

Recherche de composés phytosanitaires dans l'air ambiant et l'eau de pluie en Midi-Pyrénées (en deux points de mesures à Peyrusse-Vieille et à Colomiers) ORAMIP – mars 2002-mars 2003

Research of pesticides in ambient air and rainwater in Midi-Pyrénées (in two sites at Peyrusse-Vieille and Colomiers) ORAMIP – March 2002-March 2003

Mariam MEYBECK*, Jean-Pierre DELLA MASSA*

Résumé

Cet article dresse le bilan d'une année de mesures systématiques de composés phytosanitaires dans l'air ambiant et l'eau de pluie, de mars 2002 à mars 2003, en deux sites de la région Midi-Pyrénées. Les lieux de mesures ont été choisis pour leur éloignement de toute source directe de contamination agricole : Peyrusse-Vieille, station du réseau MERA-EMEP (Mesures de retombées atmosphériques – *European Monitoring Evaluation Program*), dans le Gers, et Colomiers, en première couronne de la périphérie toulousaine. Les pesticides recherchés ont été détectés dans au moins une des trois phases, gazeuse, particulaire ou aqueuse. Les concentrations obtenues sont du même ordre de grandeur sur les deux sites. Les plus importantes sont généralement détectées au printemps. Pour la première fois, l'étude de l'ORAMIP montre que l'activité agricole de Midi-Pyrénées a une incidence sur la qualité de l'air et l'eau de pluie non seulement en milieu rural, mais également en milieu péri-urbain.

Abstract

This paper brings to light the results of a complete year of pesticides systematic measurements in ambient air and rainwater, from March 2002 to March 2003, in two sites of Midi-Pyrénées. Measurement locations have been chosen because of their distance from agricultural contaminations direct sources: Peyrusse-Vieille, MERA-EMEP net station, in Gers, and Colomiers, in the first Toulouse agglomeration circle. Researched pesticides have been detected in at least one of the three phases, gaseous, particular or aqueous phase. Concentrations obtained are of the same level on the two sites, and the most important ones have generally been detected at springtime. For the first time, the ORAMIP study shows that Midi-Pyrénées agricultural activity has a direct incidence on ambient air and rainwater quality, not only in the rural areas, but also in suburban areas.

* Observatoire Régional de l'Air en Midi-Pyrénées – ORAMIP (Association Agréée de Surveillance de la Qualité de l'Air), 19 avenue Clément Ader, 31770 Colomiers.

Introduction

Depuis 1990, la Direction régionale de l'agriculture et de la forêt de Midi-Pyrénées suit la qualité des eaux des rivières du bassin versant d'Auradé [1], dans le Gers. Des mesures d'eau de pluie ont également été effectuées depuis 1994.

Suite à la loi sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie (LAURE) signée le 30 décembre 1996, le Plan régional de la qualité de l'air (PRQA) de Midi-Pyrénées, signé en juin 2000, proposait de mettre en place des études relatives aux conséquences de l'activité agricole sur la qualité de l'air, afin d'avoir une bonne connaissance de l'état des lieux en la matière, dans la région, et d'envisager les éventuelles suites à donner. Dès 1998, la réflexion sur des mesures de composés phytosanitaires dans l'air ambiant en Midi-Pyrénées par l'ORAMIP a démarré.

Certains pesticides font partie de la famille des polluants organiques persistants (POP), qui sont des toxiques persistant dans l'environnement, voyageant à l'échelle planétaire et s'accumulant dans notre organisme *via* les chaînes alimentaires et la respiration. De nombreuses études de par le monde ont montré le lien entre les pesticides et la survenue de cancers chez l'adulte, professionnel agricole, riverain de zones agricoles, ou dont les parents ont une activité agricole : corrélation chez les professionnels entre la leucémie et exposition au 2,4D et à l'atrazine en Californie [2], doublement de la fréquence du lymphome non hodgkinien chez des riverains de zones agricoles pulvérisées aux herbicides au Canada [3], risque accru de cancers du rein chez des professionnels exposés aux pesticides en Italie [4], plus forte proportion de cancer des testicules chez des enfants dont les parents ont une activité agricole en Norvège [5]. En France, les études du Pr J.-F. Viel [6,7] montrent que « la mortalité par cancer [...] du cerveau [...] et l'exposition aux pesticides utilisés dans les vignes [...] » sont statistiquement liés.

Selon l'Institut français de l'environnement (IFEN) [8], près de 100 000 tonnes de substances actives à usage phytosanitaire ont été vendues en France métropolitaine en 2000, plaçant notre pays, fin 2002, comme le premier plus gros consommateur de produits phytosanitaires en Europe occidentale, en volume de substances actives, le rapport à la surface agricole utile le classant dans la moyenne. Selon l'Union des industries de protection des plantes (UIPP) [9], le chiffre d'affaires des marchés phytosanitaires par région du monde en 2002 classait l'Europe occidentale à égalité avec l'Asie, derrière l'Amérique du Nord. L'analyse du chiffre d'affaires français de 2002 montre que la tendance à la baisse, amorcée après le pic de 1999 dû à la réforme de la PAC (120 000 tonnes de pesticides vendues), persiste, avec une réduction des tonnages de 25 % par rapport à 1997 (82 500 tonnes en 2002 contre 109 700 en 1997).

Outre cette baisse du chiffre d'affaires du marché phytosanitaire, la directive européenne 91/414/CE, adoptée en 1991 et en vigueur depuis le 15 juillet 1993, réoriente les mises sur le marché des composés phytosanitaires. Cette directive constitue la base juridique d'un système d'homologation harmonisé au sein de l'Union européenne, pour lequel il doit y avoir une évaluation des nouvelles substances actives mises sur le marché européen après le 15 juillet 1993, et une réévaluation des 800 anciennes substances actives commercialisées avant cette date, selon les nouveaux critères. Ainsi, de nombreuses substances ont été retirées du marché, comme par exemple le lindane en 1998, et plus récemment l'atrazine en 2003.

Le but de l'étude, outre de répondre aux exigences du PRQA, était également d'avoir des bases de travail pour des travaux futurs sur l'impact des pesticides dans l'air sur la santé et sur l'environnement.

Méthodologie

La trame de l'étude a été définie : réalisation de prélèvements de composés phytosanitaires pendant une année, en phases gazeuse, particulaire et dans l'eau de pluie, sur deux sites non influencés directement par les pratiques agricoles, afin d'avoir des teneurs « de fond », en milieu périurbain à Colomiers, et en milieu rural à Peyrusse-Vieille.

Les sites de mesures

Deux sites de mesures ont été choisis :

Le village de **Peyrusse-Vieille**, dans le Gers, 80 habitants au recensement de 1999 (population totale), est le siège de la station française MERA-EMEP de typologie « **rurale nationale** ». Le site est isolé, éloigné de toute influence polluante atmosphérique, qu'elle soit liée à une infrastructure routière, industrielle, ou agricole, et mesure donc un « bruit de fond » de la pollution de l'air au niveau national.

La ville de **Colomiers**, 28 988 habitants au recensement de 1999 (population totale), est située dans la première couronne de la périphérie ouest de l'agglomération toulousaine. La station de mesures est de typologie « **périurbaine** » ; c'est une station de mesures de l'exposition des personnes.

Ces deux sites comportent une station fixe de mesures de l'ORAMIP comprenant des mesures de paramètres météorologiques, vitesse et direction du vent, température, humidité relative, ensoleillement, et en plus pour Peyrusse-Vieille, la pluviométrie (ou hauteur d'eau). Ils sont situés à environ 112 km l'un de l'autre, Peyrusse-Vieille étant presque exactement à l'ouest de Colomiers.

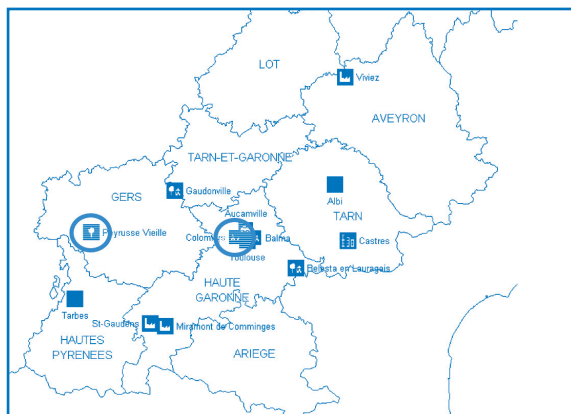


Figure 1.

Carte de la région Midi-Pyrénées avec les deux sites de mesures de pesticides.

(© MapInfo ®. Reproduit avec autorisation

© Claritas ®. Reproduit avec autorisation).

The Midi-Pyrénées map with the two pesticides measurements sites.

(© MapInfo ®. Reproduced with permission.

© Claritas ®. Reproduced with permission).

Les molécules phytosanitaires étudiées

Elles sont au nombre de 13 : **9 herbicides** : alachlore, métolachlore, atrazine, terbuthylazine, isoproturon, trifluraline, oxadiazon, diflufenicanil, fenoxaprop-para-éthyl ; **1 fongicide** : folpel ; **3 insecticides** : parathion-méthyl, α -hexachloro-cyclohexane (α -HCH, isomère du lindane) et lindane (ou γ -HCH).

Ils ont été choisis en fonction de leur utilisation en Midi-Pyrénées, sur les grandes cultures [maïs (alachlore, atrazine, métolachlore), blé (diflufenicanil, fenoxaprop-p-éthyl), tournesol (métolachlore, trifluraline, oxadiazon), colza (trifluraline)], les petites cultures spécifiques vigne [(folpel, terbuthylazine) et arboriculture (parathion-méthyl)], et les zones non agricoles (oxadiazon). D'autres polluants non utilisés en France (α -HCH), peu en Midi-Pyrénées (isoproturon), ou interdits (lindane) ont été également étudiés.

Les caractéristiques physico-chimiques montrent que la trifluraline et le lindane, en solution ou non, sont les molécules les plus volatiles, et que le métolachlore, l'alachlore, et l'atrazine font partie des molécules les plus solubles dans l'eau.

Les effets toxiques, selon les agents, vont de la simple irritation de la peau (fenoxaprop-p-éthyl) à la cancérogénicité (alachlore, folpel et isoproturon) ou la forte toxicité (parathion-méthyl).

Durée et dates des prélèvements

La durée de l'étude a été d'un an : de mars 2002 à mars 2003.

Les prélèvements ont été réalisés simultanément dans la phase gazeuse et la phase particulaire, en parallèle, à Colomiers et à Peyrusse-Vieille. Dans la phase gazeuse et particulaire, 22 dates de prélèvements ponctuels de 24 heures, ont eu lieu une fois

par semaine pendant 10 semaines du 18 mars au 30 mai 2002, puis une fois par mois de juillet à février 2003, puis à nouveau une fois par semaine en mars 2003. Au total, ce sont donc 88 analyses qui ont été effectuées (22 dates pour deux sites et deux phases analysées).

En phase aqueuse, l'eau de pluie a été suivie de fin février 2002 à début avril 2003, avec 56 expositions d'une semaine par site, avec un changement de bouteille, qu'il ait plu ou non ; 22 semaines à Colomiers et 20 à Peyrusse-Vieille ont eu des quantités d'eau de pluie suffisantes pour l'analyse en laboratoire, 11 ont donné des résultats sur chacun des sites.

Techniques de prélèvement

Le **préleveur de gaz et de particules** était un préleveur Megatec **haut débit DA80**, avec une tête de coupure granulométrique PM_{10} . Cette coupure est utilisée pour ne garder qu'une fraction fine des poussières atmosphériques, et s'affranchir de celles de tailles plus importantes, susceptibles de saturer rapidement le filtre compte tenu du fort volume prélevé. En effet, avec cette tête de coupure, le débit d'aspiration doit être réglé à $30 \text{ m}^3/\text{h}$, ce qui conduit, pour 24 heures de prélèvement, à environ 700 m^3 d'air. Chaque site de mesures disposait d'un DA80 équipé pour recevoir des supports de filtres et de mousses, placé dans un local climatisé à 20°C (dans la station mère de Peyrusse-Vieille, et dans un algéco à Colomiers).

Pour la phase gazeuse, le support de prélèvement est une **mousse de polyuréthane** (PUF, *PolyUrethan Foam*) de 75 mm de hauteur, que l'on place dans une nacelle en verre, bouchée à ses deux extrémités, hors prélèvement, par des bouchons en Téflon.

Pour la phase particulaire, le support de prélèvement est un **filtre en fibre de quartz** de 150 mm de diamètre, placé et maintenu par un cerceau en Téflon sur un porte-filtre en acier.

Les travaux de l'Institut national de l'environnement industriel et des risques (INERIS) [10] de détection et de quantification dans l'environnement de substances chimiques préconisent, pour les échantillons aqueux, l'emploi de flacon en verre ou en acier inoxydable. De plus, ils conseillent d'extraire l'échantillon de préférence dans les deux jours suivant le prélèvement (risques de dégradation) ; et si cela n'est pas possible, de conserver les échantillons à l'abri de la lumière et à 4°C . C'est pourquoi, par principe de précaution, pour s'affranchir de tout risque de dégradation de nos échantillons aqueux, le **préleveur d'eau de pluie** que nous avons utilisé est un pluviocollecteur Eigenbrodt réfrigéré à 4°C . Son détecteur d'humidité à l'or fin permet l'ouverture automatique du couvercle dès les premières gouttes de pluie, et sa fermeture à la fin de l'événement pluvieux. L'eau de pluie est ainsi recueillie dans une **bouteille de 10 l, en verre brun**, et conservée à 4°C à l'abri de la lumière pendant les sept jours d'exposition.

Un prélèvement par semaine, toutes les semaines, simultanément à Colomiers et à Peyrusse, nécessitait un changement de bouteille de prélèvement par semaine.

Précautions et assurance qualité

Le **laboratoire** qui a réalisé tous les conditionnements et les analyses est accrédité **COFRAC** (Comité français d'accréditation) pour les analyses physico-chimiques des eaux (1~100-1) et pour l'analyse de contaminants chimiques chez les animaux, dans leurs produits et les denrées alimentaires destinées à l'homme ou aux animaux : résidus de pesticides (1~99-2).

L'**ORAMIP** est certifié **AFAQ ISO 9001 : 2000** (Association française pour l'assurance qualité) pour la réalisation de mesures, d'analyses et d'études sur la qualité de l'air, ainsi que sur l'exploitation et la diffusion des résultats (N° QUA1200218671). Dans ce contexte d'assurance qualité, le suivi des prélèvements a été particulièrement soigné. Un numéro d'identification unique de chaque prélèvement a été défini, depuis le terrain jusqu'au laboratoire.

Afin d'éviter le plus possible les contaminations par manipulation des supports de prélèvement, le conditionnement des mousses, des nacelles, des bouchons, des filtres, des porte-filtres, des boîtes de Petri en verre, ainsi que des bouteilles, a été confié au laboratoire. Les ensembles conditionnés « mousse + nacelle bouchée » et « filtre + porte-filtre + boîte de Petri » étaient placés dans de l'aluminium, puis emballés dans des sacs plastiques à usage unique, numérotés avec l'identifiant unique.

Sur le terrain, au moment des changements de supports d'échantillons, le technicien portait des gants, et ne plaçait que les ensembles « nacelle avec mousse » et « porte-filtre avec filtre ».

Afin d'éviter les pertes par volatilisation, la chaîne du froid au moment de l'échantillonnage jusqu'à son extraction avant l'analyse a été respectée. Le technicien était présent lors de l'arrêt du flux d'air, afin de ne pas laisser l'échantillon hors du flux, pour l'emballer aussitôt et le mettre dans une glacière. Pour ce qui concerne l'eau de pluie, les pluviocollecteurs étaient eux-mêmes réfrigérés à 4 °C.

Les échantillons gazeux et aqueux étaient transportés dans des glacières réfrigérées à 4° C jusqu'au laboratoire, où ils étaient stockés en chambre froide, à 4° C également, avant leur extraction. Le laboratoire avait pour consigne de ne pas stocker les échantillons plus d'une semaine avant extraction.

Techniques analytiques

L'**extraction des filtres** en fibre de quartz est une extraction solide-liquide, par agitation du filtre en fibre de quartz dans un mélange de solvant (dichlorométhane-hexane), dans un flacon fermé, muni d'un agitateur magnétique. Le filtre en fibre de quartz se délite par simple agitation. La solution obtenue est

filtrée et évaporée, puis reprise à l'acétate d'éthyle jusqu'à l'obtention de 1 ml. Cet extrait stable est conservé au froid jusqu'à analyse.

L'**extraction des mousses** en polyuréthane est également une extraction solide-liquide, mais elle est plus complexe que pour les filtres, et nécessite un appareillage sophistiqué : l'ASE, *Accelerated Solvent Extraction*, qui remplace l'extraction par appareil Soxhlet. L'extraction par ASE se fait par imprégnation du même solvant que pour l'extraction des filtres, sous pression et à température élevée, ce qui réduit considérablement le temps d'extraction (environ une heure contre plusieurs cycles de 24 heures).

L'**extraction de l'eau de pluie** est une extraction liquide-liquide, avec le même solvant que précédemment, dans des ampoules à décanter, par agitation magnétique. Un volume minimal de 800 ml d'eau de pluie était nécessaire pour procéder à l'extraction liquide-liquide. L'extrait obtenu est évaporé, puis repris à l'acétate d'éthyle, à nouveau évaporé pour obtenir le volume final à analyser. On dose ainsi une quantité de molécules dans un volume d'extrait toujours identique.

Seul l'isoproturon nécessitait une analyse par chromatographie liquide haute performance avec détecteur ultraviolet (**HPLC-UV**) ; les 12 autres pesticides étudiés étaient analysés par chromatographie en phase gazeuse, avec détecteur par spectrométrie de masse (**GC-MS**).

Pour les 88 analyses, 14 **blancs « air »** ont été réalisés, répartis en : 6 blancs de laboratoire : aucune trace de contamination, 8 blancs de terrain à Colomiers : 3 mousses et 2 filtres ; à Peyrusse-Vieille : 1 mousse et 2 filtres. Seul le blanc de terrain de la mousse à Colomiers, du 10 et 11 décembre 2002, présente une contamination de 0,02 µg de trifluraline, ce qui représente une concentration d'environ 0,03 ng/m³, si la mousse avait été sous le flux d'air prélevé ce jour-là.

Pour les 42 analyses, 1 **blanc « eau de pluie »** en laboratoire a été réalisé, sans aucune trace de contamination (de l'eau pure (1 l) a été analysée après avoir été placée dans une de nos bouteilles et extraite selon le procédé habituel).

Résultats

Résultats en phase « gaz + particules »

La **limite de détection analytique** était, tant pour la phase particulaire que pour la phase gazeuse, de 0,01 µg par filtre ou mousse pour tous les composés sauf pour le fenoxaprop-p-éthyl, le folpel et l'isoproturon, pour lesquels elle était de 0,05 µg par filtre ou mousse.

Au total, sur les deux sites de Colomiers et de Peyrusse-Vieille :

- 4 molécules sont détectées en phase gazeuse : **alachlore, folpel, lindane, trifluraline** ;
- 10 molécules sont détectées en phase particulaire : **folpel, trifluraline, alachlore, lindane (γ-HCH), atrazine, diflufenicanil, métolachlore, oxadiazon, terbutylazine, α-HCH**.

Le folpel et la trifluraline sont détectés à la fois à Colomiers et à Peyrusse-Vieille, et à la fois en phase gazeuse et en phase particulaire.

Sur les 13 molécules étudiées, sans compter l'isoproturon qui n'a jamais pu être analysé en raison de difficultés techniques (son analyse par HPLC requiert une purification de l'échantillon, qui aurait fait perdre l'analyse des autres molécules, qui, toutes, se font par GC-MS), 10 molécules sont détectées en phases gazeuse et/ou particulaire.

Le parathion-méthyl et le fenoxaprop-p-éthyl ne sont pas détectés en milieu gazeux et particulaire.

Les roses des vents tracées pour chaque prélèvement de 24 heures montrent que les conditions de direction et de vitesse du vent peuvent être très différentes d'un prélèvement à l'autre. Ainsi, il aurait été intéressant de pouvoir mettre en parallèle la rose des vents du site et la carte de la culture dominante d'usage de la molécule détectée.

On constate que la plupart des pesticides sont détectés dans l'air à des périodes parfois différentes de celles pour lesquelles il est recommandé qu'ils soient épanchés.

Cependant, excepté pour la trifluraline, on constate que les **teneurs maximales** observées dans l'air ambiant se situent dans la période des **10 semaines printanières** d'épandage intensif, en particulier de début avril à fin mai.

L'alachlore, le métolachlore et l'atrazine sont retrouvés à des périodes anticipant ou dépassant les périodes théoriques d'épandage (15 avril au 15 mai), avec en outre un décalage dans le temps dans la détection de l'alachlore et du métolachlore : d'abord détectés à Colomiers, puis quelques semaines plus tard, à Peyrusse-Vieille. L'atrazine est détectée en même temps sur les deux sites, c'est une molécule qui a été retirée du marché en 2003.

La trifluraline est retrouvée quasiment tout au long de l'année, alors qu'elle est théoriquement épanchée en avril, mai et septembre ; on constate également un décalage dans le temps entre les deux sites pour les six premiers mois de l'année et les quantités les plus élevées, puis une synchronisation plus marquée et des quantités plus faibles au cours du deuxième semestre.

Le folpel, fongicide spécifique de la vigne, qui fait partie des « petites » cultures peu dispersées en Midi-Pyrénées, est détecté dans un laps de temps très proche de sa période théorique d'épandage (juin à août), et quasiment en même temps sur les deux sites.

Les décalages observés entre les teneurs mesurées et les périodes d'épandage peuvent trouver une explication dans les propriétés physico-chimiques des molécules, en particulier la grande rémanence de certains composés dans le sol (DT50 sol) avant leur dégradation ou leur métabolisme par les plantes, ou dans le fait que l'utilisation est décalée en fonction de conditions météorologiques plus ou moins favorables aux traitements.

Le lindane, **interdit d'utilisation en agriculture depuis 1998**, mais encore autorisé chez les vétérinaires, se retrouve presque toute l'année dans la phase « air », à des concentrations comprises entre 0 et 1 ng/m³, ce qui est cohérent avec les données de la littérature.

Addition des phases gaz + particules

L'addition des phases gazeuse et particulaire offre une connaissance globale des teneurs dans l'air ambiant de chaque molécule étudiée.

À la même échelle, l'addition gaz + particules sur les deux sites est illustrée par les histogrammes des figures 1 et 2. →

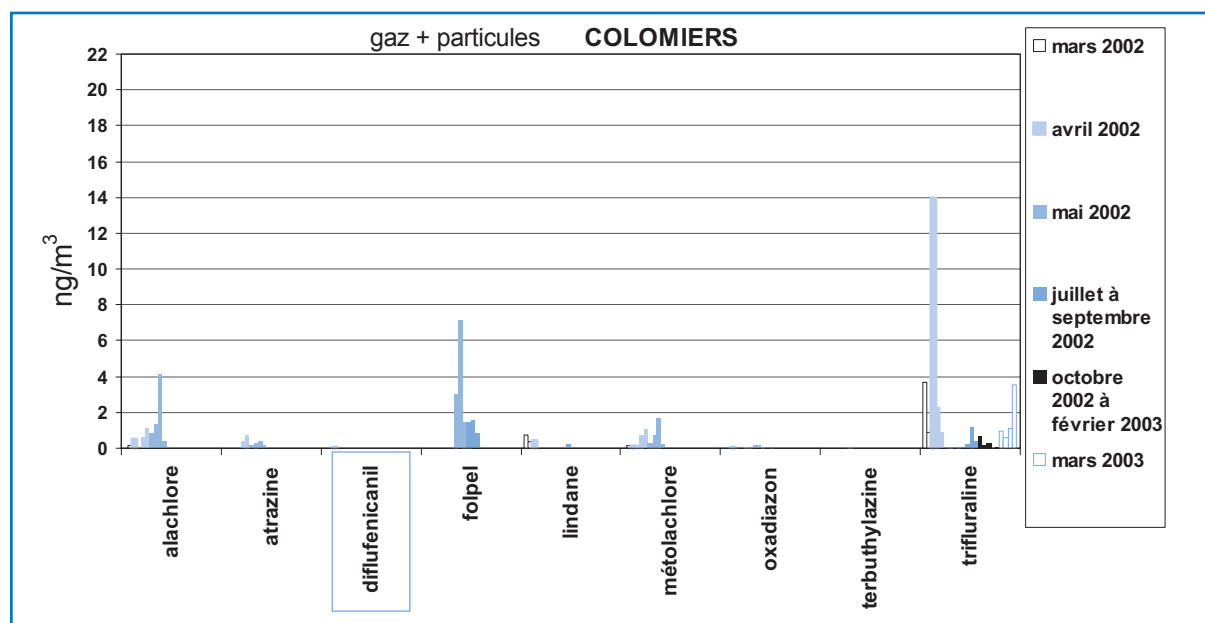


Figure 1.

Concentrations en ng/m³ des molécules détectées en phases gazeuse et particulaire à Colomiers en fonction des différentes périodes de l'année.

Concentrations in ng/m³ of the gaseous and particulate phases detected molecules in Colomiers, at different periods of the year.

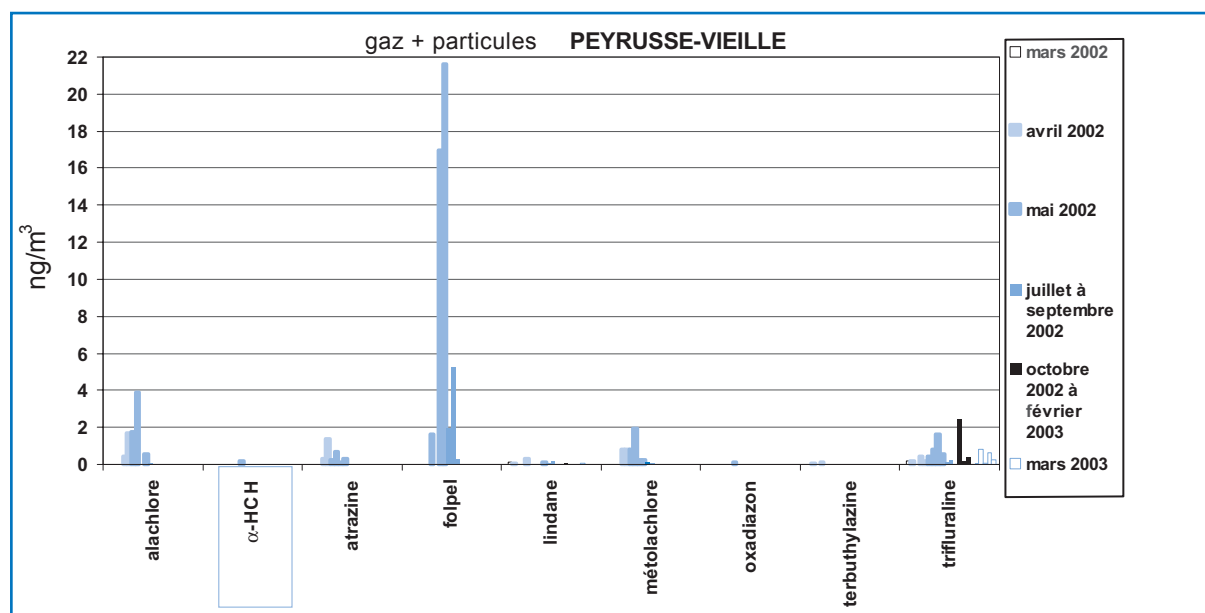


Figure 2.

Concentrations en ng/m³ des molécules détectées en phases gazeuse et particulaire à Peyrusse-Vieille en fonction des différentes périodes de l'année.

Concentrations in ng/m³ of the gaseous and particulate phases detected molecules in Peyrusse-Vieille, at different periods of the year.

Le folpel est détecté en quantités plus importantes à Peyrusse-Vieille qu'à Colomiers, au contraire de la trifluraline, davantage détectée à Colomiers qu'à Peyrusse-Vieille.

Huit molécules sont détectées à la fois sur les deux sites, en revanche, on a détecté spécifiquement de l' α -HCH à Peyrusse-Vieille et du diflufenicanil à Colomiers.

Résultats en phase « eau de pluie »

La limite de détection analytique était, pour la phase aqueuse, de 0,01 μ g par litre d'eau pour tous les composés sauf pour le fenoxaprop-p-éthyl, le folpel et l'isoproturon, pour lesquels elle était de 0,05 μ g/l.

La réglementation française donne comme valeur limite en pesticides pour l'eau potable dans l'eau du

robinet la valeur suivante : 0,1 µg/l de molécule. Cette norme étant la seule existante en matière de pesticides dans l'environnement « aqueux », on constate d'ores et déjà que pour l'eau de pluie, elle est dépassée pour l'alachlore, le métolachlore et l'atrazine.

Comme pour la phase aérienne, ce sont à peu près les mêmes molécules qui sont détectées dans l'eau de pluie sur les deux sites, et en quantités du même ordre de grandeur. À Colomiers comme à Peyrusse-Vieille, les molécules les plus retrouvées dans l'eau de pluie sont les plus solubles dans l'eau : alachlore (solubilité : 148 mg/l), métolachlore (solubi-

lité : 488 mg/l à 25 °C) et atrazine (solubilité : 33 mg/l à 20 °C). À Colomiers, on retrouve spécifiquement du parathion méthyl et à Peyrusse-Vieille, de la terbutylazine. Au total, sur les deux sites, ce sont huit molécules sur les 13 étudiées, qui sont détectées. Avec la limite de détection analytique de notre laboratoire, 0,01 µg/l (c'est-à-dire 10 ng/l), le lindane n'est pas détecté dans l'eau de pluie, malgré une solubilité significative (7 à 7,5 mg/l à 20 et 25 °C).

À la même échelle, les résultats dans l'eau de pluie sur les deux sites sont illustrés par les figures 3 et 4.

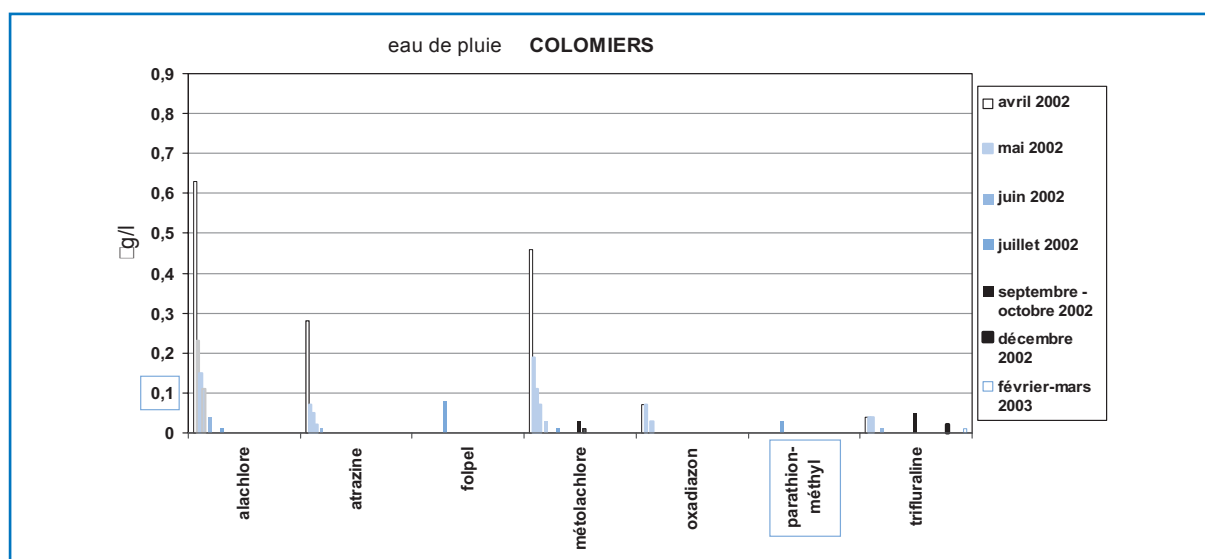


Figure 3.

Concentrations en mg/l des molécules détectées en phase aqueuse dans l'eau de pluie à Colomiers en fonction des différentes périodes de l'année.

Concentrations in µg/l of the aqueous phase in rainwater detected molecules in Colomiers, at different periods of the year.

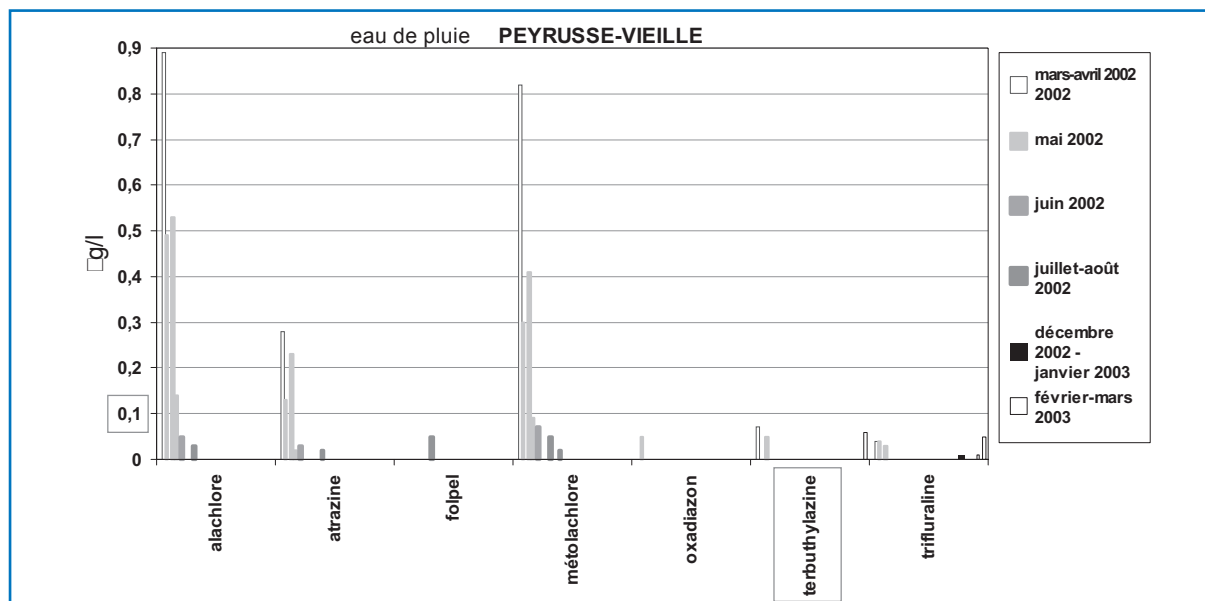


Figure 4.

Concentrations en µg/l des molécules détectées en phase aqueuse dans l'eau de pluie à Peyrusse-Vieille en fonction des différentes périodes de l'année.

Concentrations in µg/l of the aqueous phase in rainwater detected molecules in Peyrusse-Vieille, at different periods of the year.

Les trois polluants **alachlore**, **métolachlore** et **atrazine**, ont un comportement très similaire : on les retrouve surtout au printemps, très près de leurs périodes d'épandage (**15 avril-15 mai**), de façon quasiment simultanée sur les deux sites, et en quantités du même ordre de grandeur, bien qu'un peu plus

importantes à Peyrusse-Vieille qu'à Colomiers. Six molécules sont détectées à la fois sur les deux sites, en revanche, on a détecté spécifiquement de la terbuthylazine à Peyrusse-Vieille et du parathion méthyl à Colomiers. L'ensemble des résultats chiffrés est résumé dans le tableau 1.

Tableau 1.

Gamme des résultats obtenus en phases « air » et « eau de pluie ».

Panel of the results obtained in the « aqueous » and « rainwater phases ».

Molécule	Phase air – Concentrations en ng/m ³ g : gaz ; p : particules (min-max)	Sites (milieu)	Références « air »	Phase eau de pluie – Concentrations en µg/l (min-max)	Références « eau de pluie »
Alachlore	0,13-4,13 (g + p) 0,06-0,59 (g + p)	périurbain rural rural (Le Rheu)	ORAMIP (2003) ORAMIP (2003)	0,02-0,63 0,03-0,89 > 1	ORAMIP (2003) ORAMIP (2003) Ferron <i>et al.</i> (1996) [11]
α-HCH	nd 0,19 (p) 0,009-0,1 (g) 0,098-0,48 (g + p)	périurbain rural urbain rural	ORAMIP (2003) ORAMIP (2003) Bintein <i>et al.</i> (1996) [12] Granier <i>et al.</i> (1997) [13] Sanusi <i>et al.</i> (1999) [14]	nd nd 0,0005-0,13 0,0009-0,35	ORAMIP (2003) ORAMIP (2003) Chevreuil <i>et al.</i> (1996) [15] Chevreuil <i>et al.</i> (1996) [15]
Atrazine	0,12-0,71 (g + p) 0,15-1,39 (g + p) 0,69-51 (g + p) 0,6-5,9 (g + p)	périurbain rural urbain rural	ORAMIP (2003) ORAMIP (2003) Sanusi <i>et al.</i> (1999) [14] Sanusi <i>et al.</i> (1999) [14]	0,01-0,28 0,02-0,28 < dl-0,40 < dl-0,38	ORAMIP (2003) ORAMIP (2003) Chevreuil <i>et al.</i> (1996) [15] Chevreuil <i>et al.</i> (1996) [15]
Diflufenicanil	0,04 (g + p) nd	périurbain rural	ORAMIP (2003) ORAMIP (2003)	nd nd	ORAMIP (2003) ORAMIP (2003)
Fenoxaprop- p-éthyl	nd nd	périurbain rural	ORAMIP (2003) ORAMIP (2003)	nd nd	ORAMIP (2003) ORAMIP (2003)
Folpel	0,83-7,11 (g + p) 0,29-21,62 (g + p)	périurbain rural	ORAMIP (2003) ORAMIP (2003)	0,08 0,05	ORAMIP (2003) ORAMIP (2003)
Isoproturon	nd nd 0,14-0,8 (g + p) nd-3,3 (g + p)	périurbain rural urbain rural	ORAMIP (2003) ORAMIP (2003) Sanusi <i>et al.</i> (1999) [14] Sanusi <i>et al.</i> (1999) [14]	nd nd < dl-5,83 –	ORAMIP (2003) ORAMIP (2003) Millet <i>et al.</i> (1997) [16]
Lindane (γ-HCH)	0,2-0,7 (g + p) 0,1-0,3 (g + p) 0,34-3,9 (g + p) 0,75-1,56 (g + p)	périurbain rural urbain rural	ORAMIP (2003) ORAMIP (2003) Sanusi <i>et al.</i> (1999) [14] Sanusi <i>et al.</i> (1999) [14]	nd nd 0,029 (moyenne) < dl-0,8	ORAMIP (2003) ORAMIP (2003) Bintein <i>et al.</i> (1996) [12] Millet <i>et al.</i> (1997) [16]
Métolachlore	0,13-1,68 (g + p) 0,04-1,94 (g + p)	périurbain rural	ORAMIP (2003) ORAMIP (2003)	0,01-0,46 0,02-0,82	ORAMIP (2003) ORAMIP (2003)
Oxadiazon	0,03-0,15 (g + p) 0,02-0,10 (g + p)	périurbain rural	ORAMIP (2003) ORAMIP (2003)	0,03-0,07 0,05	ORAMIP (2003) ORAMIP (2003)

Parathion-méthyl	nd nd 4,9 moyenne (g + p)	périurbain rural rural (Colmar)	ORAMIP (2003) ORAMIP (2003) Millet <i>et al.</i> (1997) » [16]	0,03 nd < dl-3,4	ORAMIP (2003) ORAMIP (2003) Millet <i>et al.</i> (1997) [16]
Terbutylazine	0,07 (p) 0,04-0,13 (p) nd < 0,03-3 (g)	périurbain rural urbain rural	ORAMIP (2003) ORAMIP (2003) Chevreuil <i>et al.</i> (1996) [15] Chevreuil <i>et al.</i> (1996) [15]	nd 0,07 < d-0,12 < dl-0,056	ORAMIP (2003) ORAMIP (2003) Chevreuil <i>et al.</i> (1996) [15] Chevreuil <i>et al.</i> (1996) [15]
Trifluraline	0,06-13,99 (g + p) 0,01-2,46 (g + p) 0,7-3,8 (g + p) 0,46-5,6 (g + p)	périurbain rural urbain rural	ORAMIP (2003) ORAMIP (2003) Sanusi <i>et al.</i> (1999) [14] Sanusi <i>et al.</i> (1999) [14]	0,01-0,05 0,01-0,05	ORAMIP (2003) ORAMIP (2003)

nd : non déterminé ; dl : limite de détection.

Conclusions et perspectives

L'ORAMIP a réalisé une étude d'un an, de mars 2002 à mars 2003, de mesures de composés phytosanitaires dans l'air ambiant, en phase gazeuse et en phase particulaire, et dans l'eau de pluie, sur deux sites simultanément de la région Midi-Pyrénées.

En Midi-Pyrénées, l'eau de pluie avait été étudiée par la Direction régionale de l'agriculture et de la forêt (DRAF) il y a quelques années, en revanche, dans l'air ambiant, l'étude des composés phytosanitaires a été réalisée pour la première fois.

Les deux sites de mesures, Colomiers, en proche périphérie de Toulouse, siège de l'ORAMIP, et Peyrusse-Vieille, un village de 80 habitants dans le Gers, siège de la station européenne EMEP, sont tous deux éloignés d'influences agricoles directes, c'est-à-dire éloignés de la proximité directe d'un champ agricole cultivé.

Malgré cette caractéristique commune, des teneurs en composés phytosanitaires ont été détectées dans les trois phases étudiées, dont les concentrations sont cohérentes avec celles de la littérature scientifique.

Dans l'air ambiant, les concentrations obtenues sont comprises dans une gamme de quelques fractions de ng/m³ à 22 ng/m³ pour le maximum.

Le lindane est détecté dans l'air ambiant, à des teneurs inférieures à 1 ng/m³.

Dans l'eau de pluie, les teneurs obtenues ne dépassent pas la concentration maximale 0,9 µg/l.

Trois molécules détectées dans l'eau de pluie dépassent sur les deux sites la valeur de 0,1 µg/l, qui est, pour indication, la valeur réglementaire en pesticides dans l'eau potable : il s'agit de l'alachlore, du métolachlore et de l'atrazine.

Avec la limite de détection analytique du laboratoire, égale à 0,01 µg/l (c'est-à-dire 10 ng/l), associée à l'obligation d'un volume d'eau recueilli minimal de 800 ml, on ne détecte pas de lindane dans l'eau de

pluie sur les deux sites étudiés, bien que sa solubilité, égale à 7 à 7,5 mg/l à 20 et 25 °C, soit supérieure à celle de certains composés détectés.

Sur les 13 molécules recherchées, 11 ont été détectées. Deux molécules n'ont pas été analysées : l'une pour des raisons analytiques, l'autre pour une raison chimique de transformation très rapide dans l'air ambiant.

Cette étude a ouvert la voie à de nouvelles pistes de réflexion. En effet, un composé interdit d'utilisation a été observé. D'autres, *a priori* peu volatils d'après leurs caractéristiques physico-chimiques, l'ont été également dans la phase atmosphérique. En revanche, comme on s'y attendait, des composés très solubles dans l'eau ont été mesurés dans l'eau de pluie. Les processus impliqués dans le transfert des pesticides et des POP vers l'atmosphère sont complexes [17], et il est très difficile de déterminer la responsabilité d'un seul phénomène pour expliquer la présence d'un composé dans l'atmosphère. En effet, il peut s'agir aussi bien de la volatilisation par le sol ou par les plantes elles-mêmes, de l'érosion du sol par le vent, que des caractéristiques météorologiques au moment de l'épandage et du type d'épandage lui-même.

En conclusion, la présence de composés phytosanitaires dans l'air ambiant et l'eau de pluie de la région Midi-Pyrénées est avérée, sur des sites éloignés de toute influence agricole directe, et sur des périodes réparties sur les semaines d'épandage intensif du printemps, mais aussi sur l'année entière.

Perspectives et pistes de réflexion

Analyse combinée de la météorologie et de l'occupation des sols

L'interprétation des résultats pourrait être affinée avec l'utilisation des données de vitesse et de direction du vent, de température, de pluviométrie, couplée aux cartes d'occupation des sols. Cela permettrait de déterminer, au niveau du point de mesure et durant tout le temps du prélèvement, la provenance des

masses d'air et les types de surfaces agricoles balayées. L'étude fine de la température et de la pluviométrie au moment du prélèvement, permettrait d'appréhender les phénomènes de volatilisation, de lessivage ou de dispersion, pouvant mener à des interprétations des différentes teneurs mesurées, en tenant compte des caractéristiques physico-chimiques de chaque composé phytosanitaire.

Réflexions sur des molécules retirées du marché

Le **lindane** est une molécule qui fait partie des composés organiques persistants (POP), et qui est interdite en usage agricole depuis 1998. Du fait de sa nature persistante, elle est retrouvée sur toute la planète. Afin d'observer son devenir dans l'environnement de Midi-Pyrénées, il serait intéressant de mesurer ponctuellement le lindane pour observer une décroissance éventuelle de ses teneurs dans le temps. Le protocole analytique retenu pour l'étude présentée a permis la détection du lindane dans l'air ambiant, en phases gazeuse et particulaire, mais pas dans l'eau de pluie. Une perspective serait de le modifier, tant au niveau de l'extraction que de l'analyse, et des volumes d'eau nécessaires, afin de pouvoir détecter des traces de lindane dans l'eau de pluie.

L'**atrazine** a été retirée du marché courant 2003. Ne faisant pas partie de la famille des POP, son élimination dans l'environnement devrait être beaucoup plus rapide que pour le lindane. Afin de vérifier cette hypothèse, il faudrait également effectuer des mesures régulièrement pour observer une décroissance éventuelle de sa teneur dans le temps.

Réflexions sur des molécules à fort impact sanitaire ou vétérinaire

Le **fipronil** est très toxique pour les abeilles. Des prélèvements de fipronil et de molécules de la famille des strobilurines, ont été commandités à l'ORAMIP par la DRAF, sur une aire où il a été constaté une surmortalité d'abeilles. Ce type de mesures de composés très toxiques est réalisable ponctuellement, mais un suivi de molécules très ciblées est éga-

lement envisageable afin d'observer leur devenir dans l'environnement.

D'autres études sur l'**exposition des personnes** aux molécules utilisées en agriculture sont en cours de réalisation.

Les résultats de la présente étude sont comparables à d'autres résultats d'études plus récentes, où les teneurs dans l'environnement des diverses molécules recherchées sont du même ordre de grandeur. C'est le cas par exemple du **folpel** [18], en période de traitement viticole, mesuré par des réseaux de mesures de la qualité de l'air de cinq régions françaises (dont notre étude), avec des méthodes de prélèvement et d'analyse similaires, pour lequel les résultats donnent des teneurs s'échelonnant de 20 à 50 ng/m³.

Remerciements

Cette étude a été menée avec le soutien de l'Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie de Midi-Pyrénées, du Conseil régional de Midi-Pyrénées et de l'Agence de l'eau Adour-Garonne.

Courant 2002, après le démarrage de l'étude, l'Union des industries de protection des plantes a permis d'effectuer des mesures complémentaires dans l'air.

Mots clés

Air. Eau de pluie. Fongicides. Herbicides. Insecticides. Polluants organiques persistants (POP). Milieu périurbain. Milieu rural. Pesticides. Pollution atmosphérique.

Keywords

Air. Rainwater. Fungicides. Herbicides. Insecticides. Persistent Organic Pollutants (POPs). Suburban area. Rural area. Pesticides. Atmospheric Pollution.

Références

1. Gille A. DRAF SRPV Midi-Pyrénées Toulouse, Pratiques phytosanitaires locales et impact sur le suivi de la qualité des eaux sur le bassin versant céréalier d'Auradé dans le Gers. Evaluation of the action on the hydrographic area of Auradé (Gers), *Ingénieries-EAT*, numéro spécial « Phytosanitaires : transferts, diagnostic et solutions correctives » 2001 : 143-9.
2. Mills PK. Correlation analysis of pesticide use data and cancer incidence rate in California Counties. *Arch Env Health* 1998 ; 53 (6) : 410-3.
3. Morison I, Wilkins, Semenciw, *et al.* NHL and agricultural practices the prairie province of Canada. *Scand J Work Env Health*, 1994 ; 1 : 42-7.
4. Forastriere F, Quercia A, Iceli M, *et al.* Cancer among farmers in Central Italy. *Scan J Work Env Health* 1993 ; 19 (6) : 382-9.
5. Kristensen P, Andersen A, Irgens LM, *et al.* Cancer in offspring of parents engaged in agricultural activities in Norway. *Intl J Cancer* 1996 ; 65 (1) : 39-50.
6. Viel JF, Richardson ST. Adult leukemia and farm practices: an alternative approach for assessing geographical pesticide exposure. *Soc Sci Med* 1991 ; 32 (9) : 1067-73 (36 Réf).
7. Viel JF, Challier B, Pitard A, Pobel D. Brain cancer mortality among French farmers : the vineyard pesticide hypothesis. *Arc Env Health* 1998 ; 53 (1) : 65-9 (28 Réf).
8. Rapport de l'Institut français de l'environnement (IFEN) sur les chiffres clefs de l'environnement. <http://www.ifen.fr/chifcle/tendances.pdf>
9. Rapport de l'Union des industries de protection des plantes sur les chiffres clefs de 2002 des marchés phytosanitaires. <http://www.iupp.org/repere/chiffre.asp>
10. Fiches de données toxicologiques et environnementales de substances chimiques de l'Institut national de l'environnement industriel et des risques. <http://chimie.ineris.fr/LesPDF/MetodExpChron/245trichlorophenol.pdf>, <http://chimie.ineris.fr/LesPDF/MetodExpChron/dichlorophenol.pdf>, etc.
11. Ferron O, Gillet H. Étude de la contamination des eaux pluviales par les produits phytosanitaires, 1^{er} Colloque interceltique d'hydrologie et de gestion des eaux, Rennes 1996 : 55-6.
12. Bintein S, Devillers J. Evaluating the Environmental fate of lindane in France, *Chemosphere* 1996 ; 32 : 2427-40.
13. Granier LK, Chevreuil M. Behavior and spatial and temporal variations of polychlorinated biphenyls and lindane in the urban atmosphere of the Paris area, France. *Atmos Environ* 1997 ; 31 : 3787-802.
14. Sanusi A, Millet M, Mirabel P, Wortham H. Gas-particle partitioning of pesticides in atmospheric samples. *Atmos Environ* 1999 ; 33 : 4941-51.
15. Chevreuil M, Gargouma M, Teil MJ, Chesterikoff A. Occurrence of organochlorines (PCBs, pesticides) and herbicides (triazines, phenylureas) in the atmosphere and in the fallout from urban and rural stations of the Paris area. *Sci Total Environ* 1996 ; 5 (182) : 25-37.
16. Millet M, Wortham H, Sanusi A, Mirabel P. Atmospheric Contamination by Pesticides : Determination in the Liquid, Gaseous and Particulate Phases. *Environ Sci Pollut Res* 1997 ; 4 : 172-80.
17. Bedos C, Cellier P, Calvet R, Barriuso E. Occurrence of pesticides in the atmosphere in France. *Agronomie* 2002 ; 22 : 35-49 ©INRA, EDP Sciences, 2002 DOI : 10.1051/agro : 2001004.
18. AIRAQ, Réseau de surveillance de la qualité de l'air en Aquitaine. Produits phytosanitaires dans l'air ambiant, campagnes 2003, rapport ET/PP/04/01, mars 2004.

- Agence pour l'environnement et la maîtrise de l'énergie de Midi-Pyrénées : www.ademe.fr/midi-pyrenees
- Agence régionale pour l'environnement de Midi-Pyrénées : www.arpe-mip.com
- Chambre régionale de l'agriculture de Midi-Pyrénées : www.cra-mp.org
- Conseil régional de Midi-Pyrénées : www.cr-mip.fr
- Agence de l'eau Adour-Garonne : www.eau-adour-garonne.fr
- Réseau européen EMEP (*European Monitoring and Evaluation Program*) : www.emep.int
- École nationale supérieure des mines de Douai : www.ensm-douai.fr
- Ministère de l'Écologie et du Développement durable : www.environnement.gouv.fr
- Direction régionale de l'environnement de Midi-Pyrénées : www.environnement.gouv.fr/midi-pyrenees
- Agence de l'environnement des États-Unis (US *Environmental Protection Agency* US EPA) : www.epa.gov
- Préfecture de Midi-Pyrénées : www.haute-garonne.pref.gouv.fr
- Institut national de la recherche agronomique, INRA : www.inra.fr
- Institut de veille sanitaire, InVS : www.invs.sante.fr
- Direction régionale des affaires sanitaires et sociales de Midi-Pyrénées : www.midi-pyrenees.sante.gouv.fr

- Direction régionale de l'agriculture et de la forêt Midi-Pyrénées : www.nouveauxservices-mp.org
- Observatoire régional de la qualité de l'air de Midi-Pyrénées : www.oramip.org
- Plan régional de la qualité de l'air de Midi-Pyrénées : www.oramip.org/prqa
- Union Midi-Pyrénées Nature et Environnement : www.perso.wanadoo.fr/uminate
- Union des industries de protection des plantes : www.uipp.org
- Laboratoire de chimie et environnement de l'université de Provence Aix-Marseille I (Direction Henri Wortham ; anciennement au Centre de Géochimie de Surface de Strasbourg (CGS) du CNRS à l'Université Strasbourg I (1 rue Blessig, 67084 Strasbourg Cedex, Tél. : 03 88 35 85 39, Fax : 03 88 36 72 35) : www.up.univ-mrs.fr