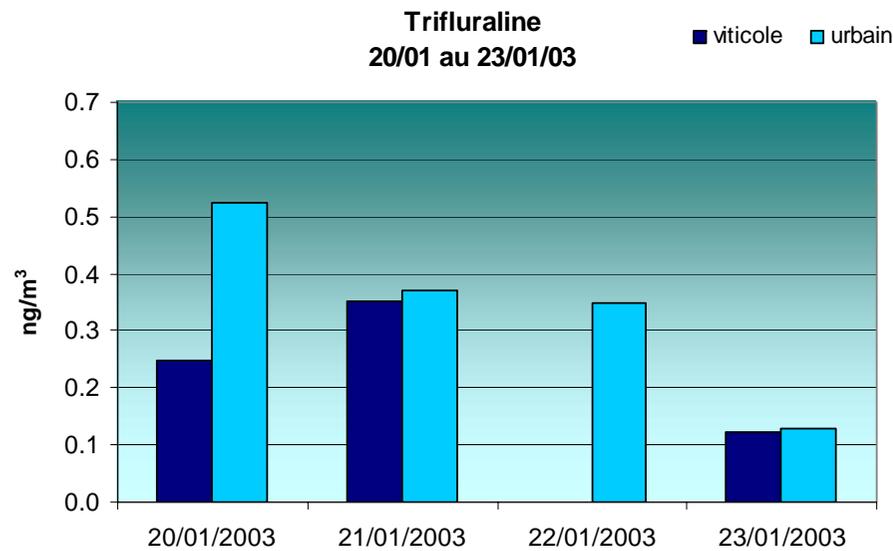
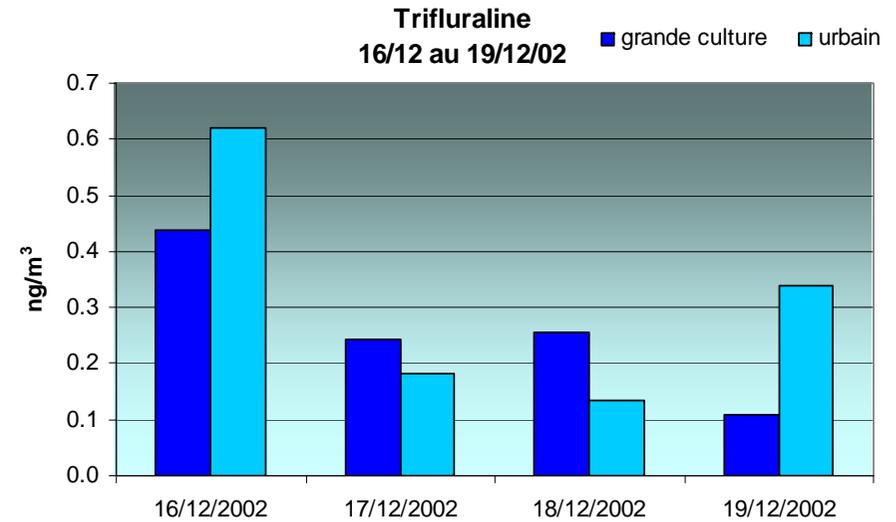
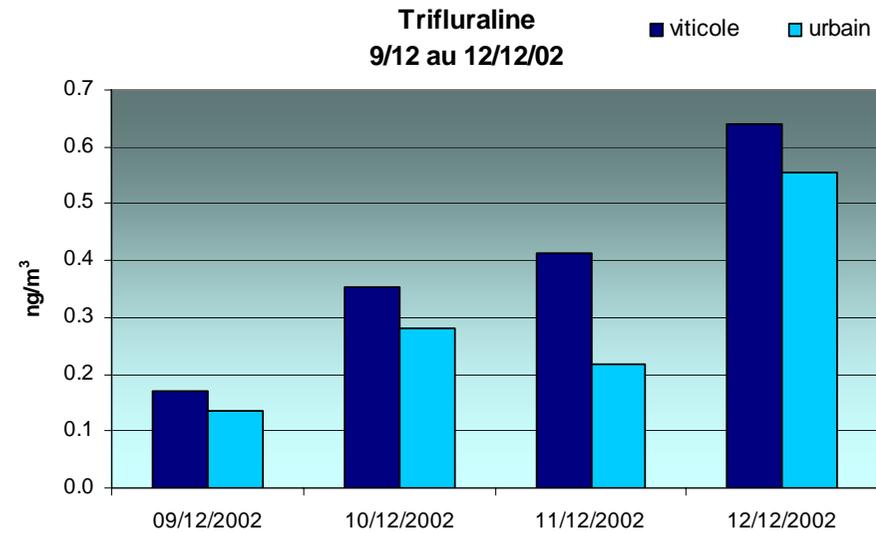
## Zones d'agriculture et d'élevage en Champagne Ardenne



Source : Agreste Champagne Ardenne, recensement agricole 2000

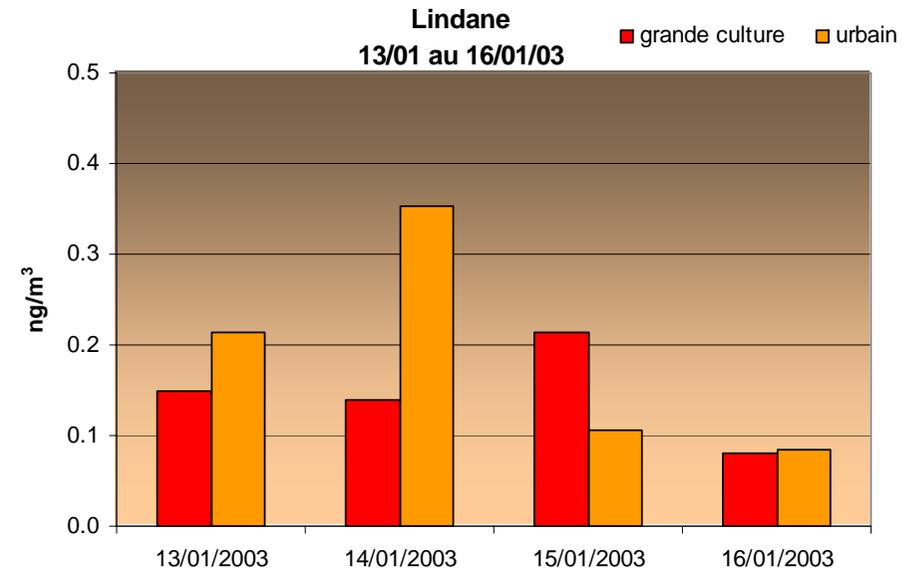
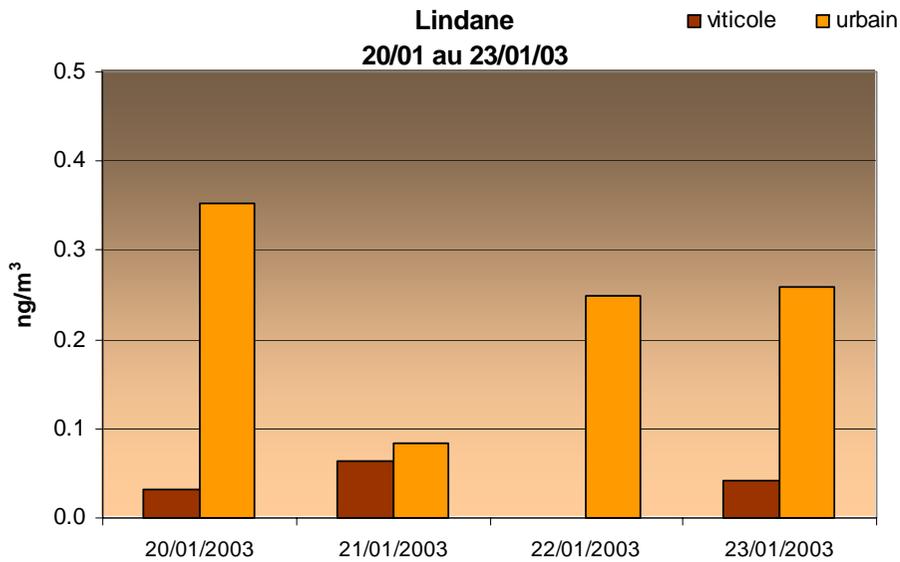
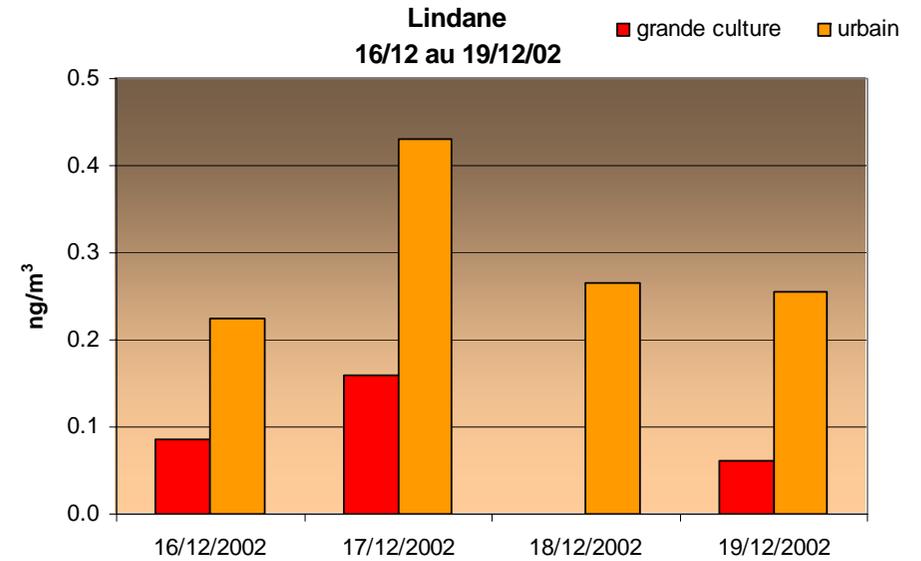
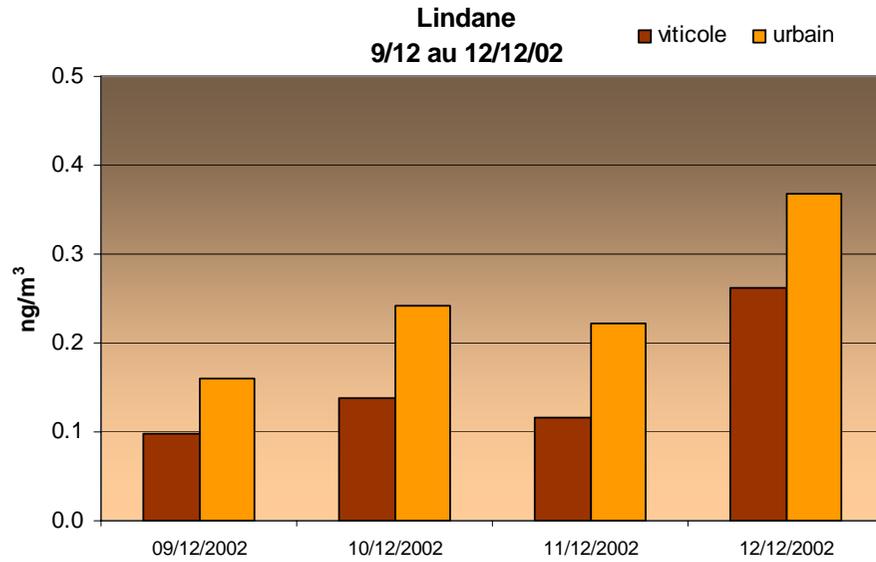
## ANNEXE 2

### Evolution des principaux pesticides mesurés



## ANNEXE 2 (suite)

### Evolution des principaux pesticides mesurés



## ANNEXE 2 (suite)

### Evolution des principaux pesticides mesurés

