



**L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG**

Discipline : CHIMIE

Par

**Anne SCHEYER**

---

Développement d'une méthode d'analyse par CPG/MS/MS de  
27 pesticides identifiés dans les phases gazeuse, particulaire et  
liquide de l'atmosphère.

Application à l'étude des variations spatio-temporelles des  
concentrations dans l'air et dans les eaux de pluie.

---

Thèse soutenue le 30 novembre 2004 devant

La commission d'examen composé de :

Henri Wortham

Rapporteur externe

Marc Chevreuil

Rapporteur externe

Laurence Sabatier

Rapporteur interne

Hervé Pernin

Examineur

Maurice Millet

Directeur de thèse

Philippe Mirabel

Co-Directeur de thèse



*L'aventure commença par une  
mission des plus banales...*

*Barjavel « la nuit des temps »*



## Remerciements...

*Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Philippe Mirabel, professeur à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, pour m'avoir accueillie au sein du Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère et pour son aide notamment durant la rédaction de ce mémoire.*

*Je voudrais également remercier Monsieur Maurice Millet, mon directeur de thèse pour la confiance qu'il m'a apportée tout au long de ce travail, pour son soutien et son aide dans les difficultés de cette thèse, mais aussi et surtout pour ses qualités humaines.*

*Mes sincères remerciements vont à Monsieur Marc Chevreuil, directeur d'étude à l'EPHE à l'université de Paris VI (Ecole Pratique des Hautes Etudes) qui a présidé le jury lors de la soutenance. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à la lecture de mon mémoire et espère avoir encore de nombreuses fois l'occasion de discuter avec lui.*

*Je tiens également à remercier Monsieur Henri Wortham, Professeur à l'Université de Provence à Marseille et Madame Laurence Sabatier, Maître de Conférence à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail.*

*Je tiens à exprimer mes remerciements à l'Agence de l'Environnement et de Maîtrise de l'Energie (ADEME) représenté par Hervé Pernin qui a suivi mon travail au cours de ces trois années et à la Région Alsace pour m'avoir permis, par leur soutien financier, de mener à bien ces travaux de recherches.*

*Je remercie l'Association pour la Surveillance et l'étude de la Pollution Atmosphérique en Alsace (ASPA) et plus particulièrement Madame Christine Haberer, pour m'avoir fournie des données tout au long de ma thèse.*

*Je remercie vivement Jean RICHERT, Conseiller Scientifique à la Chambre d'Agriculture du Bas Rhin, pour les informations précieuses qu'il m'a apportées lors de l'interprétation des résultats.*

*Je n'oublie pas Raymond Feurer, Technicien du Centre de Géochimie de la Surface, qui grâce à son côté inventif, a mis sur pied les différents dispositifs de collecte atmosphérique, étape indispensable au bon déroulement de ma thèse, je lui souhaite à présent une bonne retraite !*

*Merci aussi à tous les membres de l'équipe « LPCA » :*

*Et particulièrement à Stéphane Morville, toutes ces années passées à s'aider et se soutenir ! Waouh ! Merci de m'avoir apporté un peu de ta rigueur, de ta disponibilité et de ton humour, ce fut un plaisir de travailler avec toi !*

*Je voudrais également remercier un ancien du labo, Stéphane François, qui m'a bien souvent dépannée « informatiquement ».*

*Je ne saurais oublier les autres thésards Emmanuel Grondin, Valérie Feigenbrugel et Caroline Marchand, à qui je souhaite une bonne fin de thèse ! Bon Courage pour la suite à Audrey Lottmann et Olivier Delhomme !*

*Merci à Stéphane Werner pour son amitié de longue date, son soutien et sa confiance...*

*J'ai une pensée particulière pour Anne-Laure, je n'oublierai pas ces moments que nous avons passé ensemble juste avant la soutenance. J'espère être présente quand tu auras également besoin de moi, c'est une bonne amitié qui commence !*

*Et ma petite chouchoute Rowan, tu as été là dans les moments difficiles, merci pour ton soutien quotidien et ta gentillesse, notre amitié ne s'arrêtera pas là...*

*Et bien sûr merci à toi Charles, ce travail je te le dois tu le sais... Merci pour ta patience et tout ça vallait bien quelques jours de vacances....*

# Table des matières

Liste des figures _____	vii
Liste des Tableaux _____	x
<b>Introduction _____</b>	<b>1</b>
<b><u>Chapitre 1: Les produits phytosanitaires étudiés _____</u></b>	<b>4</b>
<b>1 Les activités agricoles dans le Bas-Rhin _____</b>	<b>5</b>
<b>2 Choix des produits phytosanitaires _____</b>	<b>8</b>
2.1 Usage des produits phytosanitaires _____	8
2.2 Autorisation de mise sur le marché (AAM) et procédure d'homologation _____	12
<b>3 Toxicologie et écotoxicologie : effets sur les plantes et les vertébrés _</b>	<b>15</b>
3.1 Impact sur l'homme _____	15
3.2 Impact sur l'environnement : écotoxicologie _____	16
<b>4 Les propriétés physico-chimiques _____</b>	<b>18</b>
4.1 Influence des paramètres physico-chimiques sur la volatilisation des pesticides	18
4.2 Influence des paramètres physico-chimiques sur le devenir dans l'atmosphère des pesticides _____	20
4.3 Propriétés physico-chimiques des différentes familles _____	22
<b>5 Conclusion _____</b>	<b>27</b>
<b><u>Chapitre 2 : Le devenir des pesticides après l'épandage _____</u></b>	<b>28</b>
<b>1 Le devenir des pesticides dans le sol _____</b>	<b>30</b>
1.1 Répartition entre les différentes phases présentes dans le sol _____	30
1.2 Sorption sur les particules du sol _____	31
1.3 Mécanisme de transport dans les sols : Désorption et Percolation _____	33
1.4 Mécanismes de transfert à la surface du sol _____	36

<b>2</b>	<b>Transport des pesticides de la surface du sol vers l'atmosphère</b>	<b>37</b>
2.1	L'érosion éolienne	37
2.2	La volatilisation	38
2.3	Facteurs influençant la volatilisation	41
2.4	La dérive au moment des applications ou « spray Drift »	45
<b>3</b>	<b>La dégradation des pesticides</b>	<b>47</b>
3.1	Photolyse	47
3.2	Produits de dégradation	49
<b>4</b>	<b>Les dépôts atmosphériques</b>	<b>50</b>
4.1	Dépôts secs	50
4.2	Dépôts humides	51
<b>5</b>	<b>La contamination des eaux de pluie</b>	<b>52</b>
<b>6</b>	<b>Conclusion</b>	<b>53</b>

**Chapitre 3 : Méthodes d'échantillonnage et d'extraction à partir des différentes phases atmosphériques** **54**

<b>1</b>	<b>Echantillonnage atmosphérique</b>	<b>55</b>
1.1	Prélèvement des échantillons d'air	55
1.2	Prélèvement des eaux de pluie	61
<b>2</b>	<b>Mise en place des collecteurs et choix des sites</b>	<b>63</b>
2.1	Les préleveurs d'air à haut volume	63
2.2	Les pluviomètres	64
<b>3</b>	<b>Précautions prises lors des collectes</b>	<b>66</b>
<b>4</b>	<b>Extraction et concentration des échantillons d'air</b>	<b>66</b>
4.1	Extraction au Soxhlet	67
4.2	Protocole d'extraction et de concentration	68
4.3	Tests de rendement d'extraction	68
4.4	Perspective d'amélioration de l'extraction	69
<b>5</b>	<b>Extraction des échantillons pluie</b>	<b>70</b>
<b>6</b>	<b>Conclusion</b>	<b>70</b>



## **Chapitre 4 : Méthodes d'analyse \_\_\_\_\_ 71**

<b>1</b>	<b>Choix de la méthode d'analyse _____</b>	<b>73</b>
<b>2</b>	<b>Appareillage _____</b>	<b>74</b>
<b>3</b>	<b>Le principe de la spectrométrie de masse de masse en tandem _____</b>	<b>74</b>
3.1	Fonctionnement de la trappe à ions _____	75
3.2	Les paramètres d'optimisation de MS/MS _____	76

### **I) Méthode d'analyse de 20 produits phytosanitaires (groupe I) en phases gazeuse et particulaire par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem \_\_\_\_\_ 78**

<b>1</b>	<b>Les conditions chromatographiques _____</b>	<b>78</b>
1.1	Gradient de température _____	79
1.2	Choix des ions parents _____	80
1.3	Optimisation des paramètres variant avec les molécules _____	80
<b>2</b>	<b>Validation de la méthode _____</b>	<b>83</b>
2.1	Quantification _____	83

### **II) Etude des composés nécessitant une dérivatisation avant l'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem \_\_\_\_\_ 85**

<b>1</b>	<b>Développement de la méthode d'analyse _____</b>	<b>85</b>
1.1	Les phénylurées (PUHs), les aryloxyacides et le bromoxynil _____	85
1.2	Choix du type de dérivatisation _____	87
1.3	Principe de la dérivatisation par le pentafluorobenzyl bromide _____	88
<b>2</b>	<b>Mise au point de la méthode _____</b>	<b>89</b>
2.1	Préparation des solutions _____	89
2.2	Protocole de la dérivatisation _____	89
2.3	Gradient de température _____	90
2.4	Optimisation de la spectrométrie de masse en tandem _____	91
2.5	Optimisation de la dérivatisation _____	92
2.6	Calibration _____	92

**III) Analyse des produits phytosanitaires du groupe I présents dans les précipitations par SPME/CPG-MS-MS \_\_\_\_\_ 94**

<b>1</b>	<b>Bibliographie : extraction des produits phytosanitaires présents dans les précipitations</b>	<b>95</b>
<b>2</b>	<b>Principe de la SPME</b>	<b>96</b>
2.1	Appareillage	96
2.2	Principes théoriques de l'extraction	97
2.3	Les paramètres d'optimisation de la SPME	98
<b>3</b>	<b>Validation de la méthode</b>	<b>110</b>
3.1	Conditions d'extraction	110
3.2	Calibration	110

**IV) Analyse des produits phytosanitaires du groupe II présents dans les précipitations par SPME/CPG-MS-MS \_\_\_\_\_ 113**

<b>1</b>	<b>Bibliographie : analyse des aryloxyacides, du bromoxynil et des PUHs dans les eaux de pluie</b>	<b>114</b>
1.1	Extraction et analyse des aryloxyacides dans l'eau	114
1.2	Extraction et analyse des PUHs dans l'eau	114
1.3	Les pesticides du groupe II dans les eaux de pluie	115
<b>2</b>	<b>Extraction des produits phytosanitaires en associant dérivatisation et SPME</b>	<b>116</b>
2.1	Les différentes associations	116
2.2	Instrumentation, analyse et préparation des échantillons	117
2.3	Comparaison des différentes techniques associant dérivatisation et SPME	118
2.4	Les paramètres d'optimisation de la SPME	120
<b>3</b>	<b>Validation et performance de la méthode</b>	<b>126</b>
3.1	Conditions d'extraction et d'analyse	126
3.2	Calibration	126
3.3	Conclusion	130

## **Chapitre 5 : La contamination de l'atmosphère \_\_\_\_\_ 131**

### **1 Etude bibliographique du transport local, régional et à longue distance des pesticides \_\_\_\_\_ 132**

1.1 Le processus de transport local \_\_\_\_\_ 132

1.2 Le transport régional et à longue distance \_\_\_\_\_ 133

1.3 Traceurs d'émission \_\_\_\_\_ 134

### **I) Concentrations dans les phases gazeuse et particulaire \_\_\_\_\_ 135**

#### **1 Bilan global de la contamination \_\_\_\_\_ 135**

#### **2 Etude des variations spatio-temporelles des concentrations dans les phases gazeuse et particulaire pour les 26 produits phytosanitaires \_\_\_\_\_ 139**

2.1 Le métolachlore \_\_\_\_\_ 139

2.2 La trifluraline \_\_\_\_\_ 143

2.3 L'atrazine \_\_\_\_\_ 145

2.4 L'alachlore \_\_\_\_\_ 149

2.5 L'isoproturon \_\_\_\_\_ 150

2.6 Le lindane \_\_\_\_\_ 151

2.7 Le diflufénicanil \_\_\_\_\_ 154

2.8 Le diuron \_\_\_\_\_ 156

2.9 L'endosulfan \_\_\_\_\_ 158

2.10 Les composés détectés occasionnellement \_\_\_\_\_ 160

2.11 Les composés non détectés \_\_\_\_\_ 161

### **II) Concentration dans la phase liquide \_\_\_\_\_ 162**

#### **1 Bilan global de la contamination des précipitation \_\_\_\_\_ 162**

#### **2 Etude des variations spatio-temporelles des concentrations dans la phase liquide \_\_\_\_\_ 165**

2.1 L'atrazine \_\_\_\_\_ 165

2.2 La trifluraline \_\_\_\_\_ 166

2.3 Le lindane \_\_\_\_\_ 167

2.4 L'endosulfan \_\_\_\_\_ 168

2.5 L'Alachlore \_\_\_\_\_ 169

2.6 Le métolachlore \_\_\_\_\_ 170

2.7 Le diuron \_\_\_\_\_ 171

2.8	Les produits détectés très épisodiquement _____	172
<b>III)</b>	<b>Etude de la répartition entre les différentes phases _____</b>	<b>175</b>
<b>1</b>	<b>La répartition entre les phases gazeuses et particulaire _____</b>	<b>176</b>
1.1	Considérations théoriques _____	176
1.2	Etude des Influences individuelles des paramètres expérimentaux _____	178
<b>2</b>	<b>La répartition air/eau _____</b>	<b>186</b>
<b>3</b>	<b>Conclusion _____</b>	<b>187</b>
	<b>Conclusion générale _____</b>	<b>188</b>
	<b>Bibliographie _____</b>	<b>192</b>
	<b>Annexes _____</b>	<b>209</b>

# Liste des figures

---

<b>Figure 1.1</b> : Utilisation du territoire du Bas-Rhin	6
<b>Figure 1.2</b> : Carte des reliefs de l'Alsace	6
<b>Figure 1.3</b> : Utilisation de la surface agricole utile	6
<b>Figure 1.4</b> : Carte des pays agricoles du Bas-Rhin	7
<b>Figure 1.5</b> : Processus d'homologation des produits phytosanitaires en Europe	13
<b>Figure 1.6</b> : Relation entre la pression de vapeur la solubilité et la volatilisation pour certains pesticides	19

---

<b>Figure 2.1</b> : Mécanismes de transfert des pesticides	29
<b>Figure 2.2</b> : Erosion hydrique	36
<b>Figure 2.3</b> : Mécanisme de l'érosion éolienne	37
<b>Figure 2.4</b> : Dérive impliquée par un ventilateur pulvérisant	45

---

<b>Figure 3.1</b> : Schéma du collecteur d'air	55
<b>Figure 3.2</b> : Les 3 systèmes de prélèvements à haut volume : A) Station ASPA de Geispolsheim B) écluse de Gamsheim C) Jardin botanique de Strasbourg	60
<b>Figure 3.3</b> : Pluviomètre à ouverture et fermeture automatique	62
<b>Figure 3.4</b> : Pluviomètre à ouverture permanente SPIEA	62
<b>Figure 3.5</b> : Carte des sites de prélèvement des échantillons d'air	64
<b>Figure 3.6</b> : Carte des sites de prélèvement des précipitations	65
<b>Figure 3.7</b> : schéma d'un extracteur de Soxhlet	67

---

<b>Figure 4.1</b> : Schéma d'une trappe à ions et trajectoire des ions à l'intérieur du piège	75
<b>Figure 4.2</b> : Les différentes fonctions effectuées lors de la MS/MS	77
<b>Figure 4.3</b> : Gradient de température utilisé pour les pesticides du Groupe I	79
<b>Figure 4.4</b> : Abondance des ions fils en fonction de la tension appliquée cas du lindane, trifluraline, métolachlore et alpha et beta endosulfan	82
<b>Figure 4.5</b> : Réaction de décomposition des PUHs avec la température de l'injecteur	86
<b>Figure 4.6</b> : Mécanisme réactionnel de la pentafluorobenzoylation	88

<b>Figure 4.7 :</b> Gradient de température utilisé pour les pesticides du Groupe II	90
<b>Figure 4.8 :</b> Abondances des ions fils en fonction de la tension appliquée cas du MCPP et du diuron (le trait vertical correspond à la tension sélectionnée)	91
<b>Figure 4.9 :</b> Schéma de principe de la Micro-extraction sur phase solide	96
<b>Figure 4.10:</b> Comparaison des rendements d'extraction de 3 fibres : PDMS 100 $\mu\text{m}$ , PA 85 $\mu\text{m}$ , PDMS/DVB 65 $\mu\text{m}$ , pour les pesticides du groupe I	100
<b>Figure 4.11:</b> Effet du temps d'extraction sur l'équilibre d'adsorption des produits phytosanitaires du groupe I	102
<b>Figure 4.12 :</b> Evolution de l'extraction des différents produits phytosanitaires du groupe I en fonction de la température de l'échantillon.	104
<b>Figure 4.13 :</b> Evolution de l'extraction des produits phytosanitaires du groupe I en fonction du pourcentage de NaCl ajouté.	107
<b>Figure 4.14 :</b> Dégradation thermique des PUHs (Carabias-Martinez et al., 2003).	115
<b>Figure 4.15 :</b> Les différentes techniques d'association de la dérivation et de la SPME.	116
<b>Figure 4.16:</b> Les différentes combinaisons possibles pour associer SPME et dérivation. (PDMS/DVB, Solution à 100 $\mu\text{g/L}$ , pH2, 100% NaCl)	119
<b>Figure 4.17:</b> Comparaison de 4 fibres (Solution à 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$ , pH2, 100% NaCl)	121
<b>Figure 4.18:</b> Variation du temps d'extraction pour les différents pesticides dérivatisés sur la fibre	122
<b>Figure 4.19:</b> Evolution de l'extraction en fonction de la température d'extraction	123
<b>Figure 4.20:</b> Evolution de l'extraction en fonction du pH	124
<b>Figure 4.21:</b> Evolution de l'extraction en fonction du pourcentage en NaCl	125
<b>Figure 4.22:</b> Equations de calibration tracées pour des concentrations allant de 0,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ à 10 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (moyenne de 3 injections)	129

---

<b>Figure 5.1 :</b> Concentration totale (gaz+particule) en métolachlore	138
<b>Figure 5.2 :</b> Concentration totale (gaz+particule) en trifluraline	142
<b>Figure 5.3 :</b> Concentration totale (gaz+particule) en atrazine	146
<b>Figure 5.4 :</b> Rose des vents du 28 et 29 avril 2003	147
<b>Figure 5.5 :</b> Concentration totale (gaz+particule) en alachlore	148
<b>Figure 5.6 :</b> Concentration totale (gaz+particule) en lindane	152
<b>Figure 5.7 :</b> Concentration totale (gaz+particule) en diflufénicanil	155
<b>Figure 5.8 :</b> Concentration totale (gaz+particule) en diuron	157
<b>Figure 5.9 :</b> Concentration totale (gaz+particule) en endosulfan	159

<b>Figure 5.10</b> : Concentration dans les pluies en ng.L <sup>-1</sup> en Atrazine à Strasbourg et à Erstein du 4 mars 2002 au 20 juillet 2003	165
<b>Figure 5.11</b> : Concentration dans les pluies en ng.L <sup>-1</sup> en Lindane à Strasbourg et à Erstein du 4 mars 2002 au 20 juillet 2003	168
<b>Figure 5.12</b> : Concentration dans les pluies en ng.L <sup>-1</sup> en Endosulfan à Strasbourg et à Erstein du 4 mars 2002 au 20 juillet 2003	169
<b>Figure 5.13</b> : Concentration en ng.L <sup>-1</sup> en alachlore à Strasbourg et à Erstein du 4 mars 2002 au 20 juillet 2003	170
<b>Figure 5.14</b> : Concentration en ng.L <sup>-1</sup> en métolachlore à Strasbourg et à Erstein du 4 mars 2002 au 20 juillet 2003	171
<b>Figure 5.15</b> : Concentration en ng.L <sup>-1</sup> en Diuron à Strasbourg et à Erstein du 4 mars 2002 au 20 juillet 2003	172
<b>Figure 5.16</b> : Evolution des concentrations en phase gazeuse en fonction de la température (en °C) durant l'échantillonnage	179
<b>Figure 5.17</b> : Evolution des concentrations en phase gazeuse en fonction de l'humidité relative moyenne durant l'échantillonnage	180
<b>Figure 5.18</b> : Evolution des concentrations en phase gazeuse en fonction de la concentration en particule (PM 10 ; Donnée ASPA) en µg.m <sup>-3</sup> durant l'échantillonnage	181
<b>Figure 5.19</b> : Evolution des concentrations en phase gazeuse en fonction de la concentration en particule (PM 10 ; Donnée ASPA) en µg.m <sup>-3</sup> durant l'échantillonnage	182
<b>Figure 5.20</b> : Ln P en fonction de la température en K durant l'échantillonnage	185





# Liste des Tableaux

---

<b>Tableau 1.1:</b> toxicité, autorisation et utilisation des 27 pesticides	9
<b>Tableau 1.2:</b> Principales caractéristiques physico-chimiques des composés étudiés	21

---

<b>Tableau 2.1 :</b> Taux de volatilisation de l'heptachlor pendant les 14 heures suivant l'application dans un verger, les temps de prélèvements étant de 2 heures	40
<b>Tableau 2.2 :</b> Flux vertical de volatilisation du sol pour l'alachlore en g/ha par heure	41
<b>Tableau 2.3 :</b> Effet de la teneur en matière organique et de la teneur en argile sur la densité de vapeur de la dieldrine (à 10 mg.kg <sup>-1</sup> de dieldrine et à 30°C)	43
<b>Tableau 2.4 :</b> Caractéristique des composés vis-à-vis de la volatilisation	44

---

<b>Tableau 3.1 :</b> Durée et volume de prélèvement pour la première campagne en zone urbaine	58
<b>Tableau 3.2 :</b> Durée et volume de prélèvement pour la deuxième campagne sur les trois sites	58
<b>Tableau 3.3 :</b> Durée et volume de prélèvement pour la troisième campagne sur les 3 sites	58
<b>Tableau 3.4 :</b> Périodes de prélèvement et hauteur des précipitations à Erstein et Strasbourg du 04.03.02 au 20.07.03	65
<b>Tableau 3.5 :</b> Rendements d'extraction et d'évaporation	69

---

<b>Tableau 4.1 :</b> Classement des produits phytosanitaires selon le type de méthode d'analyse	72
<b>Tableau 4.2 :</b> Paramètres à ajuster en masse simple et en MS/MS	76
<b>Tableau 4.3 :</b> Temps de rétention, ions parents choisis, et paramètre d'optimisation de la MS/MS pour les composés du groupe I	81
<b>Tableau 4.4:</b> Equations des droites de calibration, coefficients de variation et limites de quantification des composés du groupe I	84
<b>Tableau 4.5 :</b> Conditions d'optimisation de la spectrométrie de masse en tandem.	90
<b>Tableau 4.6 :</b> Equations des droites de calibration, coefficients de variation et limites de quantification des composés du groupe II	93
<b>Tableau 4.7 :</b> conditions d'extraction par SPME	110
<b>Tableau 4.8 :</b> Paramètres de quantification pour l'extraction des pesticides du groupe I par SPME	111
<b>Tableau 4.9 :</b> Propriétés physico-chimiques des pesticides du groupe II	115

<b>Tableau 4.10</b> : conditions d'extraction par SPME pour les pesticides du groupe II	126
<b>Tableau 4.11</b> : Paramètres de quantification de la SPME pour les pesticides du groupe II	127
<b>Tableau 4.12</b> : Limite de détection ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) pour les pesticides du groupe II	128

---

<b>Tableau 5.1</b> : Comparaison des concentrations (gaz+particule) ( $\text{pg.m}^{-3}$ ) en métolachlore obtenues sur le site de Strasbourg en 2001, 2002 et 2003	139
<b>Tableau 5.2</b> : Conditions climatiques quotidiennes moyenne (données Météo France).	141
<b>Tableau 5.3</b> : Comparaison des concentrations ( $\text{pg.m}^{-3}$ ) en trifluraline obtenues sur le site de Strasbourg en 1994, 2002 et 2003	143
<b>Tableau 5.4</b> : Comparaison des concentrations ( $\text{pg.m}^{-3}$ ) en atrazine obtenues sur le site de Strasbourg en 2001, 2002 et 2003	145
<b>Tableau 5.5</b> : Comparaison des concentrations ( $\text{pg.m}^{-3}$ ) en alachlore obtenues sur le site de Strasbourg en 2001, 2002 et 2003	149
<b>Tableau 5.6</b> : Comparaison des concentrations ( $\text{pg.m}^{-3}$ ) en lindane obtenues sur le site de Strasbourg en 1994, 2002 et 2003	151
<b>Tableau 5.7</b> : Comparaison des concentrations ( $\text{pg.m}^{-3}$ ) en diflufénicanil obtenues sur le site de Strasbourg en 2001, 2002 et 2003	154
<b>Tableau 5.8</b> : Comparaison des concentrations ( $\text{pg.m}^{-3}$ ) en diuron obtenues sur le site de Strasbourg en 1994, 2002 et 2003	156
<b>Tableau 5.9</b> : Comparaison des concentrations ( $\text{pg.m}^{-3}$ ) en endosulfan	159
<b>Tableau 5.10</b> : Tableau récapitulatif du type de transport suivant le type de déposition	162
<b>Tableau 5.11</b> : Comparaison des concentrations ( $\text{ng.L}^{-1}$ ) des produits phytosanitaires dans les précipitations	167
<b>Tableau 5.12</b> : Pressions de vapeur, pentes et coefficients de corrélation obtenus figure 5.19 d'après l'équation 5.5	183

# Introduction

-----

La France est le troisième plus gros utilisateur de pesticides dans le monde après les Etats Unis et le Japon. Notre première place en Europe s'explique par la Surface Agricole Utilisée (SAU) qui représente 55 % de la surface du territoire, ce qui porte la part de la France à 23,5 % de la SAU de l'Union Européenne. Cette forte surface agricole fait largement appel aux produits phytosanitaires avec un panel de plus de 70 molécules.

Les caractéristiques géographiques et climatiques font de l'Alsace une région particulièrement sensible à la dégradation de la qualité de l'air. Mais, globalement, la qualité de l'air a évolué favorablement ces dernières années, en particulier pour les polluants classiques (dioxyde de soufre, oxydes d'azote...), surveillés en permanence et dont les niveaux dans l'air font l'objet de réglementations. Par contre, les polluants d'origine agricole, comme les produits phytosanitaires ou pesticides, ont fait l'objet de peu d'études de quantification des concentrations, notamment dans l'air des villes. Des réglementations ont été mises en places pour limiter les résidus de produits phytosanitaires dans l'eau ou la nourriture, mais en ce qui concerne la qualité de l'air, aucun suivi régulier des niveaux de concentration de pesticides n'est prévu à ce jour en Alsace.

Pourtant, les proportions de pesticides appliquées sur les cultures et qui passent dans l'atmosphère sont considérables, elles peuvent en effet atteindre 50 à 90 %. Cette contamination de l'atmosphère par les pesticides peut représenter un facteur de risque important pour la population et pour les écosystèmes.

Les produits phytosanitaires ont des effets nocifs sur l'homme mais aussi sur les animaux et les plantes. Ainsi, 15 à 20% des produits phytosanitaires sont cancérigènes et la plupart d'entre eux sont des perturbateurs endocriniens, c'est à dire qu'ils peuvent créer des malformations congénitales chez l'enfant et des stérilités chez l'homme.

La toxicité pour les espèces environnementales passe souvent au second plan dans les processus d'homologation. Or, même si la plupart des traitements sont appliqués sur les parties aériennes des plantes, une certaine proportion du produit atteint toujours le sol où vivent des bactéries, des champignons, des algues, des vers de terre et des insectes. Les effets toxiques sur la microflore du sol sont considérables et destructeurs car celle-ci est essentielle au maintien de la fertilité du sol.

Améliorer la connaissance de l'exposition va permettre d'évaluer les risques pour l'environnement. Ainsi, les objectifs de ce travail sont de comprendre et d'observer le comportement des pesticides après leur épandage et d'évaluer la contamination de l'atmosphère en Alsace.

Le choix des pesticides étudiés a été effectué avec l'aide de la Chambre d'Agriculture du Bas-Rhin. La diversité des cultures en Alsace fait appel à un large panel de produits phytosanitaires utilisés de manière inégale au niveau des volumes. Les différentes cultures pratiquées en Alsace ainsi que les différentes caractéristiques des produits phytosanitaires qui y sont associées seront exposées dans le chapitre 1.

Après leur épandage sur les sols cultivés, une part des pesticides va séjourner au sein du sol, une autre fraction rejoint les eaux de surfaces par ruissellement superficiel ou les eaux souterraines par entraînement en profondeur et une dernière partie rejoint l'atmosphère par volatilisation. Une fois dans l'environnement, certains des produits phytosanitaires se dégradent relativement rapidement, alors que d'autres persistent plus longtemps. Ils peuvent alors s'accumuler dans l'atmosphère ou dans les sols ou se transformer en produits dérivés parfois plus toxiques que le produit de départ. Le devenir des pesticides après l'épandage ainsi que les différents processus de transfert des produits phytosanitaires à partir du sol vers l'atmosphère seront décrits dans le cadre d'une étude bibliographique dans le chapitre 2.

Les produits phytosanitaires, répartis dans les 3 phases atmosphériques (liquide, gazeuse et particulaire) suivant leurs propriétés physico-chimiques, sont transportés par les masses d'air qui contribuent à la dispersion des pesticides loin de leurs sources d'application. Ainsi, l'atmosphère joue un rôle important quant à la dissémination des pesticides aux échelles locales, régionales et globales.

Afin d'effectuer les prélèvements d'air et de pluie sur le terrain, des équipements de collecte ont été mis en place sur différents sites représentatifs. Le fonctionnement de ces équipements, le choix des sites, ainsi que les différentes étapes de préparation des échantillons obtenus seront décrits dans le chapitre 3.

Le chapitre 4 sera consacré au développement des méthodes d'analyse et d'extraction des pesticides appartenant à 11 familles chimiques différentes et présents dans les trois phases. Les différentes méthodes d'analyses des pesticides dans l'air et dans l'eau nécessitent une optimisation minutieuse afin d'obtenir la meilleure sensibilité possible. Cette étape est indispensable car elle conditionne la qualité et l'interprétation des résultats obtenus.

Le choix de la méthode d'analyse des pesticides dans l'air s'est porté sur la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem. Cependant, il faut recourir à deux injections différentes, une partie de pesticides sélectionnés nécessitant une étape de dérivatisation. Afin d'analyser les produits phytosanitaires dans les eaux de pluie, il a été choisi de les extraire par micro-extraction sur phase solide avant l'injection. Cette méthode d'extraction nécessite l'optimisation de nombreux paramètres qui seront également discutés dans ce chapitre.

La cinquième partie de ce travail a été consacrée à la description des niveaux de concentration dans l'air et dans les pluies, obtenus dans les différents contextes environnementaux.

Les objectifs de ce travail sont d'étudier les transports locaux des produits phytosanitaires des zones d'épandage vers la zone urbaine de Strasbourg et d'évaluer les niveaux de contamination de cette agglomération située à proximité de zones de cultures intensives, notamment de blé et de maïs. Afin de réaliser un bilan complet de la contamination de l'atmosphère, les processus de dépôts de pesticides par les pluies seront également étudiés en comparant la contamination des eaux de pluie entre la zone urbaine et la zone rurale.

Les pesticides persistent dans l'atmosphère sous forme gazeuse ou adsorbés à des particules. La phase gazeuse et la phase particulaire sont souvent collectées ensemble mais différenciées de façon à déterminer la distribution des composés entre les deux phases. Il est intéressant de déterminer cette répartition entre les phases gazeuse et particulaire car cette distribution peut fournir des informations sur le principal processus de dissipation des produits phytosanitaires. Un grand nombre de facteurs influence cette distribution comme la durée de prélèvement, le nombre de particules en suspension dans l'air, la température ambiante, l'humidité... (Bidleman et al, 1986). La distribution entre les phases gazeuse et particulaire sera étudiée pour quatre pesticides caractéristiques dans la toute dernière partie de cette thèse.



# Chapitre 1

---

## Les produits phytosanitaires étudiés

Ce premier chapitre est consacré à la présentation des 26 produits phytosanitaires étudiés dans le cadre de cette thèse. Ces composés ont été choisis principalement en fonction de leur utilisation en région Alsace. Ainsi, dans un premier temps, les différents types de cultures rencontrés en Alsace, notamment dans le Bas-Rhin, et les pesticides associés seront inventoriés. Puis, quelques informations sur la toxicité de ces produits seront exposées. Enfin, une synthèse des propriétés physico-chimiques des 26 produits phytosanitaires sera effectuée afin de mieux comprendre les dépôts et la persistance de ces produits dans l'atmosphère.

## 1 Les activités agricoles dans le Bas-Rhin

La densité de population étant élevée dans le Bas-Rhin, seule 41 % de la surface du département est occupée par l'agriculture. La forêt est également importante puisqu'elle représente 36 % de la superficie totale du département (Figure 1.1). Le département est bordé à l'ouest par le Massif Vosgien, dont l'altitude s'accroît progressivement du nord au sud. La roche mère y est d'origine gréseuse au nord, cristalline au sud ; elle a donné naissance à des sols pauvres et acides, d'où l'importance de la forêt dans cette zone. Les collines sous-vosgiennes sont adossées à la montagne (Figure 1.2). Ce sont des coteaux calcaires propices à la culture de la vigne.

La plaine d'Alsace s'étend entre les collines sous-vosgiennes et le Rhin. Ce long fossé d'effondrement, d'une largeur moyenne de 25 km, possède une proportion élevée de sols fertiles constitués de dépôts de loess propices à la culture des céréales mais aussi à des cultures spéciales comme le tabac, la betterave, le houblon, les fruits, les légumes ...

Ainsi, le Bas-Rhin compte des régions naturelles différentes qui sont traditionnellement divisées en 9 pays agricoles (Figure 1.4).

L'agriculture du Bas-Rhin subit de profondes mutations : les exploitations tendent à s'agrandir et à se spécialiser gagnant ainsi en efficacité et en performance. Le nombre d'exploitation diminue chaque année (400 de moins entre 1998 et 2000). Seules les exploitations viticoles ne baissent pas et actuellement une exploitation sur quatre est viticole. Le Bas-Rhin se caractérise donc par une grande diversité de cultures. Les céréales en occupent la plus grande part avec 57 % de la surface agricole utile du Bas-Rhin (Figure 1.3). Le maïs s'est imposé comme culture dominante grâce aux fortes potentialités agronomiques et climatiques du département ainsi qu'aux nombreux débouchés industriels. Le nombre d'hectares cultivés a augmenté de 10% de 1988 à 2000. Les autres productions qui font la réputation de l'Alsace (vigne, tabac, houblons, fruits, légumes, betteraves...) restent stables. Les cultures d'oléagineux, de légumes et de pomme de terre régressent. Les jachères introduites de façon massive par la réforme de la politique agricole commune de 1993 occupent 11500 hectares.

Dans le cadre de cette thèse, l'intérêt se portera sur les cultures pratiquées en périphérie de Strasbourg. Dans cette zone, il pleut de 600 à 700 mm/an, avec un maximum estival dû aux averses orageuses. Les températures moyennes en 2001 ont varié de 0,8°C en Janvier à 19°C en Juillet. Ces conditions climatiques (combinaison de la chaleur et de l'humidité) et pédologiques (fertilité du loess) ont permis le développement d'une agriculture prospère et diversifiée (céréales, cultures spéciales : houblon, betterave sucrière, tabac...).



L'évolution de l'agriculture alsacienne oblige les agriculteurs à prendre en compte les innovations techniques et les exigences écologiques liées à la nécessité de sauvegarder l'environnement lors de l'utilisation de produits phytosanitaires.

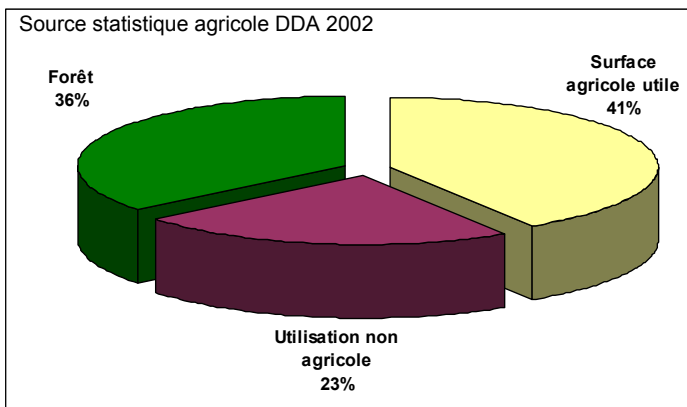
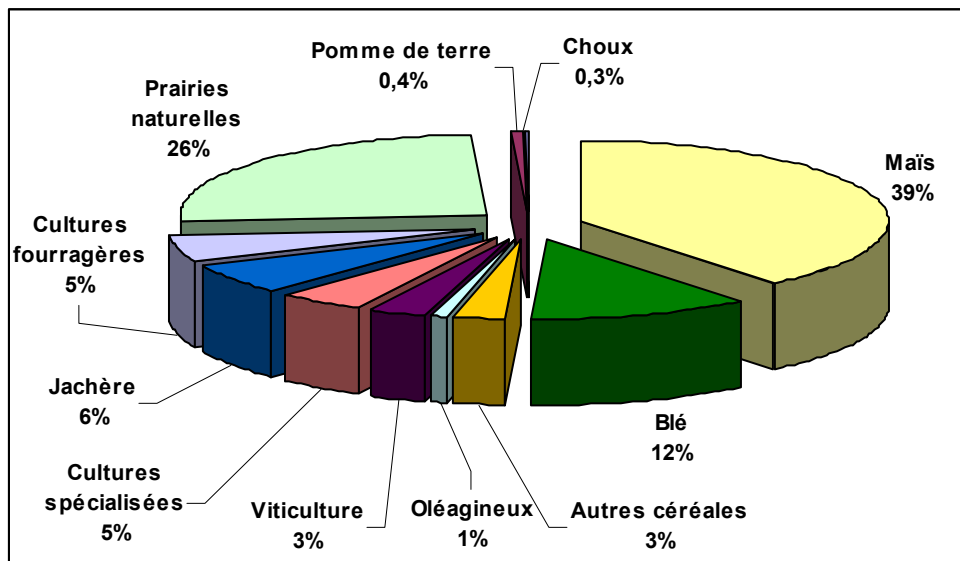


Figure 1.1 : Utilisation du territoire du Bas-Rhin



Figure 1.2 : Carte des reliefs de l'Alsace  
<http://chapo.dna.fr/cartable/20031015/>



Source statistique agricole DDA 2002

Figure 1.3 : Utilisation de la surface agricole utile

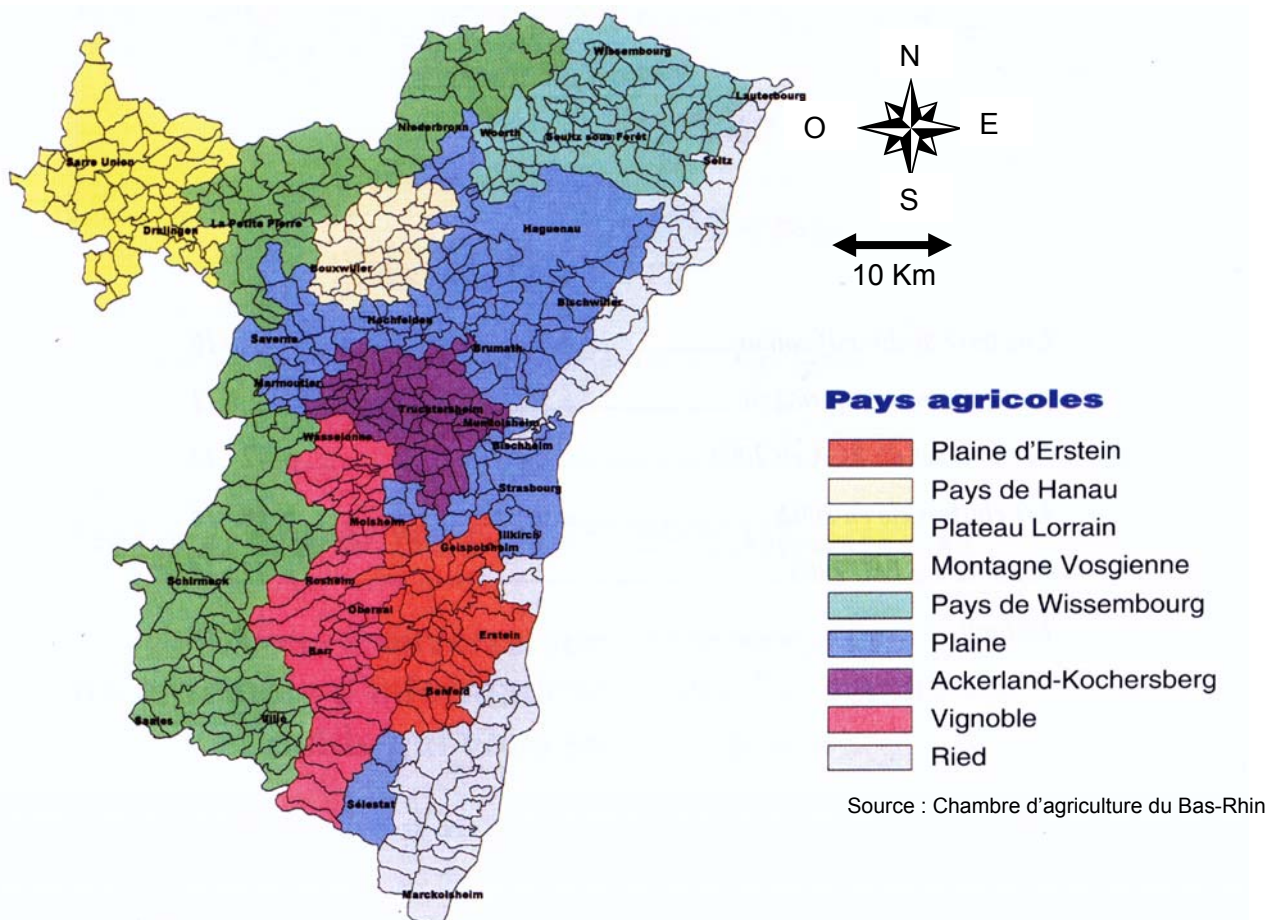


Figure 1.4 : Carte des pays agricoles du Bas-Rhin

- La Plaine d'Erstein** où se pratique les grandes cultures céréalières « classiques » et une polyculture intensive à base de cultures spéciales telles que le tabac, la betterave sucrière, le chou à choucroute.
- Le Pays de Hanau** : où se pratique élevage, polyculture intensive et culture fruitière.
- Le Plateau lorrain** ou Alsace Bossue est une région d'élevage.
- La Montagne Vosgienne** est le domaine de la forêt et de l'exploitation herbagère.
- Le Pays de Wissembourg** : région d'élevage, de culture de légumes, betteraves, et d'arboriculture
- La Plaine**, région de grandes cultures céréalières (maïs, blé, colza...) mais aussi région de polyculture à base de houblon, d'asperges.
- L'Ackerland Kochersberg**, pays agricole par excellence avec des cultures spéciales telles que le houblon, la betterave sucrière.
- Le vignoble** accueilli sur les Collines et le Piémont Sous-Vosgien
- Les Rieds**, essentiellement dédiés aux grandes cultures céréalières, aux cultures maraîchères et aux prairies naturelles.

## 2 Choix des produits phytosanitaires

### 2.1 Usage des produits phytosanitaires

Afin de mieux comprendre le choix des 26 produits phytosanitaires de cette étude, il est intéressant de connaître les différents usages de ces différentes substances actives (Tableau 1.1).

#### 2.1.1 Les herbicides

Les herbicides les plus couramment utilisés en Alsace et étudiés dans le cadre de ce travail sont au nombre de 12 et appartiennent à 7 classes chimiques différentes.

##### Les triazines

Dans cette famille, seule l'atrazine a été analysée. C'est un herbicide qui a été interdit en 2003 en raison de l'importance de la contamination des eaux. Il était très utilisé par les agriculteurs à cause de son efficacité pour la protection des cultures de maïs. Les triazines pénètrent essentiellement par les racines et exercent leur action au niveau des feuilles en bloquant la photosynthèse après un transport par la sève brute.

##### Les acétamides

Dans ce groupe, l'alachlore et le métolachlore sont les plus employés dans la région. Ce sont des herbicides inhibiteurs de la synthèse des lipides. Le métolachlore est actif sur de nombreuses graminées pour le désherbage des cultures de maïs, sorgho, soja, tournesol. Souvent formulés en combinaison, l'atrazine et l'alachlore sont appliqués essentiellement pour le désherbage du maïs en pré-levée ou en post-levée précoce. L'atrazine pouvait être utilisée jusqu'à 100 jours avant la récolte du maïs, à raison de 1 kg/ha, et les doses d'alachlore appliquées sont en moyenne de 2,5 kg/ha. Des quantités importantes de ces deux herbicides sont donc appliquées sur les cultures du maïs, culture principale dans la région Alsace (78 000 hectares).

La culture du maïs est une importante consommatrice d'herbicides. En effet, tandis que la plupart des céréales ont besoin d'une seule protection au moment de la pousse, le maïs a besoin d'être désherbé pendant les 90 jours de la végétation.

Tableau 1.1: toxicité, autorisation et utilisation des 27 pesticides

Matière active	Niveau de toxicité	Homologation	Persistance d'action	Quantité appliquée (moyenne)	Cultures
Azinphos-méthyl	N-T <sup>+</sup>	*	15 jours	40 g/hl	Légume, vigne, fruitier
Azinphos-éthyl		!			/
Chlorfenvinphos	N-T <sup>+</sup>	!	2-3 semaines	500 g/ha	Pomme de terre, chou, asperge
Dichlorvos	T	oui	Peu persistant	100 g/hl	Légume, vigne, fruitier
Mévinphos	T <sup>+</sup>	!	3 jours	50 g/hl	Vigne
Phosalone	N-T	oui	15-18 jours	500 g/ha ou 60 g/L	betterave, céréales, pomme de terre
Méthyl-parathion	T <sup>+</sup>	!	Peu persistant	300 g/ha	betterave, céréales, pomme de terre
Phosmet	Xn	oui		50 g/hl	fruitier
Lindane	T	!	Très longue	/	/
Endosulfan $\alpha$ et $\beta$	N-T	oui	3-7 jours	700 g/ha ou 61 g/hl	Varié
Atrazine	Xn	!	2-6 mois	1000 g/ha	Maïs
Alachlore	Xn	*	2-3 mois	2500 g/ha	Maïs
Trifluraline	Xi	oui	3 mois	1200 g/ha	Céréale/chou
Diflufénicanil	exemptée	oui		En mélange	Blé d'hiver
Métolachlore	Xi	!	3-4 mois	2000 g/ha	Céréale
Diuron	N-Xn	!	longue	Très variable	Zones non agricole
Isoproturon	N-Xn	Liste positive		1800 g/ha	Blé d'hiver
Chlorotoluron	Xn	*		2500 g/ha	Blé d'hiver
Bromoxynil	Xn	*	Action rapide	500 g/ha	Maïs
2,4 D	Xn	Liste positive	1 mois	1000 g/ha	Blé, asperge, fruitier
2,4 MCPA	Xn	*		800 g/ha	Céréale
MCPA	Xn	*		2000 g/ha	Céréale
Captane	Xn	oui		150 g/hl	Fruitier, vigne
Iprodione	N-Xn	oui	Action rapide	750 g/ha	Fruitier, vigne légume
Tébuconazole	Xn	oui	8 semaines	250 g/ha	Céréale, vigne, fruitier légumes
Triadimefon	N-Xn	oui	4-6 semaines	75 g/ha	Pommier, vigne

N : Dangereux pour l'environnement

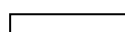
T : Toxique

 T<sup>+</sup> : très toxique

Xn : Nocif

\* en cours de révision

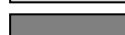
! : Substance active interdite d'utilisation au plus tard 31 décembre 2003



Insecticides



Herbicides



Fongicides

### Les aryloxyacides

Bien qu'étant d'une très ancienne famille d'herbicides, leur mode d'action n'est pas connu avec précision. Cependant, une perturbation de la régulation de l'auxine (hormone de croissance des végétaux) est observée. Trois herbicides de cette famille ont été étudiés : le mécoprop (MCPP), le dichloro-2,4 phénoxy (2,4 D), et le 4-chloro-2-méthyl phénoxy (2,4 MCPA). Le 2,4 D, qui est le plus connu des désherbants auxiniques, est employé techniquement sous diverses formes : sels d'amines, sel de sodium ou ester de butylglycol. Il est appliqué sur de nombreuses cultures (blé, fruitiers, légumes...). Le 2,4 MCPA et le MCPP ont une action plus nuancée que le 2,4 D. Ils s'avèrent moins phytotoxiques sur les plantes cultivées, essentiellement les céréales (blé, avoine, orge, seigle...).

### Les hydroxybenzonnitriles (HBNs)

Les HBNs sont des désherbants connus et appréciés par les agriculteurs en raison de leurs performances inégalées en terme d'efficacité et de souplesse dans la lutte contre les dicotylédones pour les cultures de céréales, notamment de maïs.

Dans cette famille, seul le bromoxynil peut être employé en Alsace. Celui-ci à l'avantage d'être rapidement biodégradé dans le sol par des micro-organismes et d'avoir une vitesse de pénétration accrue, ce qui le rend moins sensible au lessivage. Il est donc intéressant d'observer son devenir après épandage.

### Les carboxymides

Le seul composé appartenant à cette famille et utilisé en Alsace est le diflufénicanil. C'est un herbicide antidicotylédone annuel des céréales doté d'une activité complémentaire sur les graminées. Il est caractérisé par une persistance d'action importante et une indépendance vis-à-vis des conditions météorologiques (Index Phytosanitaire Acta 2003). Il est rarement utilisé seul mais plutôt mélangé à d'autres herbicides comme l'isoproturon, le bromoxynil ou le MCPP.

### Les urées

Trois urées ont été étudiés : le diuron, l'isoproturon et le chlorotoluron. A l'image des triazines, elles agissent en bloquant la photosynthèse. Le diuron, dont l'utilisation a été très restreinte en agriculture, peut cependant encore être utilisé en mélange pour la vigne ou pour certains arbres fruitiers sur les adventices que les autres herbicides (alachlore) ne parviennent pas à éliminer. Cet herbicide, mélangé à d'autres matières actives (2,4 D, 2,4 MCPA...), est plus souvent utilisé pour le désherbage de zones non cultivées (jardins, trottoirs, parcs...). L'isoproturon est plutôt employé pour agir sur les graminées annuelles dans les cultures de blé d'hiver. Le diflufénicanil, le chlorotoluron et le bromoxynil sont également employés pour ce dernier type de culture.

## Les toluidines

Dans cette famille, la trifluraline a été étudiée bien qu'utilisée de façon modérée en Alsace. Elle est peu soluble, volatile et sensible à la lumière. Elle est appliquée sur le colza, le tournesol ou encore le chou. Elle agit, mélangée à la terre, sur la germination des graminées.

### **2.1.2 Les insecticides**

Parmi les insecticides organiques de synthèse se distinguent trois familles chimiques :

#### Les organophosphorés

Dans ce groupe, 8 composés employés dans notre région ont été étudiés :

l'azinphos-méthyl, l'azinphos-éthyl, le chlorfenvinphos, le phosmet, le dichlorvos, le mévinphos, la phosalone et le méthyl-parathion.

L'azinphos-méthyl est un insecticide utilisé pour l'élimination des pucerons dans différents types de cultures : légumières (chou, pomme de terre, betterave), arbres fruitiers (pommier), ainsi qu'en viticulture.

Le chlorfenvinphos, autre insecticide de la famille des organo-phosphorés, est appliqué pour le même type de culture que l'azinphos mais plus spécifiquement contre le doryphore de la pomme de terre, la mouche du chou ou de l'asperge, trois légumes cultivés aux environs de Strasbourg.

Le dichlorvos a le même champ d'action que les deux précédents mais avec l'avantage d'être peu persistant. Il sert également au traitement des locaux de stockage et des denrées entreposées (charançon des céréales...).

Le mévinphos est principalement appliqué dans notre région sur la vigne.

La phosalone et le méthyl-parathion sont des insecticides (puceron, tordeuse, chenille...) employés pour la protection de grandes cultures : betterave, céréales, pomme de terre, mais aussi pour la protection de la vigne et des arbres fruitiers. Ils sont d'ailleurs souvent utilisés en combinaison.

Le phosmet est surtout utilisé pour la protection des arbres fruitiers, exploitation assez restreinte dans notre région (environ 1000 hectares).

#### Les organochlorés

Cette famille comprend entre autre le lindane, composé interdit en usage agricole en 1998 du fait de sa persistance et de son risque d'accumulation dans les sols. Seul l'endosulfan, dont les deux formes  $\alpha$  et  $\beta$  ont été analysées, reste encore autorisé. Il agit sur de nombreux insectes : puceron, charançon, doryphore pour une grande variété de cultures.

### 2.1.3 Les fongicides

Les 4 fongicides étudiés appartiennent à 2 familles différentes de composés.

 Les dicaryotiques :

Deux fongicides de cette classe ont été analysés, il s'agit du captane et de l'iprodione. Ce type de fongicide affecte le processus respiratoire en stoppant certaines réactions se déroulant dans les mitochondries. Le captane agit préventivement sur les maladies : mildiou de la vigne, tavelure des fruitiers, cloque du pêcher....

L'iprodione est efficace sur de nombreux champignons notamment la pourriture grise, la rouille etc. Il peut être également appliqué sur les cultures légumières.

 Les triazoles :

Elles affectent la biosynthèse en bloquant la synthèse d'un des composés de la paroi des champignons. Les 2 triazoles analysés sont le tébuconazole et le triadimefon. Le tébuconazole a un mécanisme particulier avec deux sites d'action, ce qui lui permet une grande efficacité sur de nombreuses maladies des céréales. L'utilisation du triadimefon est moins fréquente car il est employé de façon plutôt préventive sur des types de cultures très ciblés comme la pomme ou la vigne.

## 2.2 Autorisation de mise sur le marché (AAM) et procédure d'homologation

Suite à la directive européenne de 1993, la commission européenne a décidé de réévaluer l'ensemble des matières actives présentes sur le marché en fonction des nouvelles exigences réglementaires. Les procédures d'homologation sont complexes et fastidieuses (Figure 1.5). Pour chaque composé, la Commission européenne nomme un Etat rapporteur puis plusieurs Etats experts chargés de l'examen des dossiers toxicologiques, écotoxicologiques et biologiques. Les résultats des études toxicologiques, écotoxicologiques et biologiques conduisent à la fixation, pour chaque substance active et chaque culture, d'une dose d'emploi, d'une limite maximale de résidus (LMR) et d'une date ultime de traitement. Les résidus pouvant rester sur une culture sont mesurés lors d'essais pratiques de traitement. Les LMR sont fixées par des données scientifiques montrant, notamment, l'impact toxicologique sur la santé humaine et animale ainsi que sur l'environnement. Elles sont mesurées pour chaque emploi d'un pesticide sur une culture donnée.



Quel que soit le type de dossier, l'estimation des risques repose sur la comparaison entre les doses sans effet (D.S.E) et les doses auxquelles sont exposés les consommateurs, les utilisateurs, l'environnement et les organismes vivants. La dose sans effet est obtenue chez l'animal le plus sensible soumis au test le plus sévère. Cette D.S.E. correspond à la quantité de substance qui, lorsqu'elle est ingérée, ne provoque aucun effet chez l'animal. La D.S.E. est déduite d'études à long terme et à court terme. Si la marge de sécurité entre ces deux doses est insuffisante, la vente du produit est interdite.

Aujourd'hui, seule la révision de la première liste de molécules est initiée (90 molécules les plus courantes et les plus dangereuses), avec comme premier bilan, l'inscription de 11 matières actives sur la liste communautaire et l'interdiction de 16 molécules. Face à la lenteur de la réhomologation, la Commission européenne a décidé de ne réexaminer que les molécules pour lesquelles les firmes en ont fait la demande. Néanmoins, la lourdeur et le coût de la procédure d'homologation (Figure 1.5) font que les firmes ne soutiennent que les produits à part de marché importante.

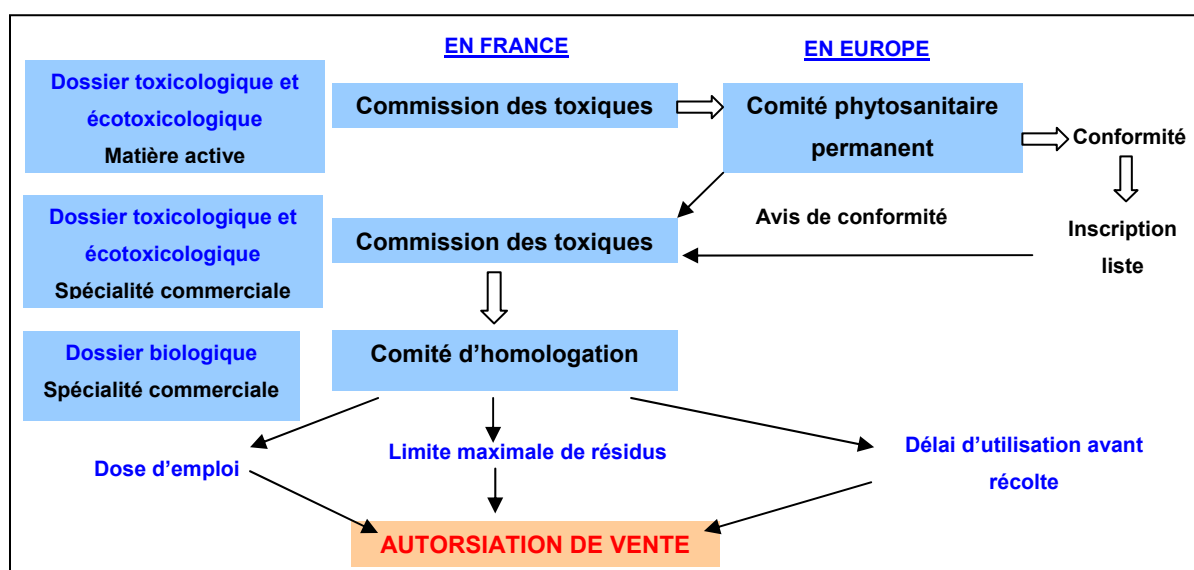


Figure 1.5 : Processus d'homologation des produits phytosanitaires en Europe.

<http://www.club-vert.com/prat/homologation.htm> (Bayer)

Parmi les produits phytosanitaires suivis, figurent certains pesticides dont l'utilisation a été interdite ou très restreinte (Tableau 1.1). L'autorisation de mise sur le marché (AAM) du lindane a été retirée définitivement en décembre 2000, mais il a encore pu être appliqué de façon très limitée jusqu'en juin 2001. Au moment de nos prélèvements, le lindane n'était plus du tout autorisé depuis plusieurs mois. Il est toutefois encore possible que des particuliers en aient employé, mais dans ce cas les quantités appliquées sont négligeables face à celles épandues par les agriculteurs.



Ainsi, l'isomère  $\gamma$  de l'hexachlorocyclohexane a été choisi dans cette étude comme traceur. En effet de nombreuses études se sont servies des deux isomères  $\alpha$  et  $\gamma$  de HCH pour évaluer les processus de transports à longue distance (Hoff et al, 1992; Granier et al, 1997; Sanusi et al, 1999).

Le diuron constitue un contaminant majeur de l'eau. Avant les restrictions d'utilisation, ce pesticide figurait comme un désherbant principal des zones non agricoles et arrivait en tête des pesticides achetés par les particuliers. Il a été retrouvé à de fortes concentrations dans les eaux des rivières (en 1998 jusqu'à 15  $\mu\text{g/L}$  dans une rivière bretonne) et représente un danger réel pour la faune. Son utilisation, déjà limitée en zone agricole depuis 2002, a été également interdite en zone non agricole du 1<sup>er</sup> novembre au 1<sup>er</sup> avril de l'année suivante. Le diuron ne peut être utilisé qu'en association avec d'autres matières actives et la dose utilisée ne peut excéder 1,5 kg/ha/an. La date limite d'utilisation étant fixée au 30 octobre 2003, il se peut que ce pesticide ait tout de même été utilisé au cours de nos campagnes de prélèvement.

L'azinphos-éthyl a été interdit depuis 1995 en France, mais il est encore utilisé en Espagne et en Italie (Mercader et al, 1997 ; Rastrelli et al, 2002). Actuellement, Bruxelles cherche à harmoniser les législations concernant les produits phytosanitaires en Europe.

L'AAM de l'atrazine a été retirée en novembre 2001. La date limite d'écoulement des stocks a été fixée au 30 septembre 2002 pour la distribution et au 30 septembre 2003 pour l'utilisation. Ainsi, il était encore appliqué lors de nos campagnes de mesure, et il peut être intéressant d'observer le comportement des utilisateurs face à son interdiction.

Suite à la publication d'un avis au journal officiel du 18 août 2002, le chlorfenvinphos, le mévinphos, le métolachlore, le méthyl-parathion ont été également radiés, et sont interdits d'utilisation depuis décembre 2003.

D'autres pesticides sont en cours d'évaluation, il s'agit de l'azinphos-méthyl, de l'alachlore, du chlorotoluron, du bromoxynil, du MCPP et du 2,4 MCPA.

### **3 Toxicologie et écotoxicologie : effets sur les plantes et les vertébrés**

Connaître le devenir des produits phytosanitaires après leur épandage en zone agricole est une nécessité car la pollution engendrée par ces matières actives peut avoir des conséquences graves sur la santé et l'environnement. L'ensemble de la communauté scientifique s'accorde sur le danger et la nocivité des produits phytosanitaires et de leurs métabolites sur l'environnement (Tableau 1.1). La contamination s'effectue à tous les niveaux: de l'air à l'eau en passant par les aliments.

Par rapport aux polluants dits « classiques » comme l'ozone ou NO<sub>2</sub>, il n'existe pas de surveillance systématique de la contamination en pesticides de l'air. Il n'existe pas non plus d'ailleurs, de normes de sécurité fixant une concentration limite de pesticides dans l'air. Cependant, pour l'eau, le décret du 20 décembre 2001 fixe la teneur maximale dans l'eau du robinet à 0,1 µg/l par pesticide et à 0,5 µg/l pour la somme de tous les pesticides. Cette norme rigoureuse, visant également la protection de l'environnement, garantit le consommateur contre tout effet nocif lié aux pesticides.

#### **3.1 Impact sur l'homme**

L'homme et les animaux en général, absorbent les pesticides et leurs produits dérivés via la nourriture, l'eau, l'air respiré ou par contact avec la peau ou les cuticules. Les agriculteurs et les ouvriers qui préparent les mélanges et réalisent les traitements ont plus de risque que le reste de la population d'être atteints par contact de la peau ou par inhalation. Ainsi, chez les agriculteurs, malgré une espérance de vie plutôt supérieure à la moyenne du fait d'une sous-mortalité par maladies cardiovasculaires et par cancers en général (Viel et al, 1998), il a été remarqué que la mortalité et l'incidence de certains types de cancers ont augmentés. Il s'agit en général de cancers peu fréquents voire rares tels que les cancers des lèvres, de l'ovaire, du cerveau, de mélanome cutané et de la plupart des cancers du système hématopoïétique (leucémies, myélomes, lymphomes). Le cancer de la prostate et de l'estomac, cancers nettement plus fréquents, seraient également concernés (Meyer et al, 2003).

Il s'est également avéré que des produits de dégradation des pesticides peuvent être aussi toxiques, ou même plus toxiques, que la molécule d'origine (Guillard et al, 2001 ; Forman et al, 2002).

Les pesticides et leurs sous-produits ont été également identifiés en tant qu'agents susceptibles de porter atteinte au processus de fertilité masculine, via une toxicité testiculaire (Sanchez-Pena et al, 2004). Des études faites sur des rats ont clairement montré les effets nocifs du méthyl-parathion sur le système de reproduction (Joshi et al, 2003). Il a été remarqué que chez des femmes exposées à des pesticides, le risque de mortalité intra-utérin augmentait et que la croissance fœtale diminuait. A noter aussi que des pesticides ont été retrouvés dans le cordon ombilical mais aussi dans le lait maternel, ce qui pourrait expliquer le mauvais développement du fœtus, les malformations congénitales et les anomalies du système nerveux central (Levario-Carillo et al, 2004).

Mais tous ces liens entre les produits phytosanitaires et certains cancers ne sont que des suppositions. De nombreuses études toxicologiques se contredisent à ce sujet. Il n'est pas exclu que d'autres facteurs de risque présents en milieu agricole (comme le tabagisme, le rayonnement solaire, l'alimentation...) puissent jouer un rôle important dans le déclenchement de ces cancers (Kelley and Duggan, 2003).

### **3.2 Impact sur l'environnement : écotoxicologie**

Comparée à la toxicité humaine, la nocivité pour les espèces environnementales passe souvent au second plan dans les processus d'homologation qui donnent les normes réglementaires pour chaque contaminant.

Or, de l'utilisation accumulée de pesticides, il résulte une dégradation lente et progressive de la biodiversité des sols agricoles qui peuvent être assimilés plus à des systèmes artificialisés dévolus à une culture intensive qu'à des écosystèmes terrestres naturels. Ce processus de dégradation de la vie biologique en milieu terrestre est consécutif à l'intensification du système de production qui a longtemps été la règle en agriculture.

Ainsi, les produits phytosanitaires parviennent jusqu'au sol et touchent bactéries, champignons, algues, vers de terre et insectes. Ces dégradations cumulées ont un effet nocif sur la fertilité du sol. En effet, les vers de terre sont des agents actifs de la fertilité du sol. Ils sont atteints par les pesticides via l'eau polluée qui imbibe le sol (Heimbach, 1997).

Les produits phytosanitaires et plus particulièrement les insecticides sont également dangereux pour les prédateurs, parasites et compétiteurs des ravageurs cibles. Des études ont montré que l'emploi massif de pesticides conduit en général à la diminution des effectifs d'insectes et autres invertébrés. Or, les arthropodes utiles comme les coccinelles, naturellement présentes dans l'environnement permettent souvent de limiter le recours aux insecticides et il a été clairement montré que des insecticides telle la phosalone affectent ces insectes (Mahaut et al, 2001).

Les morts de mammifères imputables aux pesticides sont généralement la conséquence de l'ingestion d'une nourriture contaminée. Les prédateurs accumulent des quantités de résidus plus élevées que les herbivores. Des mortalités massives ont été observées lors de grandes opérations de lutte menées avec des organochlorés (Majewski and Capel, 1995).

Pour ce qui est des oiseaux, de nombreux cas mortels ont été recensés par ingestion directe de granulés ou d'insectes ayant ingéré des toxiques (Rasmussen, 1995). Les ours polaires sont aussi contaminés par la nourriture et certains produits comme le lindane, le chlordane ou le pp' DDE ont été retrouvés dans le sang (Lie et al, 2003).

Bien que la plupart des traitements soit appliquée sur les parties aériennes des plantes, une bonne partie du produit atteint toujours le sol. Durant les épisodes pluvieux, les pesticides présents sur les plantes ou adsorbés sur les particules du sol, peuvent rejoindre les écosystèmes aquatiques par l'intermédiaire des phénomènes de ruissellement et par conséquent impliquer une pollution des eaux des nappes phréatiques. Les propriétés phytotoxiques des pesticides peuvent également détruire le phytoplancton du milieu et briser ainsi la chaîne trophique, cette microflore étant essentielle au maintien de la fertilité (Paris-Palacios et al, 2001). La faune des milieux aquatiques n'est pas non plus épargnée. En effet, des concentrations importantes en lindane ont été retrouvées dans des tissus d'anguilles pêchées dans la réserve naturelle de la Camargue impliquant la mortalité des poissons (Roche et al, 2000).



## **4 Les propriétés physico-chimiques**

Les 26 ou 27 pesticides de cette étude appartiennent à 11 classes chimiques différentes et présentent donc des propriétés physico-chimiques très variées. Ces facteurs chimiques vont influencer le départ des pesticides vers l'atmosphère (volatilisation), leur transport, leur devenir et leur répartition entre les différentes phases de l'atmosphère.

### **4.1 Influence des paramètres physico-chimiques sur la volatilisation des pesticides**

Les mécanismes conduisant à la présence de pesticides dans l'atmosphère et qui sont de nature chimique, telle la volatilisation, dépendent des facteurs physico-chimiques (pression de vapeur, solubilité et constante de Henry) mais dépendent également de paramètres tels que la température, l'humidité.... Le rapport de la pression de vapeur sur la solubilité (constante de Henry) peut servir à estimer la tendance d'un produit à se volatiliser et donc à passer dans l'atmosphère à partir de la phase aqueuse du sol (Figure 1.6). Il a été montré que les pesticides ayant une pression de vapeur très élevée se volatilisent plus facilement (Bidleman, 1988). La solubilité du composé va également conditionner son aptitude à la volatilisation. La plupart des substances actives nécessitent la présence d'un solvant pour se désorber du sol. Un polluant très soluble dans l'eau et présentant une tension de vapeur élevée se volatilise rapidement. Plus un produit sera volatil, moins grande sera son affinité pour le sol. Il sera éliminé dans l'atmosphère avant d'être biodégradé.

Il faut également noter que les composés très solubles sont facilement transportés par l'eau, car ils suivent son écoulement. Ils sont souvent peu adsorbés sur les sols et plus facilement biodégradables. Ce sont donc ceux dont on retrouvera le moins de résidus dans l'atmosphère.

Ces processus seront abordés dans la partie consacrée au processus de volatilisation.

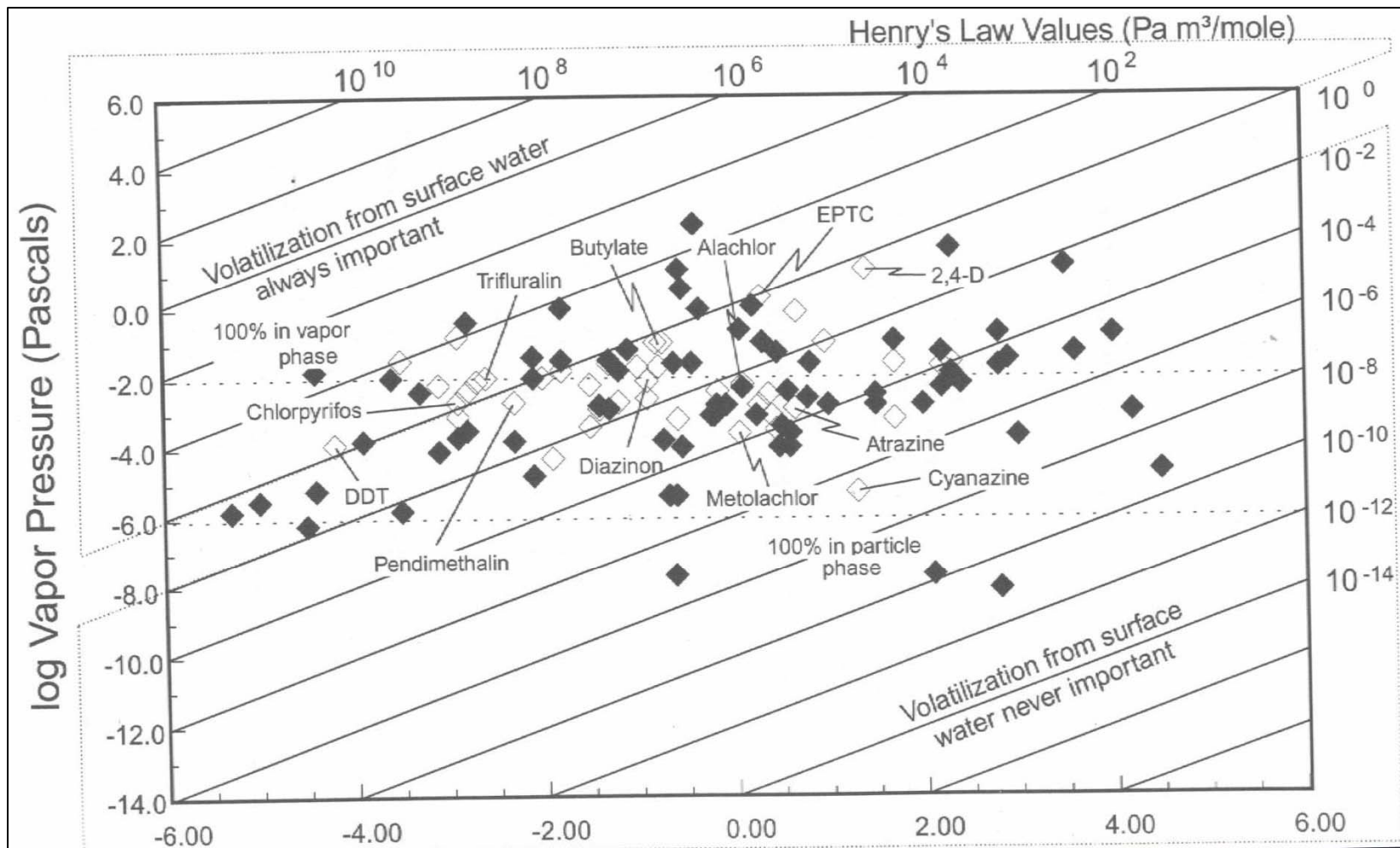


Figure 1.6: Relation entre la pression de vapeur la solubilité et la volatilisation pour certains pesticides (D'après Majewski and Capel, 1995).

- ◆ Pesticides non détectés dans l'atmosphère
- ◇ Pesticides détectés dans l'atmosphère

## 4.2 Influence des paramètres physico-chimiques sur le devenir dans l'atmosphère des pesticides

Une fois présents dans l'atmosphère, les pesticides sont distribués entre les différentes phases particulaire, gazeuse et aqueuse. Cette distribution affecte le transport et le devenir des pesticides en suspension dans l'air. De nombreux mécanismes ramènent les pesticides au sol : déposition humide (pluie, neige, brouillard) et déposition sèche des pesticides en phases gazeuse et particulaire [chapitre 2]. La déposition de pesticides dans l'atmosphère par voie sèche ou humide dépend également des facteurs physico-chimiques. Il a été montré que les pesticides ayant une pression de vapeur inférieure à  $10^{-6}$  Pa, se retrouve de préférence en phase particulaire dans une atmosphère rurale normale (Bidleman, 1988). Les constantes de Henry des pesticides vont également nous apporter des informations importantes quant à la répartition des pesticides entre les différentes phases (Tableau 1.2). Les composés ayant une constante de Henry élevée gênent l'accès aux sites d'adsorption et restent donc préférentiellement sous forme gazeuse. A l'inverse, les composés ayant une constante de Henry faible sont préférentiellement sous forme particulaire et donc lessivés de manière plus efficace par les pluies (Sanusi et al, 1999). Il en est de même des composés ayant une pression de vapeur faible. Mais la constante de Henry seule ne peut décrire de façon satisfaisante la répartition gaz/liquide car elle dépend fortement de la température. Il faut également tenir compte de l'humidité atmosphérique dans les conditions environnementales car la solubilité peut influencer la répartition gaz/particule. Il a également été remarqué que les composés ayant une faible solubilité ont plus tendance à être déposés sous forme de dépôts secs (Majewski and Capel, 1995). Ainsi, les composés ayant une pression de vapeur élevée et une solubilité élevée migrent davantage vers l'atmosphère où ils peuvent être dégradés.

Majewski and Capel, 1995, ont observé que certains pesticides, bien qu'ayant des propriétés physico-chimiques proches, ne se retrouvent pas de la même façon dans l'atmosphère (figure 1.6). Ainsi, la durée de vie des composés dans l'atmosphère entre également en ligne de compte. En effet, les réactions de transformation, traitées dans le chapitre 2, sont nombreuses (photolyse, hydrolyse...).

Toutes ces propriétés physico-chimiques vont gouverner la dispersion des pesticides dans l'atmosphère, mais aussi dans le sol et l'eau. L'influence des paramètres physico-chimiques et météorologiques sera traitée dans le chapitre 5, consacré aux résultats et notamment à la répartition entre les différentes phases.

Tableau 1.2: Principales caractéristiques physico-chimiques des composés étudiés

Matière active	Poids moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Solubilité dans l'eau à 25 °C (mg/L)	Constante de Henry (Pa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	Coefficient de partage octanol/eau Log K <sub>ow</sub> (à 25 °C)	Pression de vapeur saturante solide à 25 °C (mPa)	Température d'ébullition (°C)
Diflufénicanil	345,4	4		3,18	0,32	147
Azinphos-méthyl	317,33	28	5,7*10 <sup>-6</sup> 1,5*10 <sup>-5</sup>	2,96	5*10 <sup>-4</sup>	
Chlorfenvinphos	359,6	145	/	3,85	1	167-170
Dichlorvos	220,98	1800	7*10 <sup>-3</sup> 0,19	1,9	2,1*10 <sup>3</sup>	234
Mévinphos	224,1	Complètement soluble		0,13	17	99-103
Phosalone	367,82	3	7,4*10 <sup>-3</sup> 8*10 <sup>-3</sup>	4,01	0,06	
Méthyl-parathion	263,1	11 60	0,0302 9,6*10 <sup>-4</sup>	3	0,89 0,4	150
Phosmet	317,3	25	/	2,95	0,065	
Lindane	290,8	7,3	4,03	<b>3,78</b>	5,6	<b>323</b>
Endosulfan	406,9	0,32	1,056	4,74 à pH 5	0,83	
Atrazine	215,7	33	1,5*10 <sup>-4</sup>	2,5	3,85*10 <sup>-2</sup>	205
Alachlore	269,77	242 148	2,1*10 <sup>-3</sup>	3,09 2,8	2,1 2,9	100
Métolachlore	283,8	488	2,4*10 <sup>-3</sup>	2,9	4,2	100
Trifluraline	335,5	0,184	15 16,8	4,83	6,1 13,7	97
Diuron	233,1	36,4	5,1*10 <sup>-5</sup>	2,85	1,1*10 <sup>-3</sup>	<b>Se décompose à 180-190°C</b>
Isoproturon	206,29	65 70	1,46*10 <sup>-5</sup> 9,7*10 <sup>-6</sup>	2,5	3,5*10 <sup>-3</sup>	<b>117°C Décompose 200°C</b>
Chlorotoluron	212,7	74		2,5	0,005	100°C
Bromoxynil	276,9	130	1,3*10 <sup>-5</sup>	2,9	14*10 <sup>-3</sup>	93-100°C
2,4 D	221,04	311	1,3*10 <sup>-5</sup>	2,53 à pH 1	1,1*10 <sup>-2</sup> 19*10 <sup>-3</sup>	<b>160°C</b>
2,4 MCPA	200,6	734		2,75 à pH 1	2,3*10 <sup>-2</sup>	195-205°C
MCPP	214,6	860	2,18*10 <sup>-4</sup>	0,10 à pH 7	0,4 1,6	212°C
Diflufénicanil	394,4	<0,05	0,033	4,9	4,25*10 <sup>-3</sup> 31*10 <sup>-3</sup>	
Captane	300,61	3,3	1*10 <sup>-3</sup>	2,78	<1,3	
Iprodione	330,17	13	0,7*10 <sup>-5</sup>	2,99 à pH 3	0,5*10 <sup>-3</sup>	
Tébuconazole	307,81	36	1*10 <sup>-5</sup>	3,7	1,7*10 <sup>-3</sup> 0,97*10 <sup>-3</sup>	
Triadimefon	293,7	64 70	0,02	3,11	0,02	

Donnée agritox, Donnée the pesticide manual, Donnée <http://www.speclab.com/>

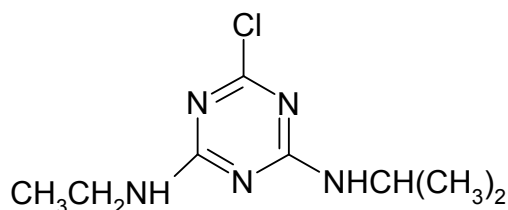


### 4.3 Propriétés physico-chimiques des différentes familles

Les triazines :

Les triazines sont en général peu solubles dans l'eau. Elles possèdent une grande stabilité chimique et sont assez fortement adsorbées sur le complexe argilo-chimique. Ainsi, l'atrazine a une solubilité plutôt faible (33 mg/L), ce qui a pour conséquence une résidence plus grande dans le sol (Tableau 1.2). Il est également apparu que le temps de demi-vie de l'atrazine est relativement court dans l'atmosphère (0,11 jours), mais la photodégradation semble être plus lente dans l'environnement surtout lorsque l'atrazine est adsorbée sur des particules (Unsworth et al, 1999). Ainsi, des études ont montré des temps de demi-vie dans le sol de l'atrazine allant de 31 à 300 jours (Gaynor et al, 1998 ; Gu et al, 2003). Des proportions allant de 6 à 9 % des quantités épandues ont été retrouvées dans le sol un an après l'application. Ces résultats varient beaucoup selon les études car les propriétés du sol sont des facteurs importants de dégradation (type, température, humidité...). [chapitre 2]

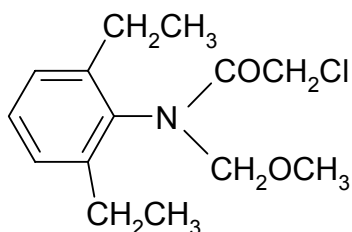
De façon générale, il s'est avéré que l'atrazine est plus résistante que d'autres molécules à la biodégradation, et elle est ainsi plus persistante dans les milieux.



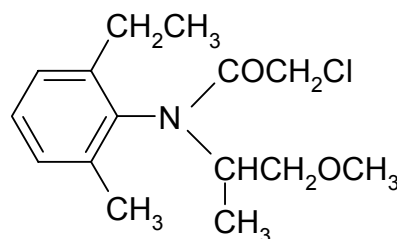
**ATRAZINE**

Les acétamides :

L'alachlore et le métolachlore sont très similaires chimiquement du fait d'un groupement commun N-COCH<sub>2</sub>Cl. Les propriétés physico-chimiques sont d'ailleurs également semblables : ces deux composés présentent une forte solubilité et une pression de vapeur plutôt élevée. D'après ces caractéristiques, ils auraient donc tendance à se volatiliser facilement.



**ALACHLORE**

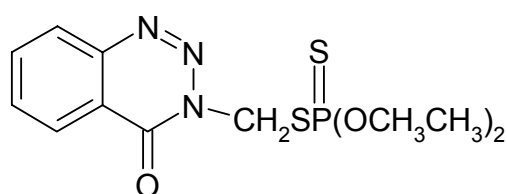


**METOLACHLORE**

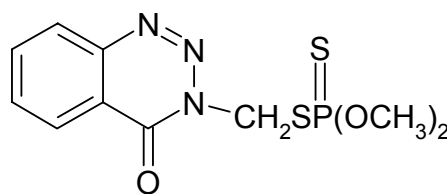
 Les organophosphorés :

Ce groupe chimique a été développé à partir de 1944 autour du parathion. Les organophosphorés sont des composés organiques du phosphore qui ont des propriétés insecticides. Ayant l'avantage d'être moins persistants et moins stables que les organochlorés et donc plus biodégradables, ils leur ont succédé vers les années 70. De nombreuses études ont été menées sur les résidus d'organophosphorés dans l'air (Majewski and Capel, 1995, Scheyer et al, 2002). Elles ont toutes montré que les pesticides organophosphorés étaient détectés moins fréquemment que les autres catégories de pesticides. Il est apparu qu'ils réagissent photochimiquement en quelques minutes pour former leurs analogues oxygénés (Woodrow et al, 1977).

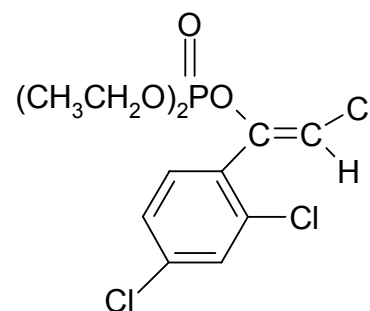
Les propriétés physico-chimiques varient beaucoup dans ce groupe de 8 composés étudiés. Les temps de vie calculés dans l'atmosphère sont courts, s'étalant de quelques minutes à quelques heures. Des transports longues distances ne sont donc pas attendus pour ces composés et les transports locaux et régionaux seront limités.



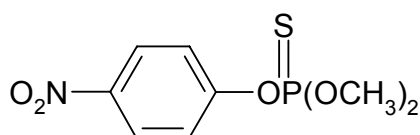
**AZINPHOS-ETHYL**



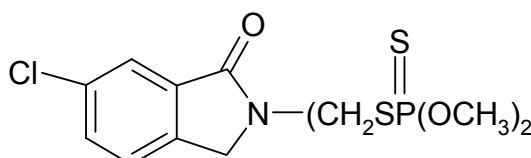
**AZINPHOS-METHYL**



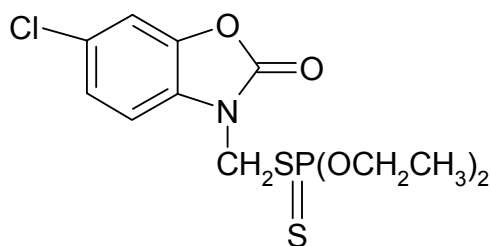
**CHLORFENVINPHOS**



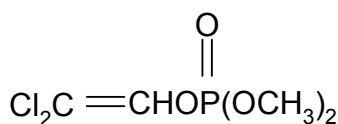
**METHYL PARATHION**



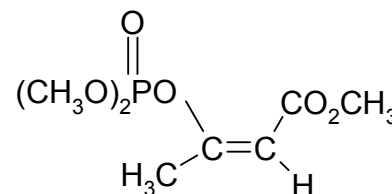
**PHOSMET**



**PHOSALONE**



**DICHLORVOS**

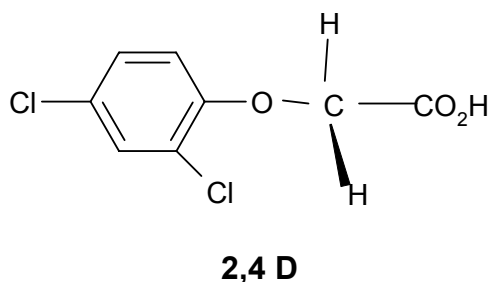
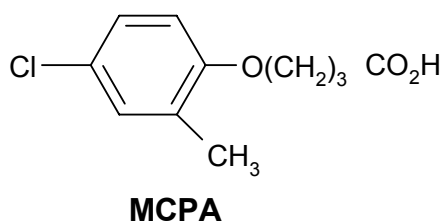
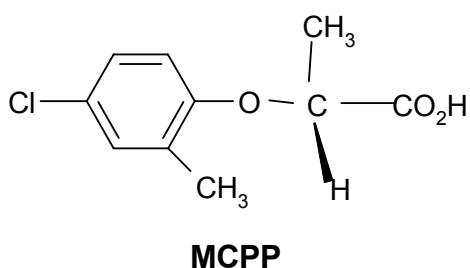


**MEVINPHOS**

 Les aryloxyacides :

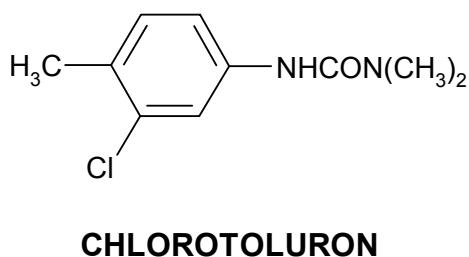
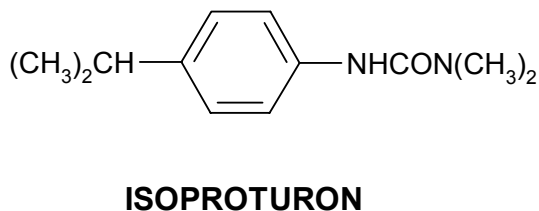
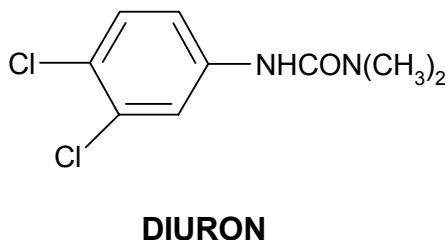
Ces molécules sont constituées d'un noyau benzénique, naphténiq ou anthracénique dont un des atomes d'hydrogène est substitué par un atome d'oxygène lié à une chaîne hydrocarbonée comportant un groupe carboxyle (CO<sub>2</sub>H). Les aryloxyacides sont très polaires et peu volatils, leur pression de vapeur étant faible (tableau 1.2). Ces herbicides acides sont également très solubles dans l'eau et ils se retrouvent sous leur forme dissociée à un pH neutre.

Ces propriétés physico-chimiques ont posé problème lors de l'analyse par chromatographie gazeuse et lors de l'extraction des eaux de pluie par SPME. Il a été nécessaire de passer par une étape de dérivation avant l'analyse par CPG/MS/MS.



 Les urées (PUHs) :

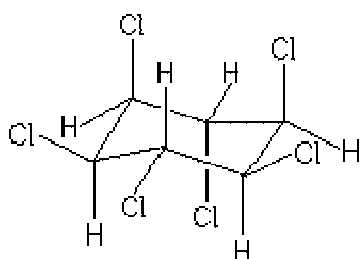
Les PUHs sont thermosensibles et sont facilement dégradés en isocyanates (Gennaro et al, 2001). Il a donc été nécessaire de les dériver afin de pouvoir les analyser en CPG/MS/MS. Leur dégradation est par contre lente dans l'environnement, les PUHs sont assez persistants et se retrouvent assez souvent dans les eaux (Berrada et al, 2000). Le diuron, chlorotoluron et isoproturon sont plutôt peu solubles et peu volatils.



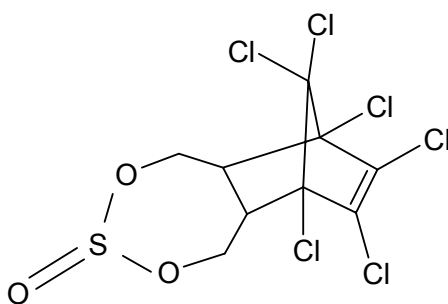
 Les organochlorés :

L'une des propriétés importantes des pesticides organochlorés est leur semi-volatilité. Cette propriété leur confère un degré de mobilité suffisant leur permettant d'atteindre des concentrations relativement grandes dans l'atmosphère et d'être transportés sur de longues distances. Cette volatilité moyenne ne conduit pas la substance à rester en permanence dans l'atmosphère où elle ne présenterait directement que peu de risques pour les humains et les organismes dans l'environnement. En effet, ces substances peuvent se volatiliser dans des régions chaudes, puis se condenser et se déposer dans des régions plus froides (Eisenreich et al, 1981; Chan and Perkins, 1989). C'est pourquoi un grand nombre de pesticides organochlorés a été interdit comme le lindane ou très restreint comme l'endosulfan.

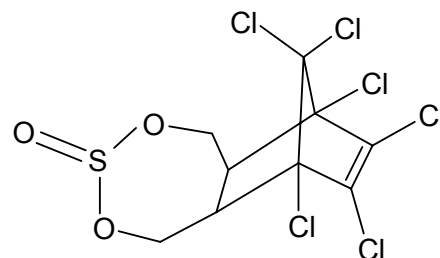
Le lindane est constitué à plus de 99% de l'isomère gamma de l'hexachlorocyclohexane ( $\gamma$ -HCH) et c'est le seul isomère actif de l'hexachlorocyclohexane qui ait des propriétés insecticides. Le lindane compte 6 atomes de chlore. Or la liaison carbone-chlore est très stable et résiste à l'hydrolyse. Par conséquent, le lindane est très stable et résistant à la dégradation biologique et photolytique, d'où une grande persistance dans tous les milieux. L'endosulfan technique comprend les deux isomères  $\alpha$  et  $\beta$  qui sont analysés séparément mais sommés lors des résultats.



**LINDANE ( $\gamma$ -HCH)**



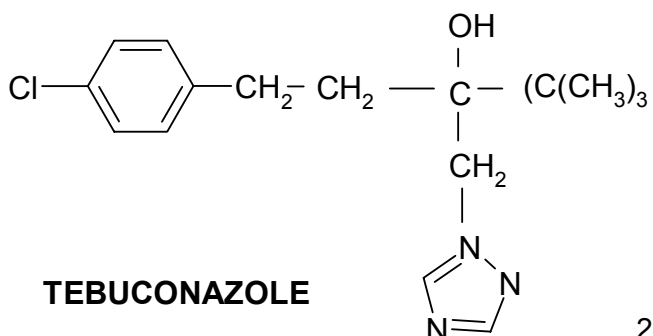
**Alpha ENDOSULFAN**



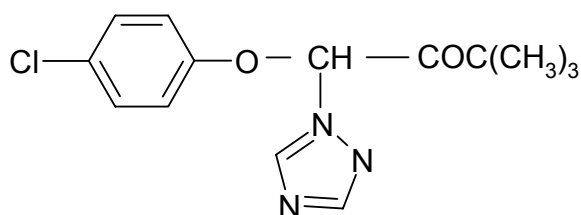
**Beta ENDOSULFAN**

 Les triazoles : tébuconazole, triadimefon

Ces composés comprennent un hétérocycle à cinq chaînons renfermant trois atomes d'azote et ayant au moins deux liaisons doubles. Ils sont peu solubles, peu volatils et peu persistants (Stehmann and Waard, 1996).



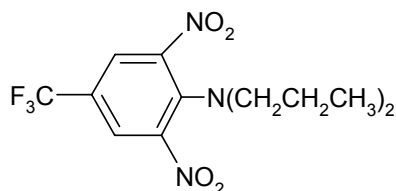
**TEBUCONAZOLE**



**TRIADIMEFON**

 Les toluidines :

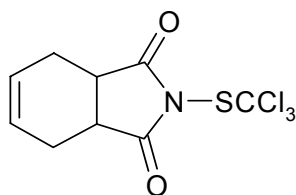
La trifluraline est très peu soluble et sensible à la lumière. Sa pression de vapeur est plutôt élevée, ce qui fait qu'elle est plutôt volatile. Sa demi-vie par évaporation à partir des surfaces de sol humide ou des eaux peu profondes varie de quelques heures à 50 heures. La photodécomposition, la volatilisation et la dégradation microbienne sont les principaux processus responsables de l'élimination de la trifluraline dans les eaux de surface ; chaque processus a une demi-vie qui varie de quelques jours à quelques semaines (Sanders and Seiber, 1983). Toutefois, la trifluraline est modérément persistante dans le sol pendant une période qui peut aller jusqu'à une saison complète après l'application. A cause de la solubilité limitée de la trifluraline et du fait qu'elle est fortement adsorbée dans le sol, il est improbable qu'elle soit entraînée par lixiviation jusqu'aux eaux souterraines.



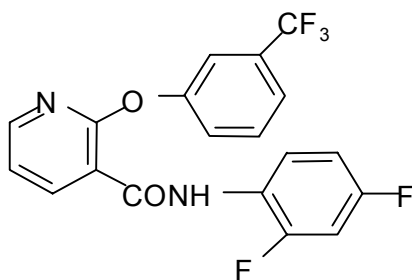
**TRIFLURALINE**

 Les carboximides : diflufénicanil, captane, iprodione

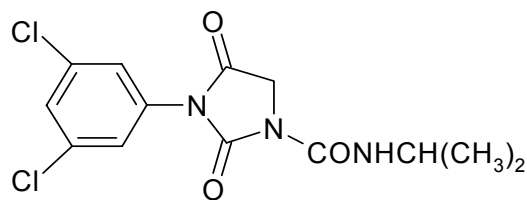
Le groupe fonctionnel d'un imide comporte deux groupes acyles liés au même atome d'azote. On peut les considérer comme les analogues azotés des anhydrides, d'où le fait qu'ils soient très solubles dans l'eau. Ils ont une masse moléculaire élevée par rapport aux autres pesticides et sont peu volatils.



**CAPTANE**



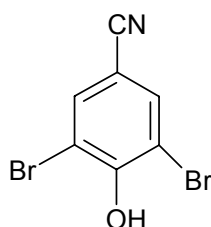
**DIFLUFENICANIL**



**IPRODIONE**

 Les hydroxybenzonnitriles (HBNs): bromoxynil

La solubilité du bromoxynil dans l'eau est élevée, 130 mg/L à 25°C, il est plutôt polaire et peu volatil, ce qui pose problème pour l'analyse par CPG. Le bromoxynil est relativement stable et peu persister dans les sols de 3 à 12 mois s'il n'est pas biodégradé.



**BROMOXYNIL**

## 5 Conclusion

L'agriculture fait partie intégrante de l'Alsace, avec une surface agricole importante impliquant une utilisation considérable de produits phytosanitaires, notamment d'herbicides pour le maïs, cultivé de manière intensive en Alsace. Les produits phytosanitaires utilisés sont aussi diversifiés que les cultures pratiquées dans cette région. Il a été choisi d'étudier 26 composés les plus représentatifs, mais il ne s'agit que d'une petite partie de la totalité des pesticides commercialisés en Alsace. Ces 26 composés ont des propriétés physico-chimiques très différentes qui vont influencer leur comportement et leur devenir dans l'atmosphère. Le chapitre suivant sera consacré aux processus de transferts vers l'atmosphère.

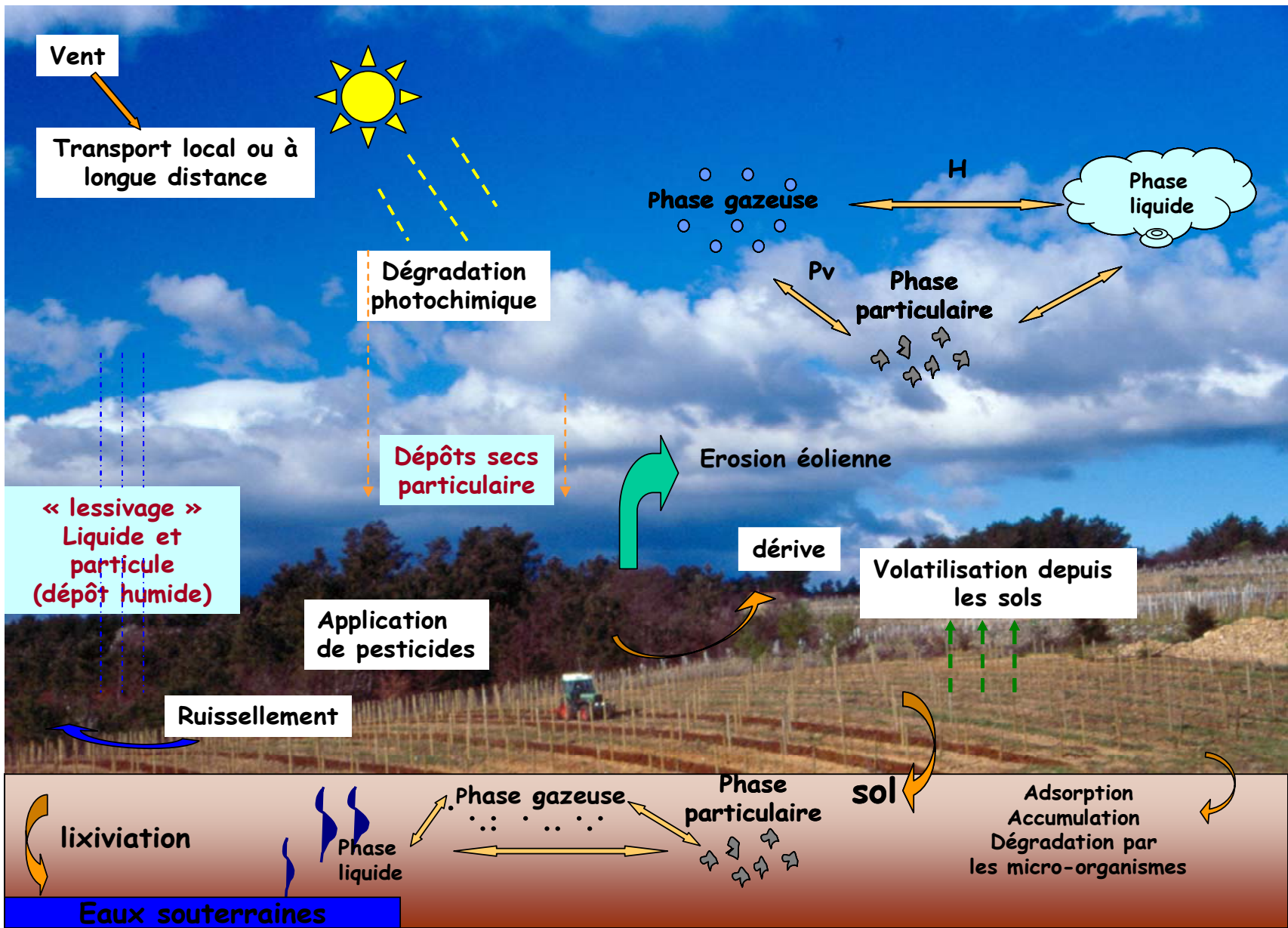
## Chapitre 2

---

### Le devenir des pesticides après l'épandage

Après leur épandage sur les cultures, les pesticides peuvent se volatiliser vers l'atmosphère, se fixer dans le sol, être entraînés par l'eau en profondeur, ou encore se retrouver dans les eaux de ruissellement superficielles. Les produits phytosanitaires sont incriminés dans la dégradation de la qualité des ressources en eaux tant superficielles que souterraines.

Le sol joue un rôle d'interface, de telle sorte que le comportement des pesticides dans les sols va conditionner leur persistance et leur dispersion vers d'autres compartiments de l'environnement. Les différents mécanismes de transfert du sol vers l'atmosphère seront traités dans ce chapitre (Figure 2.1).





# 1 Le devenir des pesticides dans le sol

## 1.1 Répartition entre les différentes phases présentes dans le sol

Les produits phytosanitaires se répartissent dans le sol dans les 3 phases : aqueuse, gazeuse, ou particulaire. Sous forme liquide ou gazeuse, les produits phytosanitaires sont mobiles et sont soumis à des processus de transport. Sous forme particulaire, ils peuvent séjourner très longtemps dans le sol.

Spencer and Cliath (1969) ont développé une méthode permettant de mesurer la pression de vapeur des molécules organiques directement dans le sol. Cette méthode rend possible l'évaluation directe des effets du sol et des facteurs environnementaux sur la répartition du produit phytosanitaire entre les différentes phases du sol. Les résultats montrent que la réduction de la pression de vapeur des pesticides est principalement dépendante de trois facteurs :

- La concentration du composé et la température dans le sol
- La teneur en eau du sol
- La composition du sol (teneur en matière organique et teneur en argile)

Spencer (1970) a montré que la densité de vapeur au-dessus du sol est proportionnelle à la concentration en pesticide en solution dans le sol et que la constante de proportionnalité est égale au rapport entre la concentration du pesticide en phase gazeuse et la concentration du pesticide en phase liquide. Autrement dit, les pesticides en solution obéissent à la loi de Henry.

Un modèle a été décrit par Jury et al. (1983) afin d'évaluer la volatilité, la mobilité et la persistance des pesticides et des autres composés organiques dans le sol. Le BAM ("Behavior Assesment Model") est un modèle mathématique complexe basé sur l'existence d'une couche d'air stable à la surface du sol où les pesticides et la vapeur d'eau sont supposés diffuser. Ce modèle suppose une relation linéaire entre les concentrations dans l'eau du sol et les concentrations des pesticides adsorbés sur la matrice du sol. Selon ces auteurs, la répartition d'un composé chimique au sein des trois phases du sol (matrice solide, solution du sol et atmosphère du sol) peut en effet être estimée grâce à des isothermes de désorption solide-liquide ou solide-gaz.

## 1.2 Sorption sur les particules du sol

La rétention par les constituants du sol joue un rôle central pour limiter la migration du produit avec l'eau qui percole et circule en surface. Les argiles et la matière organique peuvent aider à retenir les composés organiques dans le sol. En effet, une fois intégrés au sol, les pesticides sont soumis à un processus de sorption à la surface de particules solides. L'adsorption est un phénomène tout à fait général qui se produit chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide ; celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface. L'équilibre entre la phase gaz et la phase adsorbée pour un constituant pur est représenté par une équation appelée isotherme d'adsorption. De nombreuses équations ont été utilisées afin de modéliser les valeurs obtenues expérimentalement pour les isothermes d'adsorption. L'expression la plus simple consiste à exprimer le coefficient de distribution linéaire ( $K_D$ ) entre l'adsorbant et la phase liquide de la manière suivante :

$$K_d = \frac{\text{Quantité de pesticides adsorbée par unité de masse}}{\text{Quantité de pesticides dans la phase liquide à l'équilibre}} \quad [2.1]$$

Les coefficients de distribution des pesticides entre le sol et la phase liquide ( $K_d$ ) sont recalculés en tenant compte du pourcentage de matière organique, de minéraux et du pH du sol (Weber et al, 2004),  $K_d$  est alors ramené à  $K_{oc}$ .

$$K_{oc} = \frac{K_d * 100}{\text{Fraction de carbone organique dans le sol (\%)}} \quad [2.2]$$

Ces coefficients peuvent être utilisés dans le cadre de modèle de transport dans les sols (Coquet and Barriuso, 2002).

Les interactions peuvent être plus ou moins fortes et donc les molécules plus ou moins fixées sur l'adsorbant. Plusieurs liaisons de nature différentes peuvent s'établir entre les molécules de pesticides et les particules de sol. Différents facteurs vont influencer l'adsorption : les propriétés physiques de l'adsorbant (taille, agencement des particules) et les propriétés chimiques (charges, teneur en matière organique).

La surface spécifique d'adsorption étant inversement proportionnelle à la taille des particules (Cherif, 1997), un sable (diamètre de 50  $\mu\text{m}$  à 2 mm) aura une surface de 0,60  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  tandis qu'une argile (diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$ ) possédera une surface de 800  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ . Les sols riches en argile présenteraient donc des capacités supérieures d'adsorption. D'autre part, les sols dont les particules ont un diamètre élevé vont contenir plus d'espace vide (pore) et la capacité pour contenir de l'eau ou de l'air sera plus importante, privilégiant la mobilité des pesticides via les phases gazeuse et liquide dans ce type de sol.

Le processus de sorption résulte d'un échange de charges (Hesketh et al, 1996). Les pesticides polaires ou cationiques vont s'adsorber facilement sur un site chargé négativement. C'est essentiellement la matière organique solide du sol qui retient les pesticides par adsorption. Si la fraction minérale est élevée et la fraction de matière organique inférieure à 5%, ce sont les argiles qui font lieu de site d'adsorption et la mobilité des pesticides est réduite (Spark et al, 2002). D'autres facteurs sont susceptibles de modifier l'adsorption : le pH du sol, la composition ionique du milieu, la température, les propriétés physico-chimiques des pesticides... (Nopper-Jaunky, 2000).

De manière générale, parmi toutes les méthodes proposées, les équations de Freundlich et de Langmuir sont les plus couramment utilisées afin d'estimer les isothermes d'adsorption. L'équation de Freundlich est purement empirique et s'exprime comme suit (Benoit et al, 1992):

$$C_S = K_f \cdot C_L^{nf} \quad [2.3]$$

où  $C_S$  est la quantité de pesticides adsorbés sur la phase solide par unité de sol sec ( $M.M^{-1}$ ),  $C_L$  la concentration de pesticides présents en solution à l'équilibre ( $M.L^{-3}$ ),  $K_f$  le coefficient d'adsorption (non) linéaire de Freundlich ( $M^{1-nf}.L^{3nf}.M^{-1}$ ) et  $nf$  l'indice de non-linéarité de l'isotherme de Freundlich

De plus, la loi de Henry, permet de relier les concentrations en phase liquide (solution du sol) et en phase vapeur :

$$C_G = K_H \cdot C_L \quad [2.4]$$

Où  $C_G$  est la concentration de pesticides dans la phase gazeuse du sol ( $M.L^{-3}$ ),  $K_H$  la constante de Henry (sans dimension).

Les liaisons sont plus ou moins fortes et évoluent dans le temps. Lorsque les pesticides ont de plus en plus de mal à revenir en solution dans l'eau du sol, une fraction de ces pesticides n'est plus extractible et se stabilisent dans les sols en se liant à certains de leurs constituants, essentiellement la matière organique. Ces résidus non extractibles, aussi appelés « résidus liés », peuvent être considérés comme la fraction du pesticide la plus fortement stabilisée dans le sol.

Certaines molécules sont résistantes à toute action de dégradation. Les polluants qui sont piégés dans les pores du sol, trop étroits pour que les bactéries puissent y pénétrer, deviennent inaccessibles aux micro-organismes et s'accumulent. Les produits phytosanitaires peuvent aussi être complexés avec des polymères organiques résistants à la bio-transformation (lignines, composés humiques).

L'accumulation peut aussi être due à des conditions non favorables au développement des micro-organismes (manque de nutriment par exemple). Les pesticides et leurs produits de dégradation peuvent aussi être piégés temporairement par les animaux ou les végétaux. C'est le phénomène de bio-accumulation.

Les pesticides peuvent être transformés dans les sols par dégradations chimiques ou biologiques. Les réactions chimiques qui affectent les pesticides dans le sol, sont en général des hydrolyses, des oxydoréductions ou des réactions de substitution nucléophiles par des groupements actifs présents sur la matière organique (Scheunert et al, 1993).

La biodégradation d'un pesticide correspond à l'élimination complète de la molécule avec comme seuls rejets des produits simples tels que H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>.... Si l'étape ultime est la formation de dioxyde de carbone, il s'agit de la minéralisation du produit. La flore microbienne peut utiliser ces produits organiques comme source de carbone et donc dégrader les produits phytosanitaires. La température et l'humidité sont des facteurs importants de l'activité microbienne et par conséquent de la dégradation des pesticides. Il a été montré que la dégradation augmentait avec la température dans une gamme de 0 à 30°C, et qu'une humidité de 85 à 100% était plus favorable (Charnay, 2001).

Tous les sols n'ont pas la même capacité de dégradation. Ce potentiel est fonction de la composition physico-chimique du sol et de la composition de la microflore présente dans les sols (Rousseau et al, 2001).

### **1.3 Mécanisme de transport dans les sols : désorption et percolation**

Les mécanismes de transport dans le sol sont complexes et font intervenir de nombreux paramètres (pratiques agricoles, propriétés du sol, conditions météorologiques). Le transport des pesticides dans le sol jusqu'à la surface est un processus qui va influencer de manière importante sur la volatilisation. Afin de représenter la distribution d'un pesticide à travers les différentes composantes du sol, Mackay et al. (1982) ont proposé un modèle basé sur la fugacité, c'est à dire la tendance d'un composé chimique à s'échapper de toutes les phases du système.

La fugacité  $f_i$  (Pa), est exprimée par la relation suivante:

$$f_i = \frac{C_i}{Z_i} \quad [2.5]$$

Où  $i$  représente la phase du sol considérée,  $C_i$  la concentration dans la phase  $i$  (mol.L<sup>-3</sup>) et  $Z_i$  la capacité de fugacité pour la phase  $i$  considérée (mol.L<sup>-3</sup>.Pa<sup>-1</sup>).

Plus la capacité de fugacité sera élevée, plus la phase du sol acceptera de pesticides. Ainsi, chaque composante du sol sera caractérisée par une capacité de fugacité  $Z$ , qui sera elle-même dépendante de la nature du pesticide et de la température du milieu.

Les différents modèles évolutifs prenant en compte un plus grand nombre de paramètres ne seront pas développés ici du fait que les mécanismes de transport dans le sol ne sont pas le sujet de ce travail de thèse.

Pour la plupart des pesticides l'adsorption apparaît comme un processus partiellement réversible. En effet, les courbes caractéristiques des isothermes de désorption se distinguent de celles obtenues pour l'adsorption par un phénomène d'hystérésis. L'explication viendrait de la présence de composés non désorbables liés à l'adsorbant par des liaisons de forte énergie. Ces composés proviennent en général de la dégradation des pesticides et leur proportion augmenterait avec le temps de contact sol-pesticide et l'hygrométrie du sol. Le phénomène de désorption est largement lié à la quantité d'eau présente dans le sol mais dépend aussi de la durée du temps d'incubation du pesticide dans le sol. Des études sur le métolachlore ont montré que deux phases de désorption ont été observées. Une première phase où une fraction des pesticides est relâchés très rapidement, et une seconde phase où la désorption est extrêmement lente (Ding et al, 2002). Le phénomène de désorption dépend également fortement des propriétés physico-chimiques des composés.

Dans autre étude, menée par Clay and Koskinen (1990), l'hystérésis observée lors de la désorption de l'atrazine serait le résultat de la dégradation de ce composé en hydroxy-atrazine, métabolite plus fortement fixée par les sols. Néanmoins, aucune de ces études n'est formelle quant à l'origine et la nature des substances liées au sol. Dans la suite de ce manuscrit, nous emploierons le terme de « résidus liés » afin de décrire l'ensemble des molécules non extractibles du sol qu'elles proviennent ou non de la dégradation des pesticides. Pour certains pesticides, la désorption s'avère totale. Patria et al. (1994) ont indiqué, une désorption rapide et complète par l'eau de l'isoproturon fixé au préalable sur des sédiments argileux.

La mise en solution dépend de la solubilité de la molécule, du type de formulation, mais aussi des conditions physico-chimiques ambiantes du milieu (température, pH...). Cette phase est importante car sous cette forme mobile les pesticides sont disponibles pour les végétaux et les micro-organismes.

Les interactions chimiques dans le sol peuvent être très complexes. Plus la molécule est grosse, mieux elle est adsorbée sur les argiles et la matière organique. Les composés constitués de carbone, d'hydrogène, de brome, de chlore ou d'iode sont hydrophobes. Ceux contenant de l'azote, du soufre, de l'oxygène ou du phosphore sont hydrophiles.

L'hydrophobicité d'une molécule favorise son accumulation dans le sol. Son caractère hydrophile favorise sa lixiviation et donc son transfert à la nappe. Ainsi, par exemple le diuron, qui peut persister 4 à 8 mois selon le type de sol et d'humidité (Courde et al, 2001), et l'atrazine, qui est également très fortement retenue dans les sols, provoquent alors une pollution diffuse des eaux souterraines (Dörfler et al, 1997). Les pesticides en phase aqueuse sont entraînés en profondeur dans le sol vers les eaux de la nappe phréatique par ce qui est appelé le phénomène de convection.

L'eau entraînée en profondeur peut utiliser des voies de circulation préférentielles en lien avec la porosité du sol mais une partie de l'eau peut aussi rester immobile. Ainsi, la quantité de pesticides entraînée en profondeur dépend aussi de la migration des pesticides du compartiment immobile vers l'eau qui circule.

Le transfert des pesticides dans le sol dépend de la distribution et de l'abondance de macrospores qui favorisent la mobilité des polluants. De nombreuses études ont été menées notamment sur les tunnels que laissent les vers de terre dans le sol qui vont conduire plus rapidement les pesticides en profondeur lors des événements pluvieux (Farenhorst et al, 2000). Pour un sol de même porosité, il a été montré que la quantité, la durée et l'intensité d'un événement pluvieux vont gouverner le lessivage des pesticides dans le sol (Isensee and Sadeghi, 1995)

## 1.4 Mécanismes de transport à la surface du sol

Les produits phytosanitaires après l'épandage se retrouvent à la surface des sols. Malgré la dégradation progressive des molécules et leur adsorption sur les particules de sol, une fraction importante reste mobilisable par les eaux de ruissellement bien après l'application. Les produits phytosanitaires épandus sur le sol sont soit entraînés vers les cours d'eau par le ruissellement érosif, soit dissous, soit fixés sur les particules de sol. Le ruissellement se produit lorsque les précipitations dépassent les capacités de rétention et d'infiltration du sol.

Lors des phénomènes pluvieux, les produits phytosanitaires, entraînés par ruissellement en surface, se propagent dans les rigoles ou ravins provoquant la contamination des eaux de surface (Figure 2.2). La proportion de pesticides en solution dans les eaux de ruissellement varie entre 0,5 et 20 % des quantités épandues (Lecomte et al, 2001). De nombreux facteurs peuvent influencer sur ce phénomène notamment les propriétés physico-chimiques des composés qui influencent la capacité des produits phytosanitaires à se lier plus ou moins fortement à certains composants du sol.

L'état de la surface du sol va également agir sur le ruissellement. En effet, si la surface présente une « croûte sédimentaire », le ruissellement est beaucoup plus important que si la terre est meuble en surface. Il en est de même si le terrain est très en pente, ou s'il ne comporte pas de parcelles enherbées (Figure 2.2) (Le Bissonnais et al, 1997).

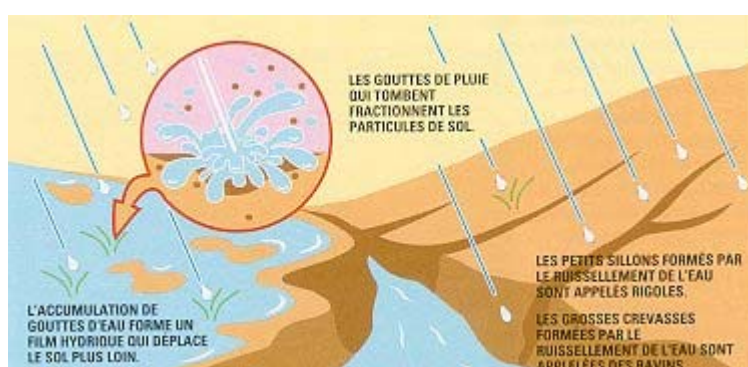


Figure 2.2 : Erosion hydrique

Andrew Graham - Division des programmes/Association pour l'amélioration des sols et des récoltes de l'Ontario et Ted Taylor - Spécialiste en gestion des Ressources  
<http://www.gov.on.ca/>

## 2 Transport des pesticides de la surface du sol vers l'atmosphère

### 2.1 L'érosion éolienne

Il a déjà été montré précédemment que les produits phytosanitaires pouvaient s'adsorber plus ou moins sur des particules du sol. Une fois adsorbés, ils peuvent être soumis à divers phénomènes : érosion hydrique, enfouissement dans le sol ou bien érosion éolienne. Ce dernier processus consiste en la mise en suspension par le vent de très fines particules du sol entraînant les produits phytosanitaires adsorbés et les transportant parfois sur de grandes distances (Figure 2.3). La contribution de l'érosion éolienne à la contamination de l'atmosphère n'est pas la plus importante ni la plus étudiée. Les études menées par Glotfelty et al. (1989) ont montré que lorsque le sol est sec, certains herbicides peuvent être émis dans l'atmosphère par érosion éolienne mais que cette émission est faible par rapport à la perte par volatilisation. Seules les plus petites particules (diamètre inférieur à 500 µm) pourront être soulevées par le vent et émises vers l'atmosphère. Le vent peut aussi faire rouler au sol des particules plus grosses: ce phénomène est appelé la saltation (Figure 2.3). Les particules roulent le long de la surface du sol et délogent de plus en plus de particules à mesure qu'elles retombent et frappent le sol.

La reptation consiste en la migration très lente de grosses particules du sol en direction du vent. Le degré d'érosion éolienne dépend de la vitesse des vents, de la texture du sol (teneur en matière organique, quantité de résidus qui le recouvre), de l'humidité contenue dans le sol ainsi que du couvert végétal. Les sols à la surface non rugueuse offrent très peu de résistance au vent. Toutefois, avec le temps, les rugosités peuvent se combler et s'aplanir par abrasion. Un travail excessif du sol peut contribuer à briser la structure du sol et ainsi augmenter l'érosion. Le retrait des rangs de végétaux ou des arbres qui agissent comme brise-vent pour faciliter le passage des engins agricoles, peut rendre le sol plus vulnérable à l'érosion éolienne.

Actuellement, les agriculteurs cherchent à minimiser l'érosion afin de lutter contre l'appauvrissement du sol et de conserver les nutriments en réinsérant des barrières végétales ou en implantant des cultures en bandes alternées.

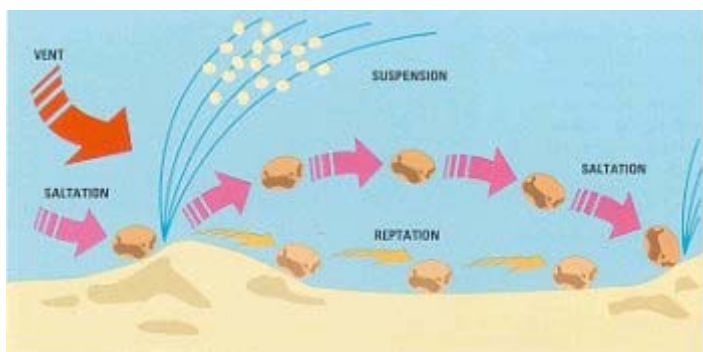


Figure 2.3: Mécanisme de l'érosion éolienne  
<http://www.gov.on.ca/>



## 2.2 La volatilisation

Le terme de « volatilisation » comprend tous les processus physico-chimiques de transfert des composés du sol ou des plantes vers l'atmosphère. Les pertes par volatilisation peuvent atteindre jusqu'à 90% des doses appliquées, cela va dépendre des propriétés physico-chimiques des composés et des conditions environnementales (Figure 2.1).

A partir des premières mesures effectuées en champ, il a été montré que les départs de pesticides dans l'atmosphère par volatilisation sont aussi importants que les départs pendant l'application.

### 2.2.1 Types d'études menées sur la volatilisation

Afin d'étudier le phénomène de volatilisation différentes méthodes ont été mises au point :

- ✚ Des travaux effectués sur le terrain faisant intervenir les fluctuations micro-météorologiques afin de mesurer des flux (Glotfelty et al, 1984 & 1989, Majewski et al, 1993 & 1995) ;
- ✚ Des travaux en laboratoire mettant en œuvre des mini-écosystèmes (Spencer and Cliath 1973 ; Burkhard and Guth, 1981)
- ✚ Des travaux intermédiaires entre le terrain et le laboratoire qui consiste en des chambres de volatilisation et des tunnels (Grass et al, 1994 ; Bedos et al, 2002 b).

Majewski et al. (1999) ont développé une méthode d'étude des flux de volatilisation. Cette méthode estime la perte par volatilisation en mesurant les flux verticaux à différentes hauteurs du sol traité. La technique employée repose sur le même principe que celui utilisé pour estimer les flux de vapeur d'eau, de chaleur sensible ou de CO<sub>2</sub> (Pruger et al, 1992). La théorie des gradients de flux suppose que les transferts turbulents des produits sont analogues à leurs diffusions moléculaires et qu'ils peuvent par conséquent être déterminés avec le produit du gradient de concentration par le coefficient de transfert, selon un profil aérodynamique du type :

$$F = K_{(z)} \frac{\partial C}{\partial z} \quad [2.6]$$

où F est le flux de volatilisation du pesticide (ng.m.s<sup>-1</sup>), K<sub>(z)</sub> le coefficient de diffusion pour un transfert turbulent (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>), z la hauteur par rapport à la surface traitée en mètre, et ∂C/∂z le gradient de concentration du pesticide (ng.m<sup>-3</sup>).

Les estimations de flux de volatilisation, incluant des profils micro-météorologiques, impliquent des mesures exactes de la vitesse du vent, de la température, et de l'humidité... Les durées de prélèvement dépendent des objectifs de l'expérience, de la sensibilité de la méthode d'analyse et de l'efficacité de piégeage des analytes. Il est important de connaître le plus d'information sur les conditions environnementales afin de mieux comprendre comment ces facteurs interagissent sur le processus de volatilisation.

Toutes les méthodes de mesure de flux ne tiennent pas compte et n'expliquent pas les processus qui contrôlent la volatilisation. Elles permettent simplement une estimation en fonction des paramètres donnés.

Les inconvénients majeurs de ces approches expérimentales sont principalement liés aux fluctuations rapides des conditions climatiques et à l'hétérogénéité des résultats due au vent, aux irrégularités du terrain, à la couche de labour, à la couverture végétale... Pour identifier les variables majeures susceptibles d'affecter la volatilisation et mettre en évidence les mécanismes qui régissent ce processus, il est nécessaire de passer par des expérimentations en laboratoire dans des conditions contrôlées.

Les systèmes de laboratoire sont développés pour étudier la potentialité d'un pesticide à se volatiliser depuis diverses surfaces dans des conditions variées totalement contrôlées. Différentes techniques existent, de la plus simple (telle qu'une petite quantité de terre maintenue dans une atmosphère confinée) à la plus complexe (comme une chambre de microculture avec système de ventilation schématisant un mini-écosystème), pour simuler les conditions du champ et étudier les pertes de pesticides dans l'atmosphère. Le niveau de contrôle élevé des différents paramètres environnementaux comme la température, l'humidité, la teneur en eau du sol ou la vitesse du vent permet de comparer le comportement des pesticides lorsque les conditions expérimentales sont similaires ou de mesurer les écarts de flux lorsqu'un de ces paramètres est modifié (Spencer et al, 1973 & 1988; Seiber and Woodrow, 1995).

Afin de pallier aux inconvénients de ces deux méthodes, des systèmes en conditions semi-contrôlées dans un champ (tunnel de ventilation) permettent d'obtenir des résultats de flux à une échelle intermédiaire entre le dispositif de laboratoire et la parcelle cultivée. Diverses évolutions temporelles peuvent être observées selon le composé et les conditions environnementales (Grass et al, 1994; Bedos et al. 2002 b).

### 2.2.2 Le transport des pesticides de la surface du sol vers l'atmosphère

D'après Taylor and Spencer (1990), deux processus distincts sont impliqués pour la dispersion des pesticides dans l'atmosphère par volatilisation.

- ✚ Le premier processus correspond à l'évaporation d'une fraction des résidus présents à la surface du sol ou à la surface des plantes. Une partie de la quantité appliquée se volatilise à la suite d'un déplacement d'équilibre entre la phase solide ou liquide et la phase gazeuse. Ce processus implique un changement d'état du pesticide.
- ✚ Le deuxième processus correspond à la dispersion de la vapeur résultante dans l'atmosphère par diffusion ou par mélange turbulent. Ce processus est assez similaire à celui du transfert d'eau, de CO<sub>2</sub> ou d'un autre gaz dans l'atmosphère: le produit phytosanitaire sous forme gazeuse traverse une couche d'air de faible épaisseur (environ un millimètre) à proximité immédiate de la surface traitée où le flux d'air est laminaire avant d'être mélangé dans la couche supérieure de l'atmosphère où le flux est turbulent.

### 2.2.3 La volatilisation depuis les feuilles des plantes

Les départs de volatilisation sont plus importants à partir des plantes que du sol. Siebers et al. (1993) ont comparé la volatilisation du lindane d'un sol et d'une plantation de betteraves sucrières. La volatilisation dans les 24 h après application atteint 13% pour le sol sans plantes et 89 % avec plantes. Rüdell (1997) a montré que les taux de volatilisation d'un sol avec des plantes du méthyl parathion ou de l'endosulfan sont 5 à 13 fois supérieurs. Différentes hypothèses ont été émises afin d'expliquer ce phénomène :

- ✚ Les turbulences autour et à l'intérieur des feuilles sont plus importantes qu'au niveau du sol
- ✚ Les interactions feuilles/pesticides et sol/pesticides sont différentes ; l'adsorption sur les particules du sol serait plus forte
- ✚ L'évaporation au niveau des feuilles est plus importante qu'au niveau du sol.

Il existe une relation simple entre le taux de volatilisation et le temps écoulé après l'application. Le maximum de flux est observé les premières heures de prélèvement, puis après une semaine le flux est plus constant (Tableau 2.1).

Tableau 2.1 : Taux de volatilisation de l'heptachlor pendant les 14 heures suivant l'application dans un verger, les temps de prélèvements étant de 2 heures (Taylor et al., 1978).

Période de prélèvement après application	Taux de volatilisation (g/hectare/heure) Heptachlor
1-3	822
3-5	296
5-7	128
7-9	29
9-11	1,4
11-13	0,6

## 2.3 Facteurs influençant la volatilisation

La volatilisation des pesticides sur une longue période est très irrégulière et dépend en grande partie des conditions climatiques. Trois jours après l'application, les taux de volatilisation peuvent atteindre 90% sur sols humides ou sur des plantes pour les composés les plus volatils. Les paramètres influençant le plus les cinétiques de volatilisation sont l'humidité du sol et de l'air, la température et la vitesse du flux d'air balayant la surface du sol. Ces paramètres influent sur la pression de vapeur des pesticides et donc sur le transport du sol vers l'atmosphère. Il existe des modèles pouvant prévoir la volatilisation mais souvent la complexité et l'abondance des facteurs pouvant influencer la volatilisation rendent les résultats peu fiables.

### 2.3.1 L'humidité du sol

Les premières études sur la volatilité avaient déjà montré qu'en présence d'un sol sec, la volatilisation est réduite par rapport au sol humide (Tableaux 2.2 et 2.3). Des études en chambre de volatilisation menées par Chérif and Wortham (1997) ont révélé qu'après 26 jours, 11% du lindane sur sol humide s'est volatilisé contre 0,8 % sur sol sec. En condition sèche, l'adsorption est forte, ce qui réduit la densité de vapeur des pesticides adsorbés (Spencer and Cliath, 1969). Si l'hygrométrie de l'air est élevée, il n'y a quasiment pas d'évaporation d'eau du sol et par conséquent il reste humide. Il s'instaure alors une compétition entre les molécules d'eau et les pesticides pour l'adsorption sur les particules du sol. Lorsque la teneur en eau varie cela va influencer le processus d'adsorption et de désorption. Plus la teneur en eau sera élevée, plus la proportion de pesticides non adsorbés sera importante et donc plus les transferts du sol vers l'atmosphère seront importants (Spencer et al, 1973).

Glotfelty et al. (1984) ont observé que la volatilisation variait également avec l'ensoleillement ; lorsque le sol est humide, la volatilisation est plus forte vers midi et en début d'après-midi. Ceci s'explique par un réchauffement du sol et une augmentation des turbulences atmosphériques qui favorisent la volatilisation. Par contre lorsque le sol est sec, la volatilisation est minimale vers midi et l'adsorption des pesticides sur sol sec est prédominante.

Tableau 2.2 : Flux vertical de volatilisation du sol pour l'alachlore en g/ha par heure (Glotfelty 1989)

Périodes d'échantillonnage	Jour 1 (sec)	Jour 4 (humide)
8-10	1,1	2,4
10-12	1,2	3,4
12-14	1,5	6,2
14-16	2,1	8,1
16-18	1,7	4,8

La formation de rosée à l'aube et les mouvements d'humidité à la surface du sol le soir permettent par exemple d'expliquer les pics de concentrations observés au lever et au coucher de soleil (Briand et al, 2003). Tous les produits phytosanitaires ne réagissent pas de la même façon, l'humidité va influencer leur volatilisation selon leurs propriétés physico-chimiques.

### **2.3.2 Mécanisme de transport des pesticides vers la surface**

Lorsque les produits phytosanitaires sont incorporés au sol, la volatilisation est très réduite, dépendante alors des phénomènes de transport à la surface. Letey et al. (1974) décrivent 3 mécanismes principaux par lesquels les pesticides atteignent la surface de volatilisation : la diffusion, la convection et la dispersion cinématique.

Les espèces présentes dans le sol tendent à homogénéiser leur concentration moléculaire dans le système, ce qui provoque un phénomène de diffusion. Le processus de convection correspond à un gradient de concentration vertical des pesticides en solution qui remontent lorsque l'eau s'évapore en surface. La dispersion cinématique est un phénomène de mélange essentiellement lié à l'hétérogénéité des vitesses microscopiques au sein du milieu poreux.

Ces mécanismes sont liés et influencent directement la volatilisation de post-application. Le mécanisme de convection est le processus principal contrôlant la volatilisation (Taylor, 1978). Les résultats obtenus par Spencer and Cliath (1973) ont montré qu'une fois remontés à la surface par convection les pesticides présents en solution peuvent soit s'évaporer directement, soit s'adsorber à nouveau en surface. Ils indiquent aussi qu'en période sèche, les pesticides ayant une faible constante de Henry tendent à s'accumuler à la surface lors de l'évaporation, et qu'après un événement pluvieux, les taux de volatilisation sont plus importants (Briand et al, 2003).

### **2.3.3 Influence des conditions atmosphériques**

L'élévation de la température tend à favoriser la volatilisation. En effet, la pression de vapeur d'un composé au-dessus d'une solution varie exponentiellement avec la température.

L'expérience de Burkhard and Guth (1981) indique que le taux de volatilisation des pesticides étudiés s'accroît en moyenne de 3,5 fois ( $\pm 0,75$ ) sur 24 heures lorsque la température augmente de 10°C (entre 35 et 55°C).

Le vent est un autre facteur naturel pouvant influencer la volatilisation. L'augmentation de la vitesse du vent va amener une augmentation des turbulences qui favorisent la volatilisation. Waymann et Rüdél indiquent qu'une augmentation de la vitesse du vent de 0,4 m/s à 1,7 m/s augmente la volatilisation du lindane sur le sol de 12 à 31% (Bedos et al, 2001). La pluie et la rosée, qui modifient l'état de surface des plantes ou du sol et qui entraînent les pesticides, vont également interférer sur la volatilisation.

### 2.3.4 Influence de la nature du sol

Les propriétés du sol sont également à prendre en considération dans les études de transfert entre le sol et l'air, bien que ce facteur n'intervienne pas de façon prépondérante sur le contrôle de la volatilisation. Spencer en 1970, en mesurant la pression de vapeur de la dieldrine sur cinq sols de caractéristiques différentes, a en effet constaté que le flux de volatilisation de ce composé est inversement proportionnel à la teneur en matière organique du sol (Tableau 2.3). Cette corrélation entre le taux de matière organique et la diminution de la volatilité d'un produit phytosanitaire, expliquée par les processus d'adsorption, a été vérifiée depuis pour les composés anioniques ou faiblement polaires (cas de la majorité des composés organiques volatils). Comparativement, la teneur en argile a une influence plus mineure sur la réduction de la fugacité, uniquement représentative pour les composés polaires ou ioniques (Tableau 2.4).

La volatilisation est maximale pour des sols où la teneur en matières organiques est minimale, c'est à dire là où les composés sont très peu adsorbés.

Tableau 2.3 : Effet de la teneur en matière organique et de la teneur en argile sur la densité de vapeur de la dieldrine (à 10 mg.kg<sup>-1</sup> de dieldrine et à 30°C) (Spencer, 1970)

Type de sol	Matière organique (g.kg <sup>-1</sup> )	Argile (%)	Densité de vapeur (µg.L <sup>-1</sup> )	
			Humide	Sec
Rosita, sol limono-sableux très fin	1,9	16,3	175	1,7
Inpérial, sol argileux	2,0	67,6	200	0,9
Gila, sol limoneux	5,8	18,4	52	0,7
Kentwood, sol limono-sableux	16,2	10,0	32	0,4
Linne, sol limono-argileux	24,1	33,4	32	0,6

### 2.3.5 Les propriétés physico-chimiques des pesticides

Tous les phénomènes décrits plus haut vont avoir une influence dépendante des propriétés physico-chimiques des composés. La pression de vapeur, la solubilité et le coefficient d'adsorption sont les caractéristiques chimiques qui vont le plus influencer la volatilisation. Le coefficient de partage de la molécule entre l'air et l'eau est représenté par la constante de la loi de Henry ( $K_H$ ) correspondant au rapport de la pression de vapeur sur l'hydrosolubilité. Ces propriétés physico-chimiques varient de façon importante d'un pesticide à l'autre (Tableau 1.2 du chapitre1).

Le modèle de Jury et al. (1983) déjà évoqué précédemment, révèle l'influence de la constante de Henry ( $K_H$ ) sur la durée, l'intensité, et l'évolution dans le temps de la volatilisation.

Ces auteurs ont groupé un grand nombre de composés en fonction de la valeur de  $K_H$  (Tableau 2.4) en utilisant comme valeur de référence  $2,65 \times 10^{-5}$  (catégorie II). Ils définissent comme peu volatils les composés dont le  $K_H$  est inférieur à  $2,65 \times 10^{-5}$  (catégorie III) et comme fortement volatils les molécules dont le  $K_H$  est supérieur à  $2,65 \times 10^{-5}$  (catégorie I).

Tableau 2.4 : Caractéristique des composés vis-à-vis de la volatilisation

Valeur de $K_H$ (sans dimension)		$\geq 2,65 \times 10^{-5}$	$\leq 2,65 \times 10^{-5}$
Catégorie		I	III
Caractéristiques de la volatilisation	Vitesse	Rapide	Lente
	Flux	Diminue avec le temps	Augmente avec le temps
	Résistance	Résistance contrôlée par la diffusion du produit à la surface du sol	Résistance contrôlée par la diffusion du produit dans la couche d'air stagnante, au-dessus du sol
	Rôle de l'eau	Flux indifférent à l'évaporation de l'eau	Flux augmentant avec l'évaporation de l'eau
	Accumulation à la surface du sol	Absence d'accumulation	Possible accumulation, la couche d'air agissant comme une barrière partielle

Des composés tels la trifluraline ou le lindane se volatilisent jusqu'à 90% en une semaine tandis que la volatilisation de l'atrazine est de 2% (Majewski and Capel 1995). Ces comportements peuvent s'expliquer par les paramètres physico-chimiques tels la pression de vapeur ou la constante de Henry. On observe que l'atrazine a une constante de Henry bien plus faible que le lindane ou la trifluraline (respectivement :  $2,84 \times 10^{-4}$  ; 4,03 et 16,8).

Lorsqu'il s'agit de déterminer un flux de volatilisation juste après l'application et dans les quelques jours qui suivent, les modèles utilisant les propriétés physico-chimiques peuvent suffire et une bonne corrélation avec des mesures expérimentales est observée (Bedos et al. 2002 a).

## 2.4 La dérive au moment des applications ou « spray Drift »

Au moment de l'épandage, une partie des solutions appliquées (jusqu'à 50% selon Cross et al, 2001) n'atteint pas sa cible et est transportée par le vent soit à proximité (quelques mètres) soit sur de plus longues distances. Ce phénomène va dépendre de différents facteurs : techniques d'application (processus de pulvérisation ...), formulation du produit, conditions météorologiques.

### 2.4.1 Influences des techniques d'application

Selon le type de culture, il existe diverses façons de traiter : soit un flux dirigé vers le sol, soit une pulvérisation foliaire multidirectionnelle.

Pour les traitements vers le sol (culture au niveau du sol), des pulvérisateurs à rampes sont généralement utilisés. Lors de l'emploi de ce type de matériel, différents facteurs peuvent limiter la dérive (réglage de la hauteur de la rampe, choix du type de pulvérisation, calibrage des buses, vitesse de l'engin....).

Pour le traitement de certaines cultures (vigne, verger,...) ou lorsque le développement de la plante est avancé, il est nécessaire d'utiliser le deuxième type de pulvérisation. En traitant de cette façon, la dérive est également importante, la pulvérisation se faisant dans toutes les directions (Figure 2.4).



Figure 2.4 : Dérive impliquée par un ventilateur pulvérisant



La végétation tend à limiter la dérive. Il a été observé que la volatilisation diminuait avec la croissance des plantes, les gouttelettes étant retenues par les feuilles (Cross et al, 2001).

Le couple débit/pression des buses est à l'origine de la taille des gouttes et commande donc la qualité de la pulvérisation. Le type de pulvérisation est directement lié au risque de dérive du liquide propulsé. Les petites gouttelettes restent plus longtemps en suspension dans l'air à cause de leur masse réduite et de leur vitesse inférieure. Durant cette période de suspension, le vent peut déplacer horizontalement les gouttelettes à travers le champ et les faire dériver à l'extérieur de la zone visée. Lorsque les gouttes sont fines le traitement est plus efficace. Lorsque les gouttes sont trop grosses, le produit a plus de mal à pénétrer dans la végétation. Il s'agit donc de trouver un bon compromis afin d'assurer l'efficacité du traitement en limitant la dérive.

#### **2.4.2 Formulation du produit**

Les produits phytosanitaires sont le plus souvent mis en solution dans de l'eau avant d'être pulvérisés. Ces solutions contiennent des adjuvants afin de limiter une évaporation trop rapide du solvant qui favoriserait la volatilisation. En effet, les gouttelettes de petites tailles peuvent rester en suspension dans l'atmosphère plus longtemps, elles ont alors de faibles vitesses de sédimentation et peuvent être entraînées même par un vent faible. Pour réduire cette volatilisation, il est possible de ralentir la réduction des tailles de gouttes en ajoutant un adjuvant. Le développement de nouveaux additifs chimiques a abouti à des produits plus efficaces et à un haut niveau de protection environnementale. En choisissant judicieusement des solutions diluées de polymères, il est possible d'améliorer simultanément les caractéristiques du jet, la déposition des gouttes et la rétention du produit sur la surface de la plante cible (Mun et al, 1999).

#### **2.4.3 Influence des conditions météorologiques**

Tous les paramètres intervenant sur le degré de turbulence vont avoir un effet sur la dérive : température, humidité, direction et vitesse du vent....

Dans la mesure où la température et le taux d'humidité influencent très fortement la vitesse et l'importance de l'évaporation des gouttes, ils interviennent sur l'amplitude de la dérive. Quand la température augmente et que l'humidité relative baisse (c'est à dire quand l'évaporation augmente), la taille des gouttelettes émises diminue, ce qui a pour conséquence de favoriser la dérive (Briand et al, 2002 a).

Le vent reste le facteur météorologique le plus influant. La dérive sera d'autant plus importante (en quantité mais aussi en durée dans le temps et en distances parcourues) que la vitesse du vent est élevée. L'orientation du vent est, elle aussi, à prendre en compte dans la mesure où elle disperse les pesticides dans des secteurs plus ou moins à risques.

### 3 La dégradation des pesticides

Il est important de déterminer les décompositions chimiques des composés afin de mieux connaître le devenir des résidus dans l'environnement et de limiter ainsi les risques. Les produits phytosanitaires présents dans l'eau, le sol ou l'atmosphère sont soumis à des réactions biotique et abiotique. Cette partie s'intéressera à la dégradation des pesticides dans l'atmosphère qui est un phénomène abiotique contrairement aux réactions dans les autres compartiments (thermolyse, hydrolyse, adsorption, dégradation par les bactéries...).

L'accumulation et la distribution des produits phytosanitaires va dépendre de leur durée de vie dans l'atmosphère et de leur résistance à toute dégradation. Lors du transport en phase gazeuse, les pesticides peuvent être dégradés par photolyse ou par réaction avec les radicaux présents dans l'air.

L'atmosphère est un environnement très oxydant, où la dégradation des polluants se fait en plusieurs étapes. Les polluants peuvent éventuellement être complètement oxydés, ou partiellement, et dans ce cas être éliminés par dépôts sec et humide.

#### 3.1 Photolyse

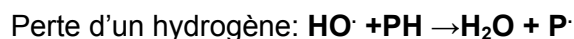
Le premier facteur nécessaire à une transformation chimique est un facteur extérieur qui apporte l'énergie. Le processus photochimique est basé sur une interaction entre la lumière et la matière, la lumière se manifestant par une radiation électromagnétique. Lorsqu'un rayon de lumière passe au travers d'une matière ou d'une solution, le rayon peut être transmis, dispersé ou absorbé. Seule le dernier processus (et sous certaine condition) peut amener à une réaction chimique. La photolyse directe par absorption de la lumière par la molécule peut être envisagée bien que la lumière solaire dans la troposphère ait un spectre d'émission situé dans l'UV proche et le visible ( $\lambda > 290$  nm) et que les pesticides absorbent souvent à des longueurs d'onde différentes (Floesser-Muller and Schwack, 2001). Dans le cas des triazines par exemple, le recouvrement du spectre solaire et du spectre de la molécule n'est que d'une dizaine de nm (entre 290 et 300 nm). Ainsi, Briand (2004) a montré que l'atrazine résistait mieux que l'alachlore à la photodégradation directe (4% de dégradation pour l'atrazine contre 90 % pour l'alachlore en 24h).

La photolyse indirecte ou induite provient de l'absorption de la lumière par une molécule, autre que le pesticide, qui peut alors, soit transmettre l'énergie reçue au produit phytosanitaire et provoquer sa transformation, soit réagir avec lui, soit encore former par oxydation des espèces réactives qui agissent à leur tour sur le pesticide. L'aptitude à la photodégradation dépend des caractéristiques chimiques des composés.

Les dégradations photochimiques les plus fréquemment observées sont les oxydations avec les radicaux OH $\cdot$  (principalement durant les heures du jour), l'ozone ou encore les radicaux nitrates (principalement la nuit). Pour la majorité des composés organiques en phase gazeuse ou particulaire présents dans la troposphère, la réaction avec le radical OH $\cdot$  est le processus de dégradation dominant (Atkinson et al, 1999). Winer et al. (1990) ont calculé les temps de vie de pesticides en présence des différents réactants (Equation 2.7) :

- ✚ avec OH $\cdot$  les durées de vie varient de 1 à 50 heures,
- ✚ en présence de NO $_3$ , elles sont de quelques jours
- ✚ en présence d'O $_3$  au moins 100 jours.

Réaction d'un pesticide P avec le radical OH :



Les radicaux OH $\cdot$  sont générés dans la troposphère par photolyse de l'ozone (O $_3$ ) en présence de vapeur d'eau ou par photolyse des peroxydes. Il existe peu de mesures expérimentales des constantes de réaction des pesticides en phase gazeuse et particulaire avec les radicaux OH $\cdot$  (K $_{\text{OH}}$ ). La détermination de ces constantes de réaction permet d'estimer la durée de vie des pesticides dans l'atmosphère.

$$\tau_{(\text{OH})}(\text{M}) = \frac{1}{k_{\text{OH}} \times [\text{OH}]}$$
[2.7]

Dans cette équation,  $\tau_{(\text{OH})}(\text{M})$  correspond au temps de vie d'une molécule (M) réagissant avec le radical OH $\cdot$  (s), avec  $k_{\text{OH}}$  qui est la constante de vitesse de la réaction bimoléculaire de premier ordre (cm $^3$ .molécule $^{-1}$ .s $^{-1}$ ), et [OH] qui est la concentration en radicaux OH $\cdot$  (molécule.cm $^{-3}$ ). La concentration globale moyenne de radicaux OH $\cdot$  est 5\*10 $^5$  molécule.cm $^{-3}$ , mais ces concentrations varient localement et temporairement. Ainsi, des jours d'été très ensoleillés des concentrations allant jusqu'à 1,6\*10 $^6$  molécule.cm $^{-3}$  ont été mesurés et avec du brouillard, ces valeurs peuvent atteindre 10 $^7$  molécule.cm $^{-3}$ . Ainsi, la durée de vie des pesticides dans l'atmosphère va également dépendre des conditions météorologiques (Klöpffer, 1992).

Afin de déterminer les constantes de vitesse en phase gazeuse, des expériences ont été faites en suivant un pesticide et un composé de référence dont on connaît la constante  $K_{OH}^R$ . (Marcheterre et al, 1988). Ces constantes sont souvent surestimées car la température effective dans la troposphère est souvent plus basse que celle utilisée lors des mesures expérimentales. Ces constantes peuvent être également estimées à l'aide de procédures semi-empiriques qui sont basées sur la décomposition du  $K_{OH}$  d'un composé en la somme de plusieurs  $K_{OH}$  correspondant aux différents fragments constituant la molécule (Kwok and Atkinson, 1995).

### **3.2 Produits de dégradation**

Les réactions chimiques des molécules parentes ne résultent pas forcément en une « détoxification » des composés. Les principaux produits de dégradation obtenus peuvent être plus persistants (car moins sensibles à la photodégradation) et plus toxiques que les produits d'origine. Dans certaines études, notamment les études de dépollution de l'eau, l'efficacité de la photocatalyse sur des pesticides présents dans l'eau est évaluée. Un suivi de la toxicité et des voies de dégradation des pesticides est effectué. Par exemple, les principaux produits de dégradation des organophosphorés sont des analogues oxygénés. Ainsi, lors de la dégradation du pirimiphos-méthyl, une oxydation du groupe P=S en groupe P=O est observée, ce qui augmente la toxicité du produit (Guillard et al, 2001).

L'analyse de ces métabolites est plus difficile car les niveaux de concentration seront évidemment plus faibles que les concentrations des parents et les étalons de ces composés ne sont pas tous disponibles. Les produits de dégradation les plus étudiés sont ceux de l'atrazine, notamment dans l'eau. La dégradation des triazines résulte principalement de processus d'oxydation radicalaire qui font intervenir des radicaux hydroxyles. Une étude au laboratoire a été menée sur 3 produits de dégradation de l'atrazine et de la terbutylazine présents dans les compartiments de l'atmosphère (déséthylatrazine (DEA), désisopropylatrazine (DIA), déséthylterbutylazine (DET)). La DEA et la DET ont pu être identifiées dans l'air et les eaux de pluie quelques semaines après l'apparition de leurs parents (Sauret, 2002).

## 4 Les dépôts atmosphériques

Un «dépôt atmosphérique» est un groupe de phénomènes causant le transfert d'un polluant de l'air vers la surface terrestre. Une importante partie des pesticides volatilisés retourne sur le sol soit déposée par les précipitations (dépôt humide), soit déposée par les poussières (dépôts « gravitationnel » ou « sec »). Les précipitations « nettoient » l'atmosphère des polluants en général.

La distribution entre les différentes phases atmosphériques va déterminer le processus de déposition (Figure 2.1). Les produits des réactions oxydés sont en général plus polaires et donc plus solubles et ainsi plus facilement déposés par voie humide.

### 4.1 Dépôts secs

Les dépôts secs comprennent les dépôts de pesticides sous forme gazeuse, sous forme d'aérosol ou associés à des particules.

Les pesticides présents dans l'atmosphère sous forme particulaire peuvent provenir de pesticides liés à des particules du sol érodées par le vent ou alors de pesticides sous forme gazeuse adsorbés à des particules en suspension dans l'atmosphère.

Les dépôts secs de pesticides en phase particulaire dépendent de la gravité des particules, des turbulences au niveau de la surface et de la capture de la surface. Un sol, une végétation ou de l'eau n'ont pas la même surface d'impaction et donc pas la même efficacité d'adsorption. Les grosses particules sont plus sensibles au vent et peuvent être réintroduites dans l'atmosphère par resuspension. Il est possible d'estimer ces dépôts en calculant une vitesse de déposition.

$$V_d = 100 \times \left( \frac{X}{86400} \right) \quad [2.8]$$

Où  $V_d$  est la vitesse de déposition en  $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $X$  (m/jour) est la déposition sèche représentée par une quantité de matière par unité de surface ( $\text{ng} \cdot \text{m}^{-2}/\text{jour}$ ) rapporté à la concentration du composé dans l'air ambiant ( $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ ), 86 400 est la conversion des jours en seconde et 100 la conversion des mètres en cm.

La vitesse de déposition introduit un certain nombre d'incertitudes car elle peut être influencée par la taille des particules, les propriétés de la surface, les conditions météorologiques.... Il a été observé que pour certains pesticides les flux de dépôts secs sont beaucoup plus importants que les dépôts humides (Waite et al, 2002).

Les autres moyens d'estimer les dépôts secs seront développés dans la partie méthodologie.

## **4.2 Dépôts humides**

L'élimination des produits phytosanitaires de l'atmosphère par voie humide se fait de deux façons : par « rain out » qui correspond à un lessivage dans le nuage ou par « wash out » qui correspond à un lessivage sous les nuages. Les quantités de substances déposées au niveau du sol par les précipitations sont mesurées en recueillant la pluie ou la neige. Les dépôts humides des aérosols (matière particulaire) est très efficace, ainsi une pluie nettoie complètement l'atmosphère pour 2-3 jours (Ligocki et al, 1985).

Les dépôts humides des gaz dépendent de la solubilité et peuvent donc être caractérisés par la loi de Henry : plus les composés sont solubles, plus ils sont sensibles au lessivage.

### **4.2.1 Lessivage dans le nuage « rain out » et sous le nuage « wash out »**

Le transfert des polluants de l'air à la pluie se fait au niveau du nuage. Les molécules phytosanitaires sous forme libre (en phase gazeuse) ou sous forme liée (molécules fixées sur des particules fines de sol) se retrouvent impliquées dans des processus microphysiques de formation de nuages ou de brouillard. Les nuages se forment par condensation de vapeur d'eau en fines gouttelettes minuscules autour de fines particules de poussière. Ces gouttelettes s'agglomèrent ensuite entre elles et grossissent. Il faut environ un million de ces gouttelettes minuscules pour fabriquer une goutte de pluie. Les gouttelettes des nuages incorporent les contaminants à l'intérieur des nuages (rain-out). Dans le cas du « rain-out » on assiste à un transport des polluants.

Le « wash out » est le lessivage sous les nuages. Lorsque les particules entrent en collision avec les gouttes d'eau, elles s'y fixent pendant la chute et sont ainsi rabattues au sol. Le wash-out du pesticide en phase gazeuse dépend de sa répartition entre la phase gazeuse et la phase liquide. Dans le cas du « wash out » il s'agit d'une contamination locale qui peut être observée.

### **4.2.2 Comparaison des dépôts humides et des dépôts sec**

Les dépôts humides ont lieu pendant les précipitations (pluie, neige, rosée ou brouillard), alors que le phénomène de dépôt sec est plus lent mais continu. L'importance des dépôts humides dépend de la fréquence et de l'intensité des précipitations mais aussi de la concentration de pesticides dans l'air, de la concentration et de la taille des particules et de l'efficacité du processus de lessivage.

La contribution des dépôts humides par rapport aux dépôts totaux n'est pas bien connue. Des études ont été menées afin d'évaluer les dépositions sèches et humides (Eisenreich et al, 1981; Bidleman, 1988; Millet, 1994 ; Majewski and Capel, 1995 ; Sanusi et al, 1999), mais le degré d'incertitude reste important et les estimations incertaines.

L'estimation faite par Eisenreich et al, en 1981, a montré que les dépôts secs de pesticides organochlorés dans la région des grands Lacs aux Etats-Unis étaient de 1,5 à 5 fois plus élevé que les dépôts humides.

## **5 La contamination des eaux de pluie**

Il semble d'après la littérature que les analyses soient délicates à interpréter du point de vue spatial. Il est difficile de faire la part entre les pollutions diffuses liées à une zone géographique assez large et celles plus ponctuelles liées à l'environnement immédiat notamment agricole (Dubus et al, 2000). Ainsi par exemple, les différences entre un site urbain et rural ne sont pas significatives pour certains produits phytosanitaires (Chevreuil et al, 1996 ; Quaguebeur et al, 2004). Les résultats paraissent à la fois sensibles à des pollutions de provenance lointaine et à des applications très proches dans le temps et l'espace. Des composés polaires, volatils et persistants ont été retrouvés très loin de leur lieu d'application, à plus de 500 km. Il s'agit alors de transport à longue distance qui contribue à la dispersion des polluants sur toute la planète. Il se peut que le transport (250-500) km se fasse à l'intérieur des gouttelettes de nuage où la dégradation est plus lente (Huskes and Levsen, 1997).

L'analyse des eaux de pluie est un moyen d'évaluation du transfert des produits phytosanitaires dans l'air. Lors de l'événement pluvieux les gouttelettes de pluie se chargent de produits préexistants dans l'atmosphère et qui ont une origine locale. Certains pesticides ont été mesurés dans les eaux de pluie uniquement pendant les périodes d'application, ce qui laisse supposé une origine locale (Millet, 1994 ; Huskes and Levsen, 1997; Quaguebeur et al, 2004). Certains composés peuvent encore être détectés plusieurs mois après leur application, c'est le cas de la terbuthylazine et de la déséthylatrazine (DEA) (Chevreuil et al, 1996). Ceci est probablement le résultat d'une volatilisation tardive à partir du sol et des plantes et d'un temps de résidence long dans l'atmosphère.

Des pluies faibles et brèves ont présenté des teneurs plus élevées en pesticides, particulièrement s'il s'agit de pluies printanières ou de début d'été, précédées d'une longue période sèche (Buser, 1990). Il a été constaté lors d'épisodes pluvieux durables à la fois une baisse forte de la concentration entre les premiers et derniers prélèvements et aussi une " recharge " rapide (24 heures) en produits phytosanitaires (Trautner et al, 1992). Cela doit conduire à formuler des hypothèses sur la couche atmosphérique concernée par la contamination des pluies et la part de la volatilisation des produits par rapport à l'entraînement aérien sur des particules. Il est vraisemblable que la couche des premières centaines de mètres soit très concernée, mais des études supplémentaires sont nécessaires pour l'analyser précisément.

L'étude menée par Chevreuil et al, en 1996 sur un même événement pluvieux n'a pas montré de différences de concentration pendant l'événement, les variations dépendant certainement plus de l'hétérogénéité du nuage.

En Europe, le lindane est le composé qui a été retrouvé le plus souvent dans les eaux de pluie, dans 90 à 100% des échantillons (Dubus et al, 2000). Bien qu'ayant été interdit dans la plupart des pays, le lindane reste omniprésent, en raison de son considérable potentiel à persister dans l'atmosphère et de sa capacité de transport à longue distance.

Une étude des eaux de pluie a été réalisée par le Service Régional de la Protection des Végétaux de la Direction Régionale de l'Agriculture et de la Forêt de Bretagne de 1995 à 1997. Une première série de mesures de la teneur des eaux de pluie a montré une détection épisodique très irrégulière de quelques matières actives. En 1996, 65 produits phytosanitaires ont été recherchés. Dans les prélèvements effectués seules 9 molécules ont été détectées: isoproturon, atrazine, déséthylatrazine (DEA), désisopropylatrazine (DIA), simazine, lindane, alachlore, dinoterbe et métolachlore. En regroupant ensemble l'atrazine et ses dérivés DEA et DIA, le bilan est de 7 molécules sur un effectif recherché de 65. L'atrazine a été détectée pendant une durée moyenne de 62 jours pour la période de détection centrée sur mai-juin, avec une présence de la molécule dans presque tous les prélèvements à une concentration moyenne de 0,29 µg/l. L'isoproturon a été détecté pendant une durée moyenne de 72 jours pour la période de détection centrée sur décembre-janvier, avec une présence irrégulière de la molécule lors des prélèvements pour une concentration moyenne de 0,09 µg/l.

Les brouillards et autres phénomènes de particules d'eau en suspension, ne sont pas épargnés. Ils présentent généralement des taux en pesticides au moins 2 fois plus importants que dans les pluies (Glotfelty et al, 1990). A cela deux raisons :

- ✚ Les gouttelettes les plus fines sont celles qui concentrent le plus les pesticides
- ✚ Le temps de résidence dans l'atmosphère des gouttelettes est long ce qui amplifie le phénomène de diffusion des polluants dans les gouttes, et ils peuvent s'y accumuler (Agarwal et al, 2004).

## 6 Conclusion

Les produits phytosanitaires qui sont appliqués en grande quantité sur les cultures se dispersent partout dans l'environnement. La figure 2.1 résume les principaux phénomènes qui peuvent intervenir dans le comportement d'un produit phytosanitaire dans l'atmosphère. Ces processus sont très divers, liés entre eux et dépendent de nombreux facteurs, telles que les propriétés physico-chimiques des composés, les conditions environnementales....Il est d'autant plus difficile d'estimer les émissions réelles des pesticides dans l'atmosphère.



## Chapitre 3

---

### Méthodes d'échantillonnage des différentes phases atmosphériques

Le chapitre précédent a traité de la répartition des produits phytosanitaires entre les différentes phases de l'atmosphère. Afin de déterminer les niveaux de concentration dans chacune de ces phases, un protocole expérimental de collecte d'échantillons a été mis au point et sera discuté dans ce chapitre. Les systèmes de prélèvement des échantillons ont été développés au laboratoire lors d'études précédentes et ont montré leur efficacité (Millet, 1994; Sanusi, 1996; Sauret 2002). Les mêmes types de préleveurs ont donc été choisis pour cette étude. Les avantages et les inconvénients des systèmes sont brièvement traités dans ce chapitre. La localisation et le choix des sites y sont discutés.

# 1 Echantillonnage atmosphérique

## 1.1 Prélèvement des échantillons d'air

Le but de l'échantillonnage atmosphérique est de collecter des échantillons représentatifs. Le principe des méthodes généralement retenues repose sur un échantillonnage par adsorption sur un support solide. L'air est prélevé au moyen d'une pompe à débit constant et passe au travers d'adsorbants.

### 1.1.1 Système de pompage à haut volume

Du fait que les concentrations attendues en produits phytosanitaires dans l'air sont faibles, la technique la plus commune est l'échantillonnage à haut volume. Le dispositif mis en place permet de collecter simultanément la phase particulaire et la phase gazeuse (Figure 3.1 et 3.2). Le procédé consiste à aspirer de l'air à l'aide d'une pompe à haut volume au travers d'un filtre qui retient les particules (jusqu'à 0,5  $\mu\text{m}$ ), suivi d'un adsorbant qui collecte les gaz. La phase particulaire est ainsi collectée avant la phase gazeuse. Des collecteurs d'air à haut volume développés et montés au laboratoire et ayant un débit nominal de 90  $\text{m}^3/\text{h}$ , ont été utilisés.

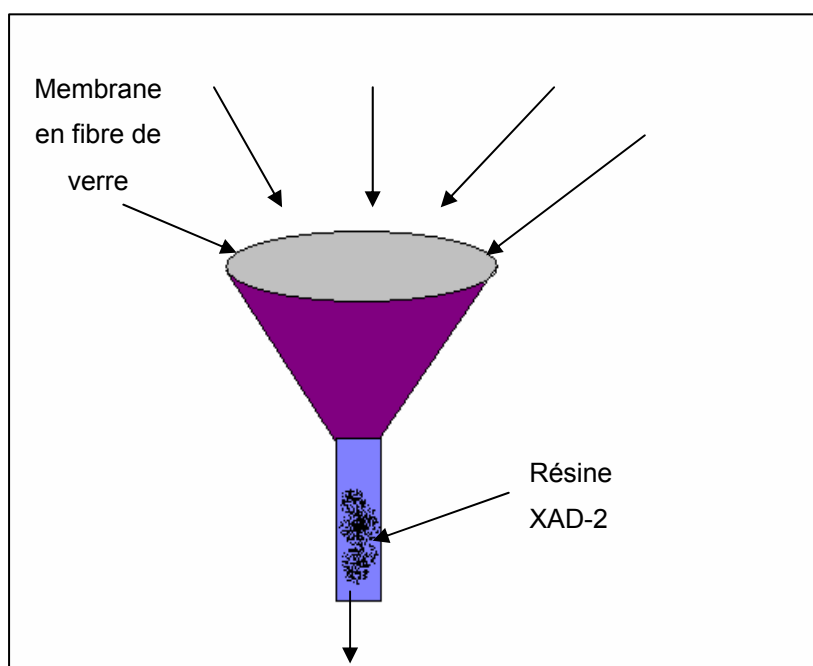


Figure 3.1 : Schéma du collecteur d'air

Un porte filtre en tête de tube, équipé d'une membrane filtrante en fibre de verre de 0,45 µm de porosité de diamètre 30 cm est utilisé pour piéger la phase particulaire. Sous le porte filtre est fixé un tube contenant de la résine XAD-2<sup>®</sup> qui collecte les divers composés en phase gazeuse parmi lesquels se trouvent les produits phytosanitaires (Figure 3.1). La pompe est placée sous ce système. Le débit est mesuré avec un compteur volumétrique placé en fin de chaîne. Un toit a été placé au-dessus du système afin de le protéger d'une éventuelle averse (Figure 3.2). Une fois, le filtre et la résine mis en place, le débit est ramené de 90 à environ 14 m<sup>3</sup>/h en raison des pertes de charge.

### 1.1.2 Choix du type d'adsorbant

Afin de piéger la phase particulaire, il est possible d'utiliser différents types de filtres : filtre en quartz, filtre en fibre de verre (téflonné ou non) ou filtre à membrane. Le filtre en fibre de verre déjà utilisé au laboratoire, a été choisi. L'usage le plus répandu pour le piégeage des pesticides est celui des filtres en fibre de verre. Celui-ci a une bonne capacité de rétention (de l'ordre du µm), le débit permis est élevé et les pertes de charges sont faibles par rapport aux autres pièges.

De même pour la phase gazeuse, il existe différents types d'adsorbants: mousse de polyuréthane (PUF), Tenax<sup>TM</sup>, XAD-2<sup>®</sup>, XAD-4<sup>®</sup> et Florisil<sup>TM</sup>.

La résine Amberlite XAD-2<sup>®</sup> a été choisie car son efficacité pour le piégeage de nombreux composés a été montrée dans des études précédentes. Billings and Bidleman (1967) ont testé 3 types d'adsorbants : mousse de polyuréthane (PUF), Tenax<sup>TM</sup> et XAD-2<sup>®</sup>, pour l'analyse de polychlorobiphényles (PCB) et de pesticides organochlorés dans l'air. Ils ont montré que la résine et le Tenax sont bien plus efficaces que la mousse de polyuréthane. Une autre étude de comparaison d'adsorbants a été menée par Doskey et al. (1979) qui ont comparé la mousse de polyuréthane (PUF), la XAD-2<sup>®</sup>, et le Florisil<sup>TM</sup> pour les prélèvements des PCB. Ils ont relevé la grande efficacité de la XAD-2<sup>®</sup> et ses excellents rendements.

La résine XAD-2<sup>®</sup> est composée d'adsorbants polymériques non ioniques macroréticulés et macroporeux sous formes de grains denses ayant une surface d'adsorption importante. Ce type de support adsorbe et relâche les composés en fonction des interactions hydrophobes et hydrophiles. L'efficacité de piégeage de la XAD-2<sup>®</sup> a été également montrée en plaçant deux pièges l'un derrière l'autre (Kaupp and Umlauf, 1992 ; Sauret 2002). Les pertes du premier étant alors estimées par les quantités de produits retenus sur le second piège. Les pertes ont été évaluées à des valeurs inférieures à 10%.

Des tests concernant la quantité de résine nécessaire ont été effectués dans une étude précédente. Sauret (2002) a ainsi montré que 10 g de résine permettent de limiter les pertes de charge mais ne sont pas suffisants au piégeage de tous les produits phytosanitaires. En revanche 20 g de résine suffisent à piéger les pesticides présents dans l'atmosphère.

L'efficacité du Tenax a été montrée dans plusieurs études mais il occasionne des pertes de charges plus importantes qu'avec la résine. De plus, les extractions se font alors généralement par désorption thermique ce dont n'était pas équipé l'appareillage utilisé (Briand et al, 2002 b ; Siebers et al, 2003).

### **1.1.3 Optimisation de la durée de prélèvement**

Plusieurs durées d'échantillonnage ont été testées dans cette étude, l'intérêt étant de raccourcir au maximum cette durée, afin de pouvoir observer un déplacement de produits phytosanitaires. L'idéal aurait été une durée de prélèvement de 4 heures, avec ses nombreux avantages: peu d'artéfact, température et humidité stable, possibilité d'observer des transports de pesticides....

Lorsque les systèmes de pompage sont équipés d'un filtre en fibre de verre et de 20 g de résine XAD-2<sup>®</sup>, ils ont un débit moyen de 14 m<sup>3</sup>/h. Ce qui fait environ 50 m<sup>3</sup> d'air pompé pour une période de 4h. Les quantités de produit collectées avec nos préleveurs à haut volume sont alors beaucoup trop faibles pour pouvoir détecter suffisamment de composés dans l'atmosphère. Nous avons testé une durée de prélèvement d'une de 12h mais les quantités de produits collectés étaient encore trop faibles et seuls les produits dont les concentrations dans l'air sont élevées ont pu être détectés (Alachlore et trifluraline). Par contre, les essais effectués pour une durée de prélèvement de 24 h ont été satisfaisants. Les produits retrouvés sont alors les même que lorsque la durée est prolongée à 48h.

Les tableaux 3.1, 3.2, et 3.3 décrivent la durée des prélèvements et les volumes pompés lors des 3 campagnes de mesure. Lors des prélèvements sur le site de Gamsheim le débitmètre n'avait pas encore été installé, un débit moyen a alors été calculé pour la pompe de Gamsheim (12 m<sup>3</sup>/h).

Tableau 3.1 : Durée et volume de prélèvement pour la première campagne en zone urbaine

Date de prélèvement	Durée de prélèvement	Volume prélevé (m <sup>3</sup> )
24-mars-02	24h30	394
27-mars-02	24h15	375
02-avr-02	24h15	356
03-avr-02	27h00	429
04-avr-02	24h00	349
05-avr-02	68h30	1137
08-avr-02	23h15	363
24-avr-02	23h30	230
14-mai-02	25h00	371
15-mai-02	24h15	332
16-mai-02	24h00	359
21-mai-02	27h30	367
22-mai-02	19h30	247
29-mai-02	22h45	303
30-mai-02	24h30	338

Tableau 3.2 : Durée et volume de prélèvement pour la deuxième campagne sur les trois sites

Dates	Strasbourg		Geispolsheim		Gambshheim	
	Durée de prélèvement	Volume prélevé (m <sup>3</sup> )	Durée de prélèvement	Volume prélevé (m <sup>3</sup> )	Durée de prélèvement	Volume prélevé (m <sup>3</sup> )
17-juin-02	20h00	256	22h00	?	/	/
18-juin-02	23h00	349	23h45	316	/	/
19-juin-02	11h00	180	23h00	302	/	/
18-nov-02	12h00	187	12h00	226	12h00	144
19-nov-02	12h00	167	12h00	152	12h00	144
20-nov-02	24h00	343	24h00	306	24h00	288
26-nov-02	12h00	192	12h00	198	12h00	144
27-nov-02	12h00	180	12h00	190	12h00	144

Tableau 3.3 : Durée et volume de prélèvement pour la troisième campagne sur les 3 sites

Dates	Strasbourg		Geispolsheim		Gambshheim	
	Durée de prélèvement	Volume prélevé (m <sup>3</sup> )	Durée de prélèvement	Volume prélevé (m <sup>3</sup> )	Durée de prélèvement	Volume prélevé (m <sup>3</sup> )
26-mars-03	23h00	334	21h00	295	20h00	240
31-mars-03	22h00	373	22h35	282	22h00	264
04-avr-03	75h28	1196	45h00	717	45h00	540
14-avr-03	20h00	316	19h00	238	/	/
24-avr-03	30h00	430	43h00	485	42h00	504
28-avr-03	20h30	336	24h15	258	22h15	267
16-mai-03	21h00	278	21h20	214	21h00	252
26-mai-03	48h30	641	48h20	579	48h20	579

/ : signal pas de prélèvement

#### 1.1.4 Les inconvénients du système

Lorsque certaines précautions ne sont pas prises, la distribution entre les différentes phases peut être faussée, tout particulièrement lorsqu'on cherche à déterminer la distribution entre la phase gazeuse et la phase particulaire. De nombreux facteurs peuvent alors influencer la répartition entre la phase particulaire et la phase gazeuse : la durée de l'échantillonnage, le nombre de particules dans l'air, la température, l'humidité (Bidleman et al, 1986).

La durée nécessaire au prélèvement dans notre étude au minimum de 24h. Or, durant cette période, divers facteurs varient notamment la température. Ainsi, les pesticides adsorbés sur les particules la nuit (à température basse) peuvent se revolatiliser le jour lorsque la température augmente.

De même lorsque l'humidité de l'atmosphère augmente, le taux de pesticides en phase particulaire baisse. Les deux phases sont le plus souvent collectées ensemble et avec notre système la phase particulaire est collectée avant la phase gazeuse ce qui peut entraîner des artéfacts.

Compte tenu de la procédure d'échantillonnage qui s'effectue par filtration, deux artéfacts sont possibles :

- ✚ Lorsque le flux d'air au travers du filtre est trop important (durée de l'échantillonnage long ou débit très élevé) il se peut que des particules soient emportées du filtre par le flux d'air et soient alors adsorbées sur le piège des gaz. Ce qui entraîne une surestimation des pesticides en phase gaz. Ce phénomène a été le plus souvent observé et décrit (Bidleman et al, 1986).
- ✚ Mais il se peut aussi que des pesticides en phase gaz s'adsorbent sur le filtre ce qui entraîne alors une surestimation des taux de pesticides en phase particulaire (Hart et al, 1992).
- ✚ Des réactions hétérogènes à la surface du filtre peuvent également avoir lieu entre la matière collectée et différentes espèces gazeuses, principalement l'ozone, les oxydes d'azote et les radicaux libres passant au travers du filtre lors du prélèvement. La composition chimique peut donc se modifier sensiblement au cours de l'échantillonnage.

La température qui a une influence sur la pression de vapeur des composés peut amplifier ces phénomènes, accentuer les artéfacts et influencer la distribution entre la phase gazeuse et la phase particulaire (Pankow et al, 1993).

Cependant le risque le plus important est de voir le rendement de piégeage chuter soit avec un débit trop élevé (non piégeage ou désorption), soit avec une atmosphère trop humide (saturation de la résine en eau).

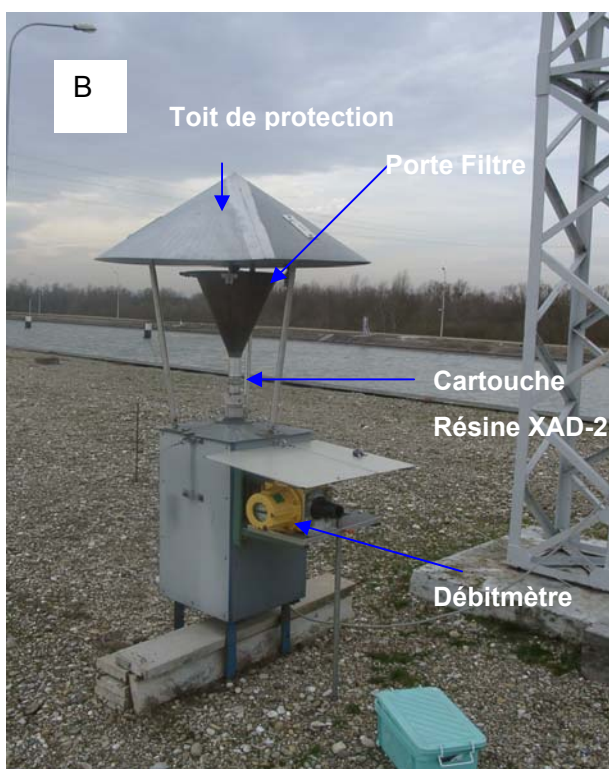


Figure 3.2 : Les 3 systèmes de prélèvements à haut volume :

A) Station ASPA de Geispolsheim, B) écluse de Gamsheim, C) Jardin botanique de Strasbourg

## 1.2 Prélèvement des eaux de pluie

L'échantillonnage des eaux de pluie paraît plus simple que la collecte des échantillons d'air, mais il faut tenir compte de la taille du collecteur et de la façon de prélever. La plupart des collecteurs présente une grande surface de collecte en forme d'entonnoir qui draine l'eau vers un flacon et entraîne alors en même temps les dépôts secs. Pour éviter des dépôts secs, notre système de collecte présente un couvercle qui se ferme en dehors des périodes pluvieuses (Figure 3.3). La surface de collecte est située à 1,50 m au-dessus du sol. Le collecteur est composé d'un cylindre en polyéthylène haute densité dont la surface d'ouverture est de 0,066 m<sup>2</sup> ainsi que d'un couvercle amovible dont la position est assujettie électroniquement par un détecteur de précipitation. En cas de pluie le couvercle bascule et découvre le bac de collecte. Ce qui permet de collecter uniquement les événements pluvieux sur une longue période. Le collecteur a été décrit plus précisément dans les études précédentes au laboratoire (Millet, 1994; Sauret, 2002).

Les eaux de pluie ont été collectées une fois par semaine, lorsque la quantité de pluie était suffisante. La quantité de précipitation doit atteindre au minimum 2 mm en hauteur ce qui représente environ 10 mL de pluie pour former un échantillon suffisant. Les échantillons peuvent inclure sur une semaine plusieurs événements pluvieux. Cette méthode d'échantillonnage permet d'obtenir des quantités suffisantes d'échantillons et d'observer sur l'année les variations de concentration dans les eaux de pluie, semaine par semaine (Millet, 1994).

Un collecteur à ouverte permanente de type SPIEA (Syndicat Professionnel de l'Industrie des Engrais Azotés) est utilisé afin de mesurer la hauteur de pluie tombée (Figure 3.4). Cette mesure est importante, car selon la quantité de pluie tombée, les échantillons sont plus ou moins dilués et cela ne permet pas une comparaison directe des résultats. La hauteur de précipitation est utilisée pour calculer des concentrations pondérées [Chapitre 5].

Les périodes de collecte ainsi que les hauteurs de précipitations tombées pendant ces périodes sont répertoriées dans le tableau 3.4



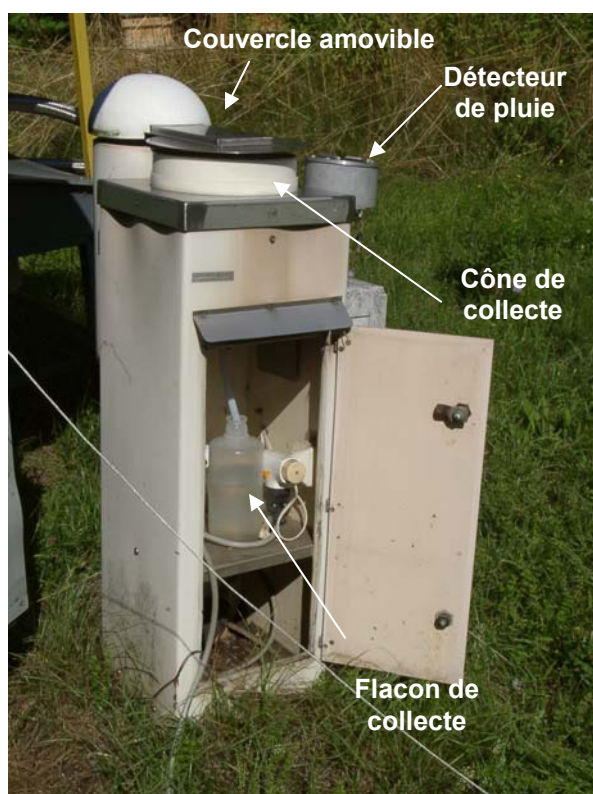


Figure 3.3 : Pluviomètre à ouverture et fermeture automatique



Figure 3.4 : Pluviomètre à ouverture permanente SPIEA

## **2 Mise en place des collecteurs et choix des sites**

Il s'agit dans cette étude de faire des prélèvements en simultané sur 3 sites pour l'étude des pesticides en phase gazeuse et particulaire, et sur deux sites pour l'étude des pesticides en phase liquide. Les sites ont été choisis dans le but d'évaluer le déplacement des pesticides des zones de cultures vers une zone cible (urbaine). La collecte des pluies en zone urbaine et en zone rurale va permettre de comparer la contamination des eaux de pluies entre les deux milieux.

### **2.1 Les préleveurs d'air à haut volume**

#### **2.1.1 Mises en place des collecteurs**

La procédure de prélèvements en simultané sur plusieurs sites n'avait pas encore été effectuée au laboratoire, seul le préleveur à haut volume situé au jardin botanique était en place (Sauret, 2002). Il a donc fallu dans un premier temps élaborer deux autres préleveurs à haut volume, en particulier trouver un système permettant de protéger les pompes de la pluie puis de les mettre en place sur des sites équipés électriquement à l'aide du technicien. Tout cela n'a pas pu être près lors des traitements de la première année de cette étude. Les prélèvements d'air ont donc été effectués en 2002 uniquement sur le site urbain de Strasbourg puis en 2003 sur les trois sites.

Trois systèmes de prélèvement à haut volume ont été installés: au niveau de la ville de Strasbourg, à la station de surveillance de l'Association pour la Surveillance et l'Etude de la Pollution Atmosphérique en Alsace (ASPA) de Geispolsheim et au service de la navigation sur l'écluse de Gamsheim (Figure 3.2 et 3.5).

#### **2.1.2 Caractéristiques des sites**

Le lieu de prélèvement à Strasbourg (250 000 habitants) est situé à proximité du centre ville (500 m), au milieu du jardin botanique, à l'abri du vent. Aucun pesticide n'est utilisé dans ce jardin. Les prélèvements au niveau de ce site permettent d'évaluer la contamination urbaine en pesticide et donc d'estimer l'exposition de la population. Le second préleveur a été placé sur le toit de la station de surveillance de l'ASPA, en zone péri-urbaine, à proximité de la ville de Geispolsheim (7000 habitants) et à 15 km au sud-ouest de Strasbourg. Une petite zone de culture de maïs (environ 1 hectare) est proche du site à environ 100 m, puis un peu plus vers le sud (5 km) se situent les grandes étendues de cultures céréalières (maïs, blé).

Le troisième collecteur a été installé au service de la navigation sur l'écluse de Gamsheim, au niveau de la frontière franco-allemande. Il est situé très à l'écart de la ville de Gamsheim (3700 habitants). Les zones de cultures les plus proches (essentiellement maïs) se trouvent à environ 5 km au nord. A noter, que le site est très assujéti au vent, ce dont il faudra tenir compte lors de l'interprétation des résultats.

Ces trois sites sont situés sur un transect sud-ouest/nord-est, caractéristique des vents dominants de la plaine d'Alsace. Des prélèvements simultanés au niveau des trois sites lors des périodes de traitements vont permettre de comparer les concentrations de pesticides sur les 3 sites et de mettre en évidence l'ampleur des déplacements de pesticides des zones de cultures vers la zone urbaine.

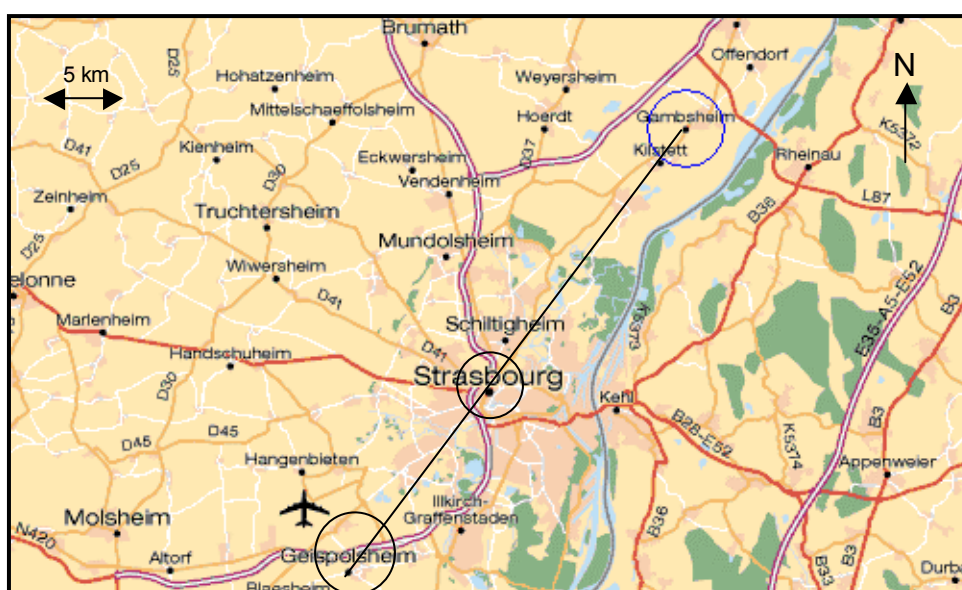


Figure 3.5: Carte des sites de prélèvement des échantillons d'air

## 2.2 Les pluviomètres

Un des objectifs de notre étude est la comparaison de la contamination des eaux de pluie d'une zone urbaine et d'une zone rurale. Le premier collecteur à ouverture et fermeture automatique est placé en ville, au jardin botanique de Strasbourg, à proximité du laboratoire. Le site urbain avait déjà été utilisé au laboratoire pour d'autres études (Sanusi, 1996; Sauret, 2002). Ce site est également utilisé pour l'estimation des dépôts secs, la contribution des dépôts humides par rapport aux dépôts totaux sur ce site pourra être évaluée. Pour le second collecteur il s'agissait de trouver un site non urbain mais tout de même équipé électriquement. Le Parc Départemental de Matériel d'Entretien des Cours d'Eau nous a prêté un emplacement sur leur site, où a été placé le second pluviomètre.

Ce site est à environ 5 km de la ville de Erstein (7200 habitants), à 30 km à vol d'oiseau au sud de Strasbourg et à quelques centaines de mètres des zones de cultures. En parallèle, sont placés des pluviomètres à ouverture permanente SPIEA afin de mesurer les hauteurs de pluie sur les deux sites.

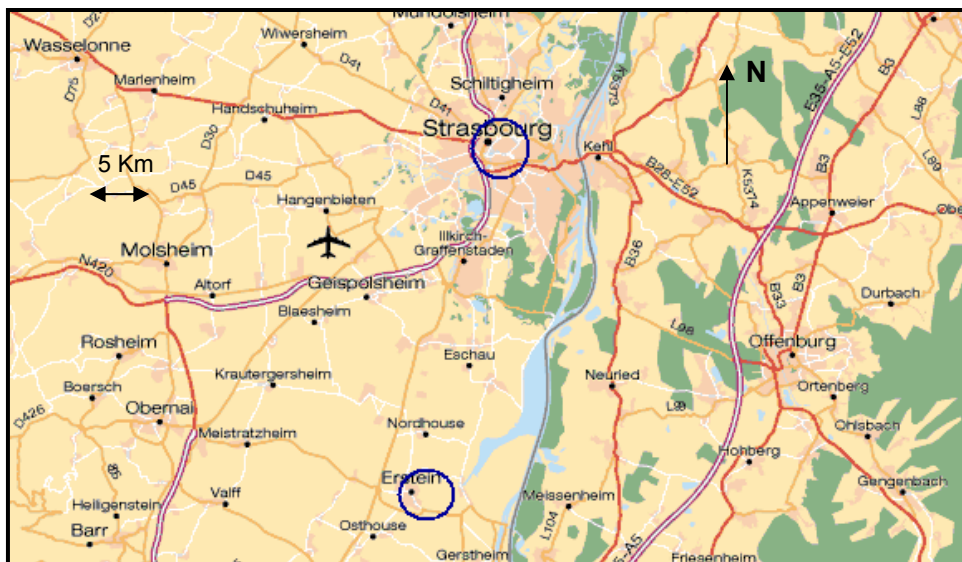


Figure 3.6 : Carte des sites de prélèvement des précipitations

Période de prélèvement	STRASBOURG (Hauteur de pluie en mm)	ERSTEIN (Hauteur de pluie en mm)
04.03 au 10.03.02	0,5	2,7
11.03 au 18.03.02	1	1,8
18.03 au 24.03.02	33	28
08.04 au 15.04.02	13,3	14,5
16.04 au 22.04.02	10,6	8
22.04 au 29.04.02	12,1	8,9
30.04 au 06.05.02	74	69
07.05 au 13.05.02	17,9	9,4
14.05 au 21.05.02	1,8	1,2
22.05 au 29.05.02	29,2	20,8
03.06 au 10.06.02	28,8	57,7
10.06 au 17.06.02	1,8	0
17.06 au 24.06.02	32,8	14,6
01.07 au 14.07.02	50	53
15.07 au 22.07.02	56,4	56,4
23.07 au 30.07.02	0,4	0
30.07 au 05.08.02	26,3	18,5
06.08 au 13.08.02	49,2	46
20.08 au 26.08.02	5,1	7,8
26.08 au 02.09.02	30,7	8,9
09.09 au 16.09.02	22,7	23,6
16.09 au 23.09.02	25,2	19,2

Périodes de prélèvement	STRASBOURG (Hauteur de pluie en mm)	ERSTEIN (Hauteur de pluie en mm)
23.09 au 30.09.02	9,6	12,6
30.09 au 07.10.02	32,8	24,8
15.10 au 23.10.03	57,4	35,8
23.10 au 28.10.02	15	12,5
28.10 au 04.11.02	28,9	25,4
04.11 au 12.11.02	25	23,3
12.11 au 18.11.02	33,7	30
18.11 au 26.11.02	16,4	14,2
26.11 au 02.12.02	15	14
09.12 au 04.01.03	90	85
20.01 au 27.01.03	18	16,8
27.01 au 10.02.03	19,2	15,3
01.03 au 25.03.03	16,8	16,4
25.03 au 06.04.03	25,4	6,3
06.04 au 14.04.03	3	0
14.04 au 21.04.03	0	3,5
21.04 au 28.04.03	4,2	4,3
28.04 au 15.05.03	57,4	57
16.05 au 28.05.03	0	30,1
28.05 au 08.07.03	80	85
08.07.03 au 20.07.03	16,4	0

Tableau 3.4 : Périodes de prélèvement et hauteur des précipitations à Erstein et Strasbourg du 04.03.02 au 20.07.03

### **3 Précautions prises lors des collectes**

Le processus de fabrication des filtres et de la résine n'est pas très pure et nécessite une procédure de nettoyage rigoureuse afin de minimiser les interférences. Ainsi, la résine est nettoyée au Soxhlet pendant 24h en utilisant un mélange d'Hexane et de dichlorométhane (50/50) puis séchée et stockée dans un endroit sec et à l'abri de lumière. Il en a été de même des filtres qui après nettoyage ont été emballés dans du papier d'aluminium, fermés hermétiquement dans un sac plastique et stockés au congélateur. L'efficacité du mode de nettoyage a été vérifiée par des blancs.

Afin d'éviter les contaminations extérieures lors des prélèvements, de nombreuses précautions ont été prises. Ainsi, à chaque collecte des résines et des filtres, un nettoyage du porte filtre et de la grille de protection est effectué à l'eau Milli Q. La résine est transvasée dans un flacon, et le filtre est emballé dans de l'aluminium et dans un sac plastique qui est soudé au laboratoire, le tout est placé au congélateur avant l'extraction. Les délais avant l'extraction ne dépassent pas 1 semaine.

Les échantillons d'eau de pluie sont collectés dans des flacons hermétiquement clos de 50 mL préalablement rincés à l'eau Milli Q, puis placés au congélateur (à  $-25^{\circ}\text{C}$ ), en attente de l'analyse. Le temps entre la collecte de l'échantillon et la congélation n'excède pas une heure. Un rinçage des parois du cylindre en polyéthylène est effectué après chaque collecte avec de l'eau Milli-Q. Ce rinçage est destiné à minimiser les quantités d'aérosols déposées sur les parois.

### **4 Extraction et concentration des échantillons d'air**

Il s'agit d'extraire les pesticides piégés sur les supports solides : la résine XAD-2<sup>®</sup> et le filtre en fibre de verre. Quelque soit la technique d'extraction, une extraction est toujours basée sur des différences de solubilités, soit des différences de solubilité des constituants du mélange dans un solvant spécifique soit des différences de solubilité du produit à extraire dans deux solvants différents. Différentes techniques d'extraction ont été proposées dans la littérature des plus simples, au plus perfectionnées : les ultrasons, l'agitation, l'extraction au Soxhlet, l'extraction par micro-onde, le système ASE (Accelerated Solvent Extraction) et l'extraction par fluide supercritique (SFE). Le choix s'est porté sur la technique la plus courante, l'extraction au Soxhlet, déjà expérimentée au laboratoire (Sauret, 2002).



## 4.1 Extraction au Soxhlet

Il s'agit d'une extraction solide-liquide. Le corps de l'extracteur (Soxhlet), contenant une cartouche remplie de résine ou d'un filtre solide, est fixé sur un réservoir de solvant (ballon). Le solvant est vaporisé puis condensé, et reste en contact avec le solide. La solution est soutirée périodiquement par l'amorçage d'un siphon. La solution du ballon s'enrichit petit à petit en soluté et le solide est toujours mis en contact avec du solvant fraîchement distillé (Figure 3.7). A la fin de l'extraction, l'essentiel des molécules à analyser est transféré dans l'extract.

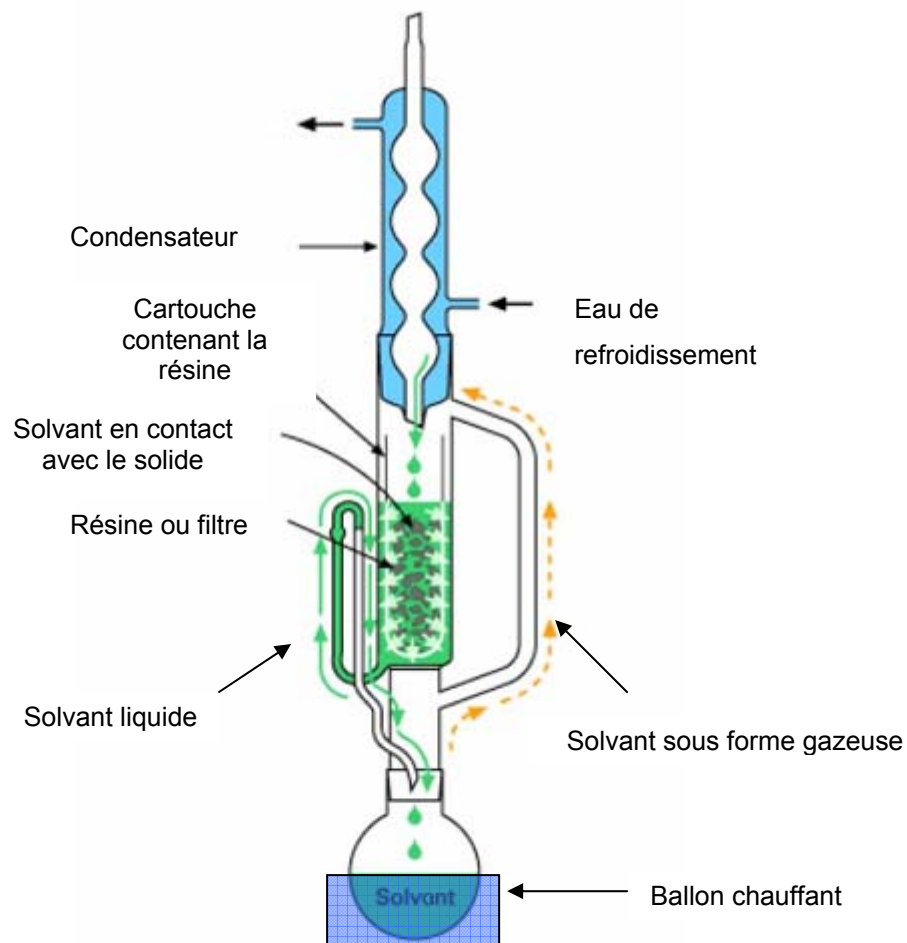


Figure 3.7 : Schéma d'un extracteur de Soxhlet

## 4.2 Protocole d'extraction et de concentration

Un mélange d'hexane et de dichlorométhane (50/50) a été choisi pour l'extraction de la résine et du filtre. Le fait de choisir deux solvants de polarités différentes permet d'augmenter l'efficacité de l'extraction. De plus, ce mélange a été couramment utilisé pour l'extraction des produits phytosanitaires (Sanusi, 1996; Sauret, 2002; Bakan and Ariman, 2004). La résine et le filtre sont extraits séparément au Soxhlet pendant 12 heures, ce qui équivaut à une cinquantaine de cycle. L'efficacité de l'extraction a été testée en répétant une nouvelle extraction de 12 heures sur un échantillon déjà soumis à une extraction de 12 heures. Les concentrations de produits phytosanitaires retrouvées dans ce second extrait étant inférieures à 10% par rapport au premier extrait, l'efficacité de l'extraction pendant 12h a ainsi été vérifiée.

Afin de concentrer les produits phytosanitaires, l'extrait est réduit à environ 1ml par évaporation des solvants en utilisant un évaporateur rotatif (rotavap). Dans un premier temps, le dichlorométhane est évaporé à 800 mbar et 40°C, puis l'hexane à 335 mbar et 40°C, suivant les instructions du fabricant de l'évaporateur. Le dichlorométhane s'évaporant avant l'hexane les composés se retrouvent dans de l'hexane. Le volume réel de l'échantillon est déterminé par pesée en tenant compte de la densité de l'hexane.

## 4.3 Tests de rendement d'extraction

Des tests de rendement après l'extraction et l'évaporation ont été menés dans le but de déterminer les pertes de produit liées à la méthode d'extraction au Soxhlet et à l'étape de concentration du solvant à l'évaporateur. Pour ce faire, une très petite quantité (100 µL) d'un mélange de pesticides en solution à 10 mg/L a été déposée sur 20 g de résine XAD-2<sup>®</sup>. Le protocole d'extraction et d'évaporation décrit plus haut a été suivi. Les rendements d'extraction obtenus ont été répertoriés dans le tableau 3.5. Cette méthode de détermination des rendements du piège et de l'évaporateur n'est pas très précise, car il n'est pas tenu compte de la différence de liens qui unit les pesticides aux pièges. Dans notre méthode, les pesticides sont déposés par voie humide or lors des prélèvements les dépôts se font par voie sèche. De plus faute de temps, ces tests de rendements n'ont été effectués qu'à une seule reprise, il faut alors tenir compte des coefficients de corrélations dont le calcul est explicité dans le chapitre 4. Les composés qui ont « apparemment » un rendement faible sont également ceux dont la réponse du détecteur chromatographique est la plus mauvaise et dont le coefficient de variation est le plus élevé (Tébuconazole, captane, iprodione et chlorotoluron).

Il paraît étonnant que ces produits soient perdus lors de l'évaporation car ils sont peu volatils. Pour ces composés, il faudra tenir compte des rendements lors des calculs de concentrations.

Pour les autres composés, les rendements sont relativement bons, surtout lorsqu'on considère les coefficients de variations. On peut même remarquer que la trifluraline pourtant volatile à un très bon rendement malgré l'étape d'évaporation.

Tableau 3.5: Rendements d'extraction et d'évaporation

Composés	Rendement %	Composés	Rendement %
dichlorvos	120± 19	diflufénicanil	62± 31
mévinphos	122± 30	phosmet	93± 31
trifluraline	109± 19	iprodone	47± 20
atrazine	69± 15	azinphos méthyl	111± 33
lindane	108± 8	phosalone	59± 31
Méthyl parathion	70± 20	azinphos éthyl	80± 40
alachlore	67± 11	Diuron	106± 17
métolachlore	81± 16	Isoproturon	63± 13
triadimefon	62± 21	Chlorotoluron	46± 13
captane	49± 11	MCPPP	88± 5
chlorfenvinphos	57± 6	2,4 MCPA	92± 5
alpha endosulfan	47± 8	2,4 D	78± 4
beta endosulfan	51± 9	Bromoxynil	65± 7
Tébuconazole	33± 8		

#### 4.4 Perspective d'amélioration de l'extraction

Le laboratoire a été équipé récemment d'un système d'extraction ASE, arrivé trop tard pour être utilisé dans cette étude. L'ASE remplace les techniques comme le Soxhlet, les ultrasons, l'agitation. Elle utilise des solvants conventionnels à des températures et des pressions élevées. La cinétique d'extraction augmente avec la température, le rôle de la pression étant de maintenir le solvant à l'état liquide. En outre, elle est plus rapide et consomme moins de solvant. Cette technique devrait permettre d'accroître l'efficacité de l'extraction.



## 5 Extraction des échantillons pluie

Les échantillons de pluie ont été extraits par micro-extraction sur phase solide (SPME). C'est une méthode couramment utilisée pour l'isolation ou la préconcentration d'analytes de différentes matrices. Le principe repose sur la distribution de l'analyte entre la phase « solide » de la fibre et la phase de la matrice. La SPME nécessite l'optimisation de nombreux paramètres : choix de la fibre, du temps et de la température d'extraction, observation des effets de la force ionique...

La mise en place de cette méthode d'extraction a demandé un travail analytique important. Les résultats de l'optimisation sont exposés dans le chapitre suivant consacré à la méthodologie.

## 6 Conclusion

Les préleveurs d'air à haut volume sont les plus couramment utilisés pour quantifier les produits phytosanitaires dans l'air mais il est également possible d'utiliser un pompage à faible volume. Le faible débit de ce dispositif permet au flux d'être laminaire, il est alors possible de prélever la phase gazeuse avant la phase condensée en utilisant un tube denuder dont les parois sont enduites d'un adsorbant tel que du tenax. Avec un tel dispositif, les rapports gaz/particule deviennent exempts de tous artefacts, mais l'inconvénient de ce type de préleveurs est que les faibles débits imposent une durée de prélèvement de plusieurs jours. Ainsi, les préleveurs haut volume seront plus adaptés dans le cadre de notre étude nécessitant des prélèvements de courtes durées tandis que les tubes denuder seraient plus efficaces pour l'étude des rapports gaz/particule.

La méthode d'extraction des échantillons d'air au soxhlet avait déjà été expérimentée dans de nombreuses études au laboratoire (Millet, 1994, Sanusi, 1996, Sauret, 2002). Les tests effectués dans le cadre de cette étude ont confirmé l'efficacité de l'extraction au soxhlet, mais il sera certainement possible d'améliorer ces extractions grâce à l'ASE dans de futures expérimentations.



# Chapitre 4


---


## Méthodes d'analyse

Dans le but de déterminer le niveau de contamination en pesticides de l'atmosphère, un protocole expérimental permettant d'étudier la répartition de 27 produits phytosanitaires dans les différentes phases de l'atmosphère et les mécanismes de transport à l'échelle locale a été mis au point. Ce protocole comprend une partie analytique qui permettra de détecter les pesticides dans la phase gazeuse, particulaire et liquide.

Afin d'analyser par chromatographie gazeuse les 27 produits phytosanitaires choisis, il a fallu les séparer en deux groupes : un groupe de composés à injecter directement (Groupe I) et un groupe de composés peu volatils et thermiquement instables (Groupe II) nécessitant une étape de dérivation avant l'injection (Tableau 4.1).

Ce chapitre est divisé en quatre parties correspondant chacune à un programme d'analyse différent.

 La première partie est consacrée au développement de la méthode d'analyse de 20 produits phytosanitaires dans les phases particulaire et gazeuse par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem (CPG/MS/MS).

 La deuxième partie correspond au développement d'une méthode d'analyse pour les 7 autres pesticides dans les phases particulaire et gazeuse. Cette méthode comprend une étape de dérivation des composés avant analyse par CPG/MS/MS. La dérivation modifie la structure des produits, ce qui les rend plus stables thermiquement et permet l'analyse par CPG/MS/MS.

✚ L'analyse des produits phytosanitaires dans les eaux de pluie nécessite une méthode d'extraction bien spécifique. Ainsi, dans la troisième partie une méthode d'extraction des pesticides en phase liquide par micro-extraction sur phase solide (SPME) a été optimisée pour les pesticides du groupe I.

✚ Une quatrième méthode d'analyse pour les pesticides du groupe II a été développée, celle-ci est très particulière, car elle associe la dérivation à la SPME avant l'analyse par CPG/MS/MS.

Tableau 4.1 : Classement des produits phytosanitaires selon le type de méthode d'analyse

Composés non dérivatisés Groupe I	Composés à dérivatiser Groupe II
<b>Herbicides</b>	<b>Herbicides</b>
Atrazine	Bromoxynil
Alachlore	Chlorotoluron
Trifluraline	Diuron
Diflufénicanil	Isoproturon
Métolachlore	2,4 MCPA
<b>Fongicides</b>	MCPPP-P
Captane	2,4D
Iprodione	
Tébuconazole	
Triadimefon	
<b>Insecticides</b>	
Azinphos-méthyl	
Azinphos-éthyl	
Chlorfenvinphos	
Dichlorvos	
Mévinphos	
Phosalone	
Méthyl-parathion	
Phosmet	
Lindane	
$\alpha$ et $\beta$ Endosulfan	

## 1 Choix de la méthode d'analyse

Les pesticides sont caractérisés par leur diversité notamment concernant leurs propriétés physico-chimiques et par des concentrations faibles dans les échantillons d'air et de pluie. Ainsi, une méthode sensible est nécessaire pour la détection du plus grand nombre de composés possible. Il a été choisi d'identifier et de quantifier les produits phytosanitaires dans les différentes phases, par une méthode de chromatographie en phase gazeuse (CPG) couplée à la spectrométrie de masse en tandem (MS/MS) suivant la technologie de la trappe d'ions et ceci en impact électronique (Scheyer et al, 2003).

Les recherches dans la littérature ont montré que la CPG couplée à la spectrométrie de masse est la méthode la plus couramment utilisée pour l'analyse des pesticides (Buser, 1990, Hüskes and Levsen, 1997 ; Coupe et al, 2000, Foreman et al, 2000 ; De Rossi et al, 2003). En effet, la spectrométrie de masse est un outil performant pour l'identification et la quantification des produits phytosanitaires dans des matrices complexes (Durand and Barcelo, 1991; Seiber et al, 1993). Les spectromètres de masse sont actuellement employés en mode SIM : Selected Ion Monitoring. Ce mode apporte une sensibilité plus importante que le mode de balayage de l'ensemble des masses, « Full scan mode ». En sélectionnant des ions spécifiques, les composés interférents sont éliminés et le bruit de fond est diminué. Le mode SIM permet également d'être plus spécifique, la CPG/MS en mode SIM peut alors être utilisée comme technique de confirmation en parallèle à la CPG/ECD (Electron Capture Detection) ou la CPG/NPD (Nitrogen-Phosphorus Detection) (Quaguebeur et al. , 2004).

En allant plus loin, la MS/MS permet d'être encore plus spécifique (le principe sera énoncé plus loin). Cette technique permet d'obtenir une meilleure sensibilité, une spécificité supérieure et des informations structurales sur les composés plus importantes qu'en spectrométrie de masse simple ou qu'en chromatographie gazeuse couplée à un autre type de détection (ionisation de flamme (FID), ECD, NPD) (Sauret et al, 2000; Gonçalves and Alpendurada, 2004). Le gain en sensibilité va permettre d'améliorer les limites de détection, ce qui est un aspect important pour notre étude. Des exemples de chromatogrammes obtenus en masse simple et en MS/MS sont comparés en Annexe 1.

Le mode d'ionisation par impact électronique a été choisi. Les deux modes d'ionisation : impact électronique et ionisation chimique ont été comparés dans notre laboratoire (Sauret et al, 2000) et il a été déterminé que l'impact électronique donnait de meilleurs résultats pour une majorité de produits. En effet, l'impact électronique produit un bruit de fond moins important que l'ionisation chimique et permet ainsi d'abaisser la limite de détection. De plus; en impact électronique, les ions fragments sont souvent nombreux, ceci pouvant procurer plus d'informations structurales.

## 2 Appareillage

Nous avons utilisé un chromatographe Varian Star 3400 CX équipé d'un injecteur split-splitless couplé à une trappe d'ions Varian Saturn 4D. Le système d'acquisition de données est le logiciel Saturn IV. Le gaz vecteur choisi est l'hélium N55 dont le débit a été fixé à  $2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Une colonne capillaire DB-5 MS provenant de Macherey-Nagel ( $30\text{m}\times 0,32 \text{ mm}$ , épaisseur du film :  $0,25 \mu\text{m}$ ) a été utilisée.

L'injection se fait en mode splitless pendant 30 secondes. Ce mode est choisi pour l'analyse de composés faiblement concentrés, voire à l'état de traces. En effet, en mode splitless la fuite est d'abord fermée ce qui permet le transfert de l'intégralité des composés en tête de colonne, puis réouverte afin de purger les vapeurs restantes par la fuite.

Un volume d'échantillon de  $1 \mu\text{L}$  est injecté. L'injection est manuelle et se fait à l'aide d'une microsiringue et de ce fait des erreurs relatives de 5 à 10 % ne sont pas rares. Afin de limiter ces erreurs, des étalons internes sont ajoutés à chaque injection.

L'énergie d'ionisation en impact électronique est de 70 eV.

La température de l'injecteur est maintenue à  $250^\circ\text{C}$ , la ligne de transfert à  $270^\circ\text{C}$ , et le piège à ions à  $200^\circ\text{C}$ .

## 3 Le principe de la spectrométrie de masse de masse en tandem

L'introduction de la spectrométrie de masse en tandem a représenté une révolution dans les milieux analytiques. Les groupes chimiques ont leurs caractéristiques propres de fragmentation, et le profil d'un spectre MS/MS donne en général des informations complètes et fiables sur la structure du composé précurseur. En biologie, ce type d'expérience est notamment utilisé pour déterminer la séquence de peptides, ou pour rechercher des modifications ou des mutations.

Ainsi pour la MS/MS, la formation des ions fragments suit des règles précises : lors d'une première étape, un ion stable particulier issu de la source d'ions (appelé ion parent ou précurseur) est sélectionné, puis dans une seconde étape des ions issus de sa décomposition (ions fils ou produit) sont analysés. Dans l'intermédiaire de ses deux étapes se situe la phase d'activation de l'ion précurseur qui conduit à son excitation, c'est-à-dire à l'augmentation de son énergie interne et par la suite à sa fragmentation.

Il existe différents types d'appareils pour effectuer la spectrométrie de masse en tandem. Il est possible de disposer en série deux ou trois analyseurs sur le trajet des ions dans un appareil hybride. Il s'agit alors de l'association d'un secteur magnétique suivi d'un quadripôle ou de deux quadripôle. Dans ce cas, un ion du composé est sélectionné dans le premier analyseur qui joue le rôle de filtre. Cet ion traverse ensuite la chambre de collision dans laquelle on fait arriver un gaz et il s'en suit de nouvelles fragmentations.

Les ions fils poursuivent leur course vers le second analyseur, utilisé en mode normal, qui conduit à un spectre de fragmentation de cet ion isolé.

Dans notre étude, nous utilisons une trappe à ions et toutes les étapes de fragmentations ont alors lieu à l'intérieur même du piège à ion en procédant par des séquences successives au sein même de l'enceinte.

### 3.1 Fonctionnement de la trappe à ions

La trappe ionique est constituée de trois électrodes hyperboliques :

- ☑ une calotte d'entrée, fermant le système optique des ions
- ☑ une calotte de sortie, fermant le système de détection des ions
- ☑ une électrode circulaire, localisée entre les deux calottes

Les électrodes forment ainsi une cavité (figure 4.1) permettant l'analyse de masse. Les molécules sont fragmentées à l'intérieur de la trappe par impact électronique. Les ions ainsi obtenus et présents dans la trappe sont soumis à l'influence d'un champ électrique constitué d'un champ alternatif et d'un champ constant. Les trois électrodes forment ainsi une sorte de quadripôle à trois dimensions, de tension  $\phi_0$  pour l'électrode circulaire et de tension  $-\phi_0$  pour les deux calottes. Les ions sont gardés captifs, "trappés" sur une trajectoire en forme de huit (figure 4.1). L'amplitude de voltage pour "trapper" les ions est appliquée sur l'électrode circulaire (Rf). Sur les calottes d'entrée et de sortie est appliquée également une amplitude de voltage d'éjection des ions.

A l'intérieur de la trappe, les ions se repoussent mutuellement et de ce fait, ont tendance à accroître le rayon de la trajectoire (figure 4.1). Une pression de gaz inerte (hélium) est appliquée pour maintenir les ions sur une trajectoire de petite dimension. Les ions sont éjectés de la trappe suivant leur rapport masse sur charge.

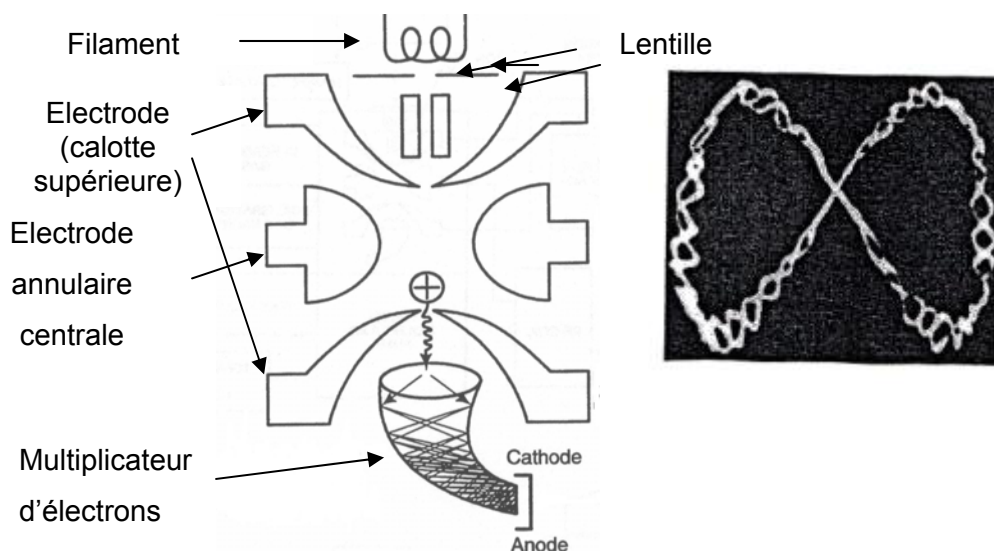


Figure 4.1 Schéma d'une trappe à ions et trajectoire des ions à l'intérieur du piège

Les différents processus qui se produisent dans l'analyseur de masse se décomposent en quatre étapes :

- ✚ Stockage des ions
- ✚ Isolement des ions
- ✚ Collision induisant des dissociations
- ✚ Détection des ions

L'avantage du piège à ions est que l'on peut passer de la détection MS simple à la MS/MS sans changer la configuration du détecteur.

### 3.2 Les paramètres d'optimisation de MS/MS

Lorsque la spectrométrie de masse en tandem est utilisée, le manuel d'utilisation de Varian préconise les ajustements de différents paramètres résumés dans le tableau 4.2.

Tableau 4.2 : Paramètres à ajuster en masse simple et en MS/MS

Paramètres	Masse Simple	MS/MS
Courant de filament ( $\mu\text{A}$ )	12	80
Tension du multiplicateur d'électrons (V)	1 900	2 300
nombre total d'ions présents dans le piège "target"	20 000-30 000	5 000
Temps d'ionisation en pré-scan AGC ou ARC ( $\mu\text{s}$ )	100	1 500
Fenêtre d'isolation autour de la masse choisie (m/z)	/	$\pm 1$
Temps d'isolement de l'ion (ms)	/	5
Temps de collision avec le gaz vecteur (ms)	/	20

La MS/MS se fait dans le temps : la première étape est l'injection de l'ion qui requière un temps de 0.001-1000 ms. Puis l'ion dans une deuxième étape est isolé à l'intérieur de la trappe pour une durée de 5-30 ms. Après l'isolation, la phase d'excitation consiste à ce que l'ion emmagasine de l'énergie. Cette troisième étape dure entre 5 et 30 ms. Finalement, la dernière étape est l'analyse de masse, pendant 10 à 400 ms. Les ions sont éjectés séquentiellement en dehors de la chambre, à travers le trou de la calotte de sortie et vont aux multiplicateurs d'électron (Figure 4.2).



Après avoir fragmenté les molécules par impact électronique et sélectionné l'ion parent, il faut l'isoler dans la trappe avant de le refragmenter par collision induite en ions fils. L'efficacité de l'isolement dépend d'une tension appliquée sur l'électrode circulaire qui stabilise la trajectoire de l'ion. Cette tension est appelée « radiofrequency storage level » notée Rf. Le « Rf » dépend de la masse de l'ion et est calculé directement par le logiciel Toolkit pour chaque ion. Le logiciel utilise un paramètre « q » qui a été déterminé par les équations de mouvements des ions établies par Mathieu (Campbell, 1955). En entrant la masse de l'ion parent dans le logiciel, il nous indiquera en fonction du paramètre q la masse minimale optimale d'isolement de l'ion parent (m/z).

Les ions parents une fois isolés dans la trappe sont accélérés en leur appliquant une tension sur les électrodes. L'ion incident entre en collision inélastique contre un gaz rare (He). Ce phénomène est appelé « Collision-induced » dissociation (CID). Lors de la collision, l'énergie cinétique est convertie en énergie vibrationnelle interne qui, si elle est suffisante va provoquer la destruction des liaisons pour créer les ions fils.

Ce dernier paramètre a dû être optimisé pour chaque pesticide, afin d'obtenir la meilleure sensibilité possible.

La figure 4.2 résume les différentes étapes effectuées par l'appareil, de la sélection de l'ion parent à sa fragmentation en ions fils.

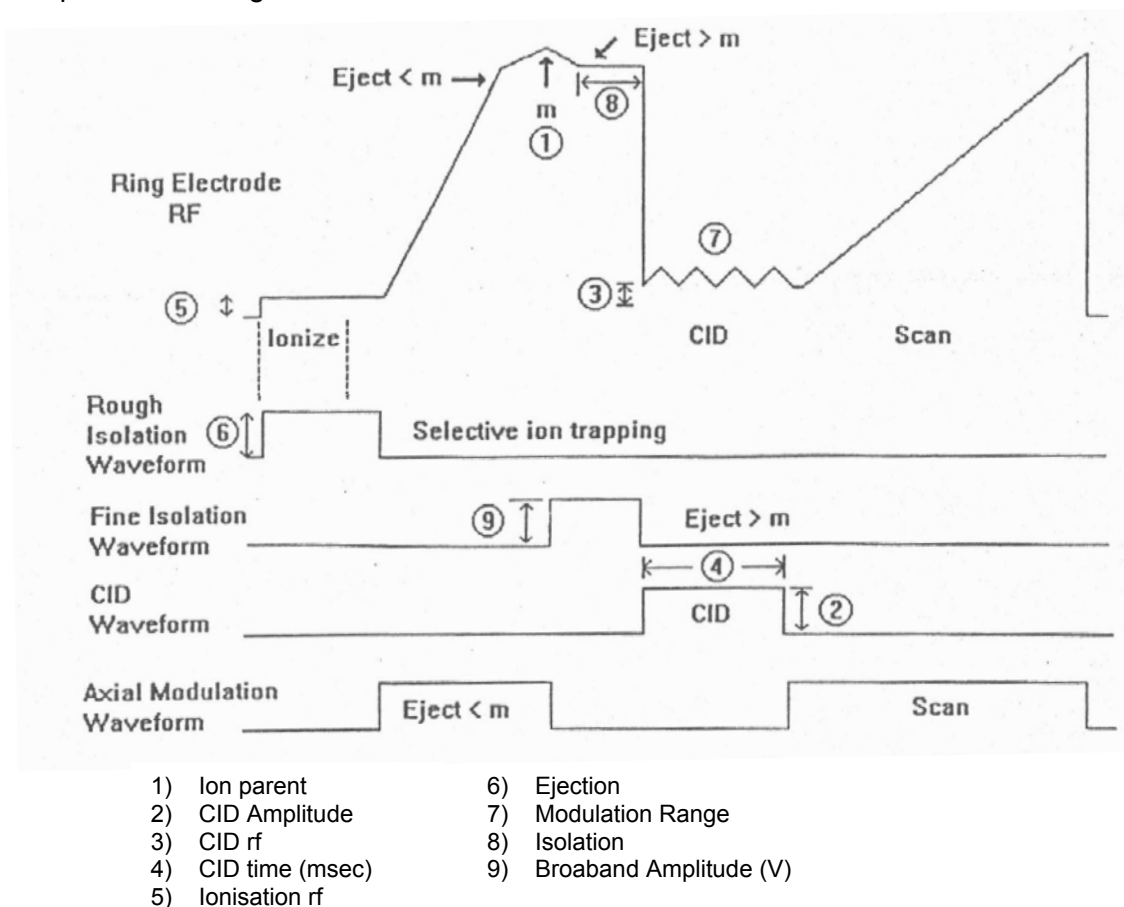


Figure 4.2: Les différentes fonctions effectuées lors de la MS/MS



I) Méthode d'analyse de 20 produits phytosanitaires (groupe I) en phases gazeuse et particulaire par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem

## **1 Les conditions chromatographiques**

Une solution mère comprenant les 20 produits phytosanitaires a été préparée dans de l'hexane à une concentration de 1 g/L. Par la suite, cette solution a été utilisée pour la préparation de toutes les autres solutions étalons. Le naphthalène deutéré, utilisé comme étalon interne, a été ajouté avant les injections à une concentration connue (10 mg/L). Afin de fixer les conditions chromatographiques, une solution des pesticides du groupe I à 1 mg/L est injectée en masse simple. Le comportement des molécules du premier groupe en masse simple est très variable. Les réponses chromatographiques diffèrent d'une molécule à l'autre. Il apparaît que le tébuconazole et le triadimefon ont une réponse plutôt faible par rapport à d'autres composés comme le dichlorvos, la trifluraline, le lindane, l'alachlore et le métolachlore (Annexe 1.1). Cela se confirmera d'ailleurs par la suite, car une limite de quantification plus élevée que pour les autres composés a été observée (Tableau 4.4).

## 1.1 Gradient de température

En chromatographie en phase gazeuse de nombreux facteurs peuvent intervenir sur l'efficacité de la séparation des composés et notamment sur leur vitesse de migration dans la colonne. Ainsi, la polarité, la taille, la masse, la température d'ébullition sont quelque uns des paramètres qui vont intervenir sur l'affinité de la molécule avec la phase stationnaire. Afin de séparer les 20 composés, nous avons fait varier la température de la colonne qui influence l'état d'équilibre du composé entre la phase stationnaire et la phase mobile. Des difficultés sont apparues pour séparer les 20 composés, trois couples de composés étant coélués : le lindane et l'atrazine, le phosmet et l'iprodione et l'azinphos-méthyl et la phosalone, pourtant leurs propriétés physico-chimiques sont différentes notamment la polarité, la masse molaire et la température d'ébullition (Chapitre 1, Tableau 1.2) et donc leurs vitesses de migration auraient également dû être différentes. Cependant, bien que très différentes, des molécules peuvent tout de même être coéluées, en effet tous les paramètres influençant la migration dans la colonne interagissent les uns sur les autres.

Afin de palier à ces difficultés, un programme de température assez long (durée totale 53 minutes) et plutôt complexe (Figure 4.3) a été mis en place. En effet, en introduisant un « plateau » entre 163 et 165°C, il a été possible de séparer le lindane et l'atrazine. Ensuite, une pente très faible a permis une séparation satisfaisante des 4 autres composés. Enfin nous avons choisi de maintenir la température à 250 °C pendant 6 minutes afin de purger la colonne après chaque injection. Il n'est pas possible d'effectuer plus de deux plateaux avec le logiciel Saturn IV, ce qui explique la longueur de programme et également la largeur des pics dont le temps de rétention est élevé.

Les temps de rétention des 20 composés du groupe I sont présentés dans le tableau 4.3

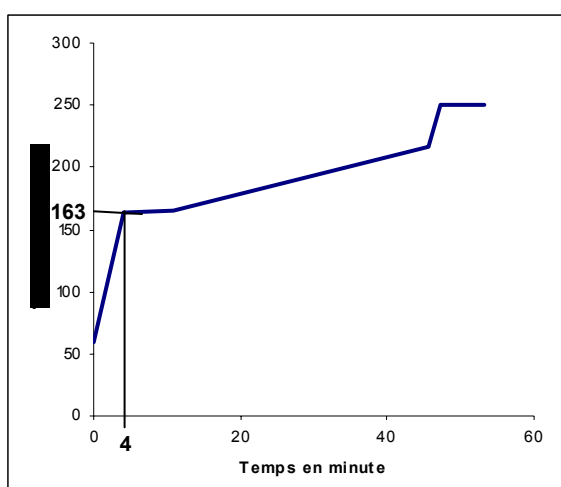


Figure 4.3 : Gradient de température utilisé pour les pesticides du Groupe I :

60 à 163°C à 25,3 °C/minute

163 à 165°C à 0,3°C/minute

165 à 217 à 1,5 °C/minute

217 à 250°C/minute en 20°C/minute

250°C pendant 6 minutes

## 1.2 Choix des ions parents

Avant de mettre en place la MS/MS, il a fallu étudier les fragmentations des différents produits phytosanitaires afin de choisir les ions parents. Deux exemples de spectre de masse ainsi obtenus sont présentés en Annexe 1.1. Pour augmenter la spécificité de la méthode, l'ion parent choisi doit être caractéristique de la molécule, le plus caractéristique étant en général l'ion moléculaire. Or en impact électronique, cet ion a une hauteur  $m/z$  faible. Notre étude nécessite une forte sensibilité et pour cela il faut que l'ion parent ait une forte intensité. Il a donc fallu faire un compromis entre ces différentes considérations et dans la plupart des cas, c'est l'ion majoritaire, le plus abondant qui a été choisi. Cet ion doit également avoir une masse suffisamment élevée. En effet, il faut obtenir un nombre d'ions fils suffisant et de masse supérieure à 45  $m/z$ , car toutes les masses inférieures à 45 sont éjectées afin d'éliminer le plus d'interférences possibles. Pour exemple, les ions parents choisis pour l'alachlore et le métolachlore ont respectivement pour masse 160 et 162, ces ions correspondant aux pics moléculaires (Annexe 1.1). Les spectre de masse des ions fils obtenus sont présentés en Annexe 1.2, ils montrent que nous avons réussi à fragmenter complètement l'ion parent de l'alachlore, alors que pour le métolachlore, le pic de masse 162 apparaît encore mais faiblement.

Les spectres obtenus en masse simple et en MS/MS sont comparés en annexe 1.1 et 1.2 et il apparaît clairement qu'en masse simple le bruit de fond est beaucoup plus important notamment à la fin du spectre. En MS/MS, le bruit de fond est quasi absent du spectre permettant ainsi un gain en sensibilité important notamment pour les composés dont la réponse est la plus faible et qui émergent alors du bruit de fond : triadimefon, diflufénicanil, phosmet, iprodione....

Les ions parents choisis pour l'ensemble des pesticides du groupe I isolés dans la trappe sont présentés dans le tableau 4.3.

## 1.3 Optimisation des paramètres variant avec les molécules

### 1.3.1 Optimisation de la masse minimale piégée

Ce paramètre varie en fonction de la masse de l'ion parent choisi, il a déjà été décrit dans le paragraphe 3.2 et dans une étude précédente au laboratoire (Sauret et al, 2000). Le calculateur du logiciel toolkit détermine cette valeur qui va assurer la stabilité de la trajectoire de l'ion dans la trappe avant son éjection. Ces valeurs sont présentées dans le tableau 4.3 pour chaque composé.

Tableau 4.3 : Temps de rétention, ions parents choisis, et paramètre d'optimisation de la MS/MS pour les composés du groupe I

Composés	Temps de rétention (min)	Ions majoritaires	Ions parent choisis	Ions fils	Masse minimale m/z	Tension de collision (V)
naphtalène	3,4	136; 108	136	54; 84; 108	45	46
dichlorvos	3,73	79; 109; 185	109	79; 109	36	30
mévinphos	4,84	109; 127; 191	127	79; 109	42	37
trifluraline	7,66	264; 306	306	264; 206; 188	102	70
atrazine	8,8	172; 214; 200	200	94; 104	66	55
lindane	9,06	181; 183; 219	183	74; 109; 148	60	60
méthyl parathion	12,28	109; 125; 263	263	106; 136; 153	87	53
alachlore	12,84	160; 188	160	117 ; 130 ; 89	62	55
métolachlore	14,71	162; 238	162	117; 132; 134	53	45
triadimefon	15,18	57; 208	208	99 ; 191	69	58
captane	16,49	79; 107; 149	79	50; 51; 79	35	41
chlorfenvinphos	17,03	267; 323	267	159; 249	88	74
alpha endosulfan	17,98	159; 195; 207; 241	195	125; 159; 195	64	62
beta endosulfan	20,46	159; 195; 207; 241	195	125; 159; 195	64	62
tébuconazole	24,16	125; 250	250	125	83	66
diflufénicanil	25,33	266; 394	266	238; 246	88	81
phosmet	26,23	160	160	77; 133	53	54
iprodione	26,58	187; 314	314	245; 271	104	67
azinphos méthyl	28,71	77; 132; 207	132	51; 77; 104	43	40
phosalone	29,01	182; 366	182	75; 111	60	55
azinphos éthyl	30,83	77; 132; 207	132	51; 77; 104	43	40

### 1.3.2 Optimisation de la tension de collision

Il s'agit de déterminer la tension de collision « idéale » entre les ions parents choisis en masse simple et le gaz vecteur sachant que si cette tension est trop forte le nombre de fragments obtenus est trop grand, si elle est trop faible, l'ion parent n'est pas ou trop peu fragmenté. Il s'agit donc d'observer l'abondance des ions fils en fonction de la tension de collision appliquée. La méthode AMD (Automated Methods Development) du logiciel « Toolkit » permet d'appliquer 10 tensions lors d'un « scan » analytique. Ainsi, dans un premier temps, un balayage a été effectué de 0 à 100 Volt avec un pas de 10 volts. Les spectres de masse obtenus pour chaque dizaine de volts sont étudiés et la dizaine donnant un nombre suffisant d'ions fils est sélectionnée.

Cette étape est répétée pour chaque tension de cette dizaine lors d'une nouvelle analyse, la tension donnant les ions fils les plus caractéristiques et dont l'intensité est la plus forte est choisie (Tableau 4.3). Pour chaque pesticide un graphique représentant l'abondance des ions fils en fonction de la tension appliquée est tracé, quatre exemples sont présentés figure 4.4. On note qu'à basse tension, la collision est pratiquement inefficace puisque l'ion parent est majoritaire et que les ions fils caractéristiques sont peu représentés. Par contre, dès que la tension augmente, les ions fils deviennent plus abondants et l'ion parent est complètement fragmenté.

Les spectres de masse simple et de MS/MS des principaux composés, obtenus avec les paramètres décrit plus haut se trouvent en Annexe 2.

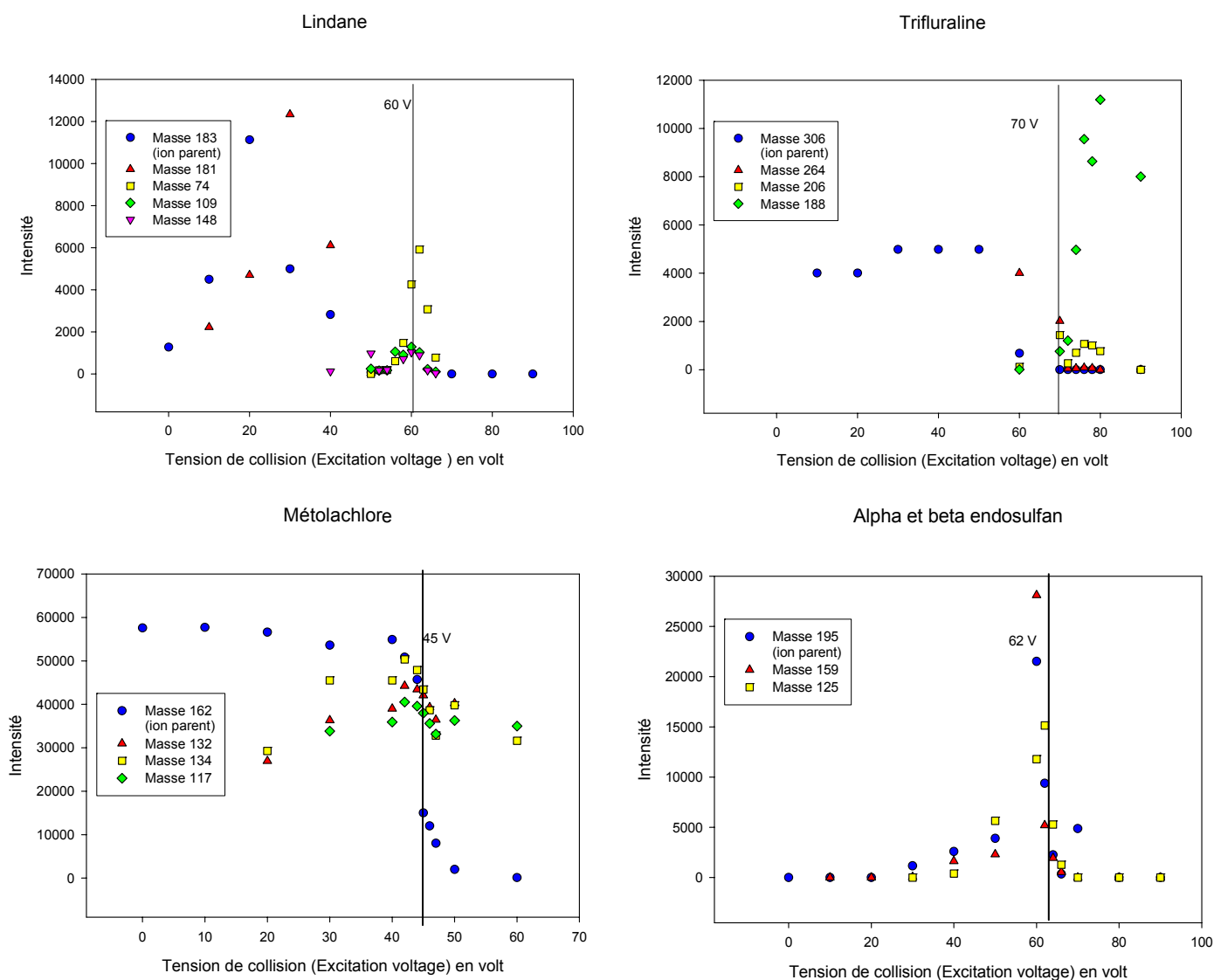


Figure 4.4 : Abondance des ions fils en fonction de la tension appliquée cas du lindane, trifluraline, métochlorure et alpha et beta endosulfan

— : le trait vertical correspond à la tension sélectionnée

## 2 Validation de la méthode

Il s'agit de montrer que la méthode analytique développée est assez sensible et assez reproductible pour analyser des produits phytosanitaires dans des échantillons naturels. Pour cela, les courbes de calibration ont été construites, les limites de détection ont été recherchées et la reproductibilité a été calculée.

### 2.1 Quantification

Afin de pouvoir quantifier les produits phytosanitaires présents dans l'atmosphère, il faut dans un premier temps effectuer une calibration de l'appareil. Celle-ci se fera en utilisant la méthode de l'étalon interne. Cette méthode consiste en l'ajout d'un composé qui n'est pas présent dans l'atmosphère à une concentration fixe ( $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ) dans la gamme étalon et dans les échantillons naturels, afin de corriger les erreurs dues à l'injection manuelle de  $1 \mu\text{L}$  et aux fluctuations de la réponse du détecteur (vieillessement du multiplicateur d'électrons). Le naphthalène deutéré  $d_8$  a été choisi comme étalon interne et, pour une raison de commodité, sera également employé pour la SPME. Pour chaque composé un facteur de réponse  $R_f$  a été déterminé (équation 4.1) qui correspond aux coefficients directeurs des droites d'étalonnage.

$$R_f = \frac{C_c}{A_c} * \frac{A_{EI}}{C_{EI}} \quad [4.1]$$

Dans cette équation,  $C_c$  est la concentration du composé,  $A_c$  l'aire du pic du composé,  $C_{EI}$  la concentration de l'étalon interne et  $A_{EI}$  l'aire du pic d'étalon interne.

Les droites d'étalonnage ont été déterminées à partir de solutions étalons variant de 10 à  $1\,000 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Pour améliorer la spécificité de la détection, seuls les ions fils les plus abondants et les plus caractéristiques sont utilisés pour la quantification (Sauret et al, 2000; Gonçalves et al, 2004).

Les équations de ces droites sont répertoriées dans le tableau 4.4. Elles seront utilisées pour la quantification des produits présents dans les échantillons naturels. Le domaine de linéarité des courbes varie selon les composés. Une saturation pour des composés ayant une très bonne réponse est observée pour les concentrations fortes (supérieure à  $500 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) c'est le cas pour le dichlorvos et le diflufénicanil. Certains composés, dont la réponse chromatographique est mauvaise (tébuconazole et triadimefon), n'apparaissent plus dans la limite basse de la gamme d'étalonnage. Les coefficients de corrélation obtenus sont satisfaisants et varient de 0,985 pour le chlorfenvinphos à 0,998 pour le méthyl-parathion, le triadimefon et le diflufénicanil. Les coefficients de variation ont été déterminés en injectant à trois reprises la même solution ( $1 \text{ mg.L}^{-1}$ ), ils correspondent à l'écart type entre les aires obtenues lors des 3 analyses, divisé par la moyenne, multiplié par 100.



Ces coefficients varient selon les composés de 7 à 53% et sont en moyenne de 26 % (tableau 4.4). Les erreurs les plus grandes, dont l'écart par rapport à la moyenne est d'environ 24 %, sont observées pour les composés dont les temps de rétention sont les plus longs et dont les pics sont larges et plus difficiles à intégrer.

Les limites de quantification des produits phytosanitaires sont déterminées en diluant les solutions étalons jusqu'à ce que le pic obtenu ait un signal-sur-bruit (S/N) proche de 3, car lorsque le pic a un S/N inférieur à 3, on considère que le pic est « noyé » dans le bruit.

Les limites de quantification dans les échantillons naturels ont été calculées en estimant que le volume moyen d'air pompé est de 400 m<sup>3</sup> et que le volume d'extrait après l'évaporation est de 1 mL. Les limites de quantification ainsi obtenues sont données dans la dernière colonne du tableau 4.4.

Le lindane, l'alachlore et le métolachlore ont une très bonne réponse du détecteur, ce qui permet de quantifier ces produits jusqu'à des teneurs aussi basses que 2,5 pg.m<sup>-3</sup>. Par contre, le triadimefon, le tébuconazole ainsi que les composés phosphorés ont une limite de quantification beaucoup plus élevée ayant pour conséquence un manque de sensibilité de la méthode pour ces composés.

Tableau 4.4: Equations des droites de calibration, coefficients de variation et limites de quantification des composés du groupe I

Composés	Equations	Coefficient de corrélation	Coefficient de variation (%)	Limite de quantification en µg.L <sup>-1</sup>	Limite de quantification dans l'extrait injecté en pg.m <sup>-3</sup>
dichlorvos	y=8,8579x+ 0,013	0,991	16,2	10	25
mévinphos	y=11,202x-0,1703	0,995	24,7	5	12,5
trifluraline	y=17,325x-0,2353	0,996	17,2	5	12,5
atrazine	y=5,044x-0,2779	0,994	21,6	5	12,5
lindane	y=17,661x+0,0018	0,994	7,2	1	2,5
méthyl parathion	y=2,1114x-0,0812	0,998	29,0	50	125
alachlore	y=16,816x-0,2779	0,997	16,2	1	2,5
métolachlore	y=35,204x-0,7065	0,993	19,5	1	2,5
triadimefon	y=0,78x-0,049	0,998	33,2	250	625
captane	y=7,4006x-0,2623	0,992	21,7	50	125
chlorfenvinphos	y=0,3154x-0,0009	0,985	10,2	20	50
alpha endosulfan	y=4,292x-0,0033	0,997	17,8	5	12,5
beta endosulfan	y=4,079x-0,0393	0,995	18,5	5	12,5
tébuconazole	y=1,077x-0,049	0,994	23,7	100	250
diflufénicanil	y=16,796x+0,013	0,998	51,2	20	50
phosmet	y=3,7823x-0,0812	0,992	32,8	50	125
iprodione	y=2,952x-0,0657	0,994	42,0	50	125
azinphos méthyl	y=1,3202x-0,0792	0,994	29,3	50	125
phosalone	y=7,3847x-0,1713	0,993	52,8	50	125
Azinphos éthyl	y=3,7945x-0,0193	0,994	50,7	50	125



II) Etude des composés nécessitant une dérivatisation avant l'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem

## 1 Développement de la méthode d'analyse

Dans cette deuxième partie est développée une méthode d'analyse pour 7 pesticides en phases particulière et gazeuse. Cette méthodologie implique une étape de dérivatisation des composés avant l'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem. La dérivatisation modifie la structure des produits, les rendant plus stables thermiquement et permettant ainsi leur analyse par CPG/MS/MS

### 1.1 Les phénylurées (PUHs), les aryloxyacides et le bromoxynil

Ces trois familles de composés sont dissemblables chimiquement :

- ✚ les PUHs ont une fonction amine (-NH-)
- ✚ les aryloxyacides comportent un groupe carboxyle (-CO-OH)
- ✚ le bromoxynil a une fonction alcool (-OH)

Différentes études pour l'analyse des PUHs et des aryloxyacides à l'état de trace ont été menées, mais l'analyse commune de ces deux familles de composés n'avait pas encore été mise au point. Dans cette étude, une méthode de dérivatisation commune aux trois types de composés a été recherchée.

La chromatographie en phase liquide avec une détection UV est la méthode la plus couramment utilisée pour la séparation et la détection des PUHs (Liska and Slobodnik, 1996 ; Simon et al, 1998). En effet, la CPG est moins choisie du fait de la sensibilité des PUHs à la chaleur. La température de décomposition du diuron est de 180 à 190°C et l'isoproturon se décompose vers 200°C (tableau 1.2). Ils sont alors décomposés dans l'injecteur en produits de dégradation du type isocyanates (Figure 4.5) (Gennaro et al, 2001).

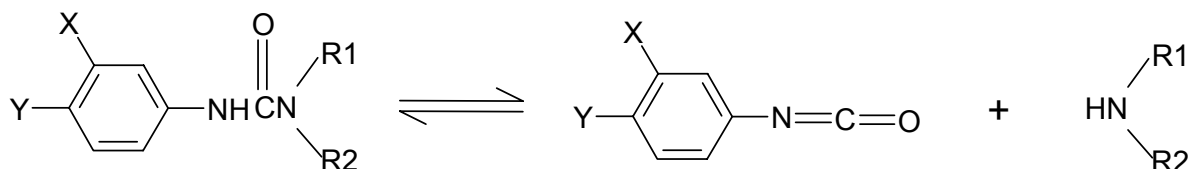


Figure 4.5 : Réaction de décomposition des PUHs avec la température de l'injecteur

Ces produits sont détectables en CPG/MS mais la quantification devient compliquée du fait du nombre important de produits de dégradation (Pena et al, 2002). Les PUHs étant peu volatils, il n'est pas possible de procéder en baissant la température de l'injecteur, ce qui éviterait la dégradation. Par contre, il est possible de stabiliser la molécule en remplaçant l'hydrogène labile de l'amide par une méthode de dérivation (Liska and Slobodnik, 1996). Les aryloxyacides et le bromoxynil sont très polaires et peu volatils et malgré une température élevée de l'injecteur, ils ne passent pas en phase vapeur. Il est également nécessaire pour ces composés de passer par une étape de dérivation avant analyse par CPG/MS. Une étude a comparé les différentes méthodes d'analyse possibles pour les aryloxyacides : chromatographie liquide (CL), HPLC, électrophorèse capillaire (CZE) et CPG (Cserhati and Forgacs, 1998). La CPG est la méthode la plus performante pour la séparation de ces composés, elle donne également la meilleure résolution.

L'HPLC couplée à la spectrométrie de masse a également donné de bons résultats mais, pour améliorer les limites de détection, une étape de dérivation doit être ajoutée. L'électrophorèse capillaire s'est montrée efficace et rapide pour la séparation mais la sensibilité reste trop faible pour l'analyse de traces de pesticides (Cserhati and Forgacs, 1998).

Dans le cadre de notre étude, nous avons choisi la CPG/MS/MS précédée d'une étape de dérivation, car par rapport aux autres techniques, la CPG/MS a l'avantage de mieux séparer les composés sur la colonne capillaire, d'améliorer la reproductibilité et la sensibilité, et surtout d'apporter plus d'information pour l'identification des composés grâce à la MS.

## 1.2 Choix du type de dérivation

La dérivation est une technique qui permet l'analyse de composés qui ne peuvent pas être directement analysés en CPG (température d'ébullition ou stabilité à la température inadaptée, sélectivité ou seuil de détection faible....). Par réaction chimique sur le produit à analyser, un sous-produit est synthétisé dont les propriétés facilitent son analyse par chromatographie. Les principaux effets recherchés sont :

- ✚ Une diminution de la température d'ébullition par élimination de groupes polaires (OH, NH, SH) (cas des aryloxyacides)
- ✚ Une augmentation de la stabilité : certains composés volatils qui subissent une dégradation partielle sont stabilisés par dérivation (cas des PUHs)
- ✚ Une augmentation de la température d'ébullition afin d'analyser les composés à très bas point d'ébullition
- ✚ Une réduction des phénomènes d'adsorption de certaines molécules sur les parois de la colonne
- ✚ Une augmentation du seuil de détection, de la sélectivité et une amélioration de la séparation

Différentes méthodes de dérivation ont été développées : estérification, silylation, alkylation (Bertrand et al, 1987 ; Vassilakis et al, 1998).

La silylation est sans doute la méthode de dérivation la plus couramment utilisée. Il est très facile d'obtenir des sous-produits stables via cette technique. En silylation, un hydrogène actif (-OH, -SH, -NH) est remplacé par un groupe alkylsilyl tel le trimethylsilyl (TMS) (Bertrand et al, 1987). Cependant, la sensibilité atteinte pour les dérivés silylés n'est pas suffisante pour l'analyse de traces (Catalina et al, 2000), c'est pourquoi cette méthode n'a pas été choisie.

L'acylation est une autre technique qui consiste à remplacer un hydrogène actif par un groupe ester, thioesters et amides par l'action d'un acide carboxylique. Cette méthode est plus souvent employée avec des composés multifonctionnels (acides aminés...).

Il est également possible de dériver par alkylation : un hydrogène actif est remplacé par un groupe aliphatique ou aromatique. Le remplacement de l'hydrogène par un groupe alkyl est important à cause de la baisse de polarité du dérivé par rapport au composé parent. Ce type de dérivation est employé afin de modifier les composés acides contenant des hydrogènes acides comme le sont les aryloxyacides. Les dérivés obtenus par alkylation ont l'avantage d'être plus stables que les dérivés-TMS. Il est donc possible de les conserver sur de longues périodes car le nombre de sites actifs a été réduit.

Il est possible d'alkyler par un acide fort (HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ou par un acide de Lewis tel BF<sub>3</sub>, cette dérivation par estérification impliquant une substitution nucléophile. L'alkylation par le pentafluorobenzyl bromide ou par le diazométhane implique une substitution nucléophile avec un mécanisme bimoléculaire mais sans formation de carbocation. C'est ce dernier type de dérivation qui a été choisi, il a été utilisé pour la dérivation des aryloxyacides dans de nombreuses études (Chau and Terry, 1976 ; Cotterill, 1992 ; Vassilakis et al, 1998, Cserhati and Forgacs, 1998, Poulard et al, 2000). La dérivation par le diazométhane a été exclu malgré son efficacité (Ollers et al, 2000), le diazométhane étant un produit cancérigène et explosif dont la manipulation est dangereuse.

### 1.3 Principe de la dérivation par le pentafluorobenzyl bromide

La pentafluorobenzylation est très courante car elle permet de modifier la structure chimique des molécules afin de les rendre plus volatiles ou plus stables, le remplacement d'un hydrogène par le groupe pentafluorobenzyl diminuant la polarité de la molécule.

Le pentafluorobenzyl bromide (PFBBr) est un agent de dérivation actif sur différents groupements fonctionnels que l'on peut rencontrer sur les pesticides comme :

- ✚ les phénylurées (fonction –NH– en α d'un groupement carbonyle) : **Diuron, Isoproturon, Chlorotoluron**
- ✚ les benzonitriles (fonction –OH sur un noyau aromatique) : **Bromoxynil**
- ✚ les aryloxyacides (fonction –COOH) : **MCPP, 2,4 D, 2,4 MCPA**

Il apparaît que la pentafluorobenzylation est un bon compromis pour la dérivation de nos trois types de composés. Le mécanisme de la réaction du PFBBr sur une molécule comportant un hydrogène acide est une substitution nucléophile bimoléculaire S<sub>N</sub>2 (Boucharat et al, 1998) (Figure 4.6).

Il a été montré que le meilleur solvant pour effectuer la réaction est un solvant aprotique et polaire (Chau et al, 1976), c'est pourquoi l'acétone est utilisée. La réaction peut être effectuée en présence d'un catalyseur tel qu'une base organique : la triéthylamine TEA (Cotterill, 1992), qui joue le rôle d'accepteur.

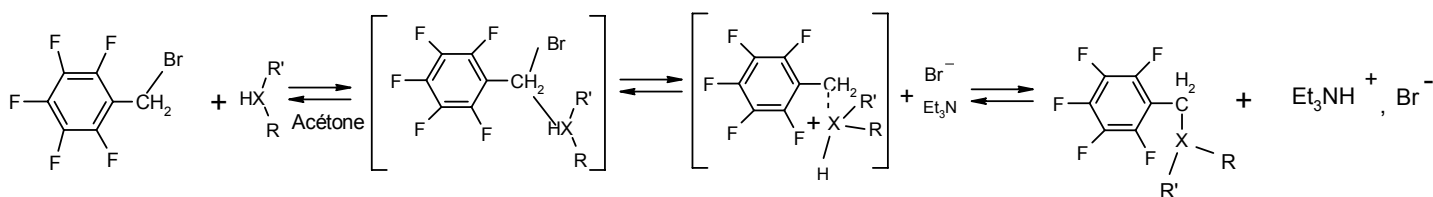


Figure 4.6: Mécanisme réactionnel de la pentafluorobenzylation

## 2 Mise au point de la méthode

### 2.1 Préparation des solutions

Une solution mère (à 100 mg.L<sup>-1</sup>) est préparée dans du méthanol avec les 7 produits phytosanitaires à dérivatiser. Le fénuron est utilisé comme étalon interne de dérivatisation. En effet, cette molécule n'est pas utilisée comme produit phytosanitaire et possède une fonction dérivatisable. Il est ajouté dans les solutions étalons et les échantillons avant la dérivatisation à une concentration de 1 mg.L<sup>-1</sup>. Le tecnazen est pris comme étalon interne de quantification afin de corriger les erreurs dues à l'injection manuelle de 1 µL et les fluctuations de la réponse du détecteur. Il est ajouté après la dérivatisation et avant l'analyse à une concentration de 10 mg.L<sup>-1</sup>. La triéthylamine est préparée à 0,01 mol.L<sup>-1</sup> dans de l'acétone. Afin d'établir une gamme d'étalonnage de 0,5 à 10 mg.L<sup>-1</sup>, les dilutions sont réalisées dans du méthanol.

### 2.2 Protocole de la dérivatisation

Dans un premier temps, la réaction de pentafluorobenzoylation a été réalisée dans les conditions décrites ci-dessous pour chaque molécule, de manière à identifier la forme dérivatisée (ou les formes si plusieurs fonctions sont susceptibles de réagir).

- ✚ 100 µL d'une solution d'un composé à 100 mg.L<sup>-1</sup> sont déposés dans un vial de 2 ml, évaporé à sec sous flux d'azote.
- ✚ Repris par 100 µL de triéthylamine (TEA) à 0,01 mol.L<sup>-1</sup> dans l'acétone
- ✚ 100 µL PFBBr pur sont ajoutés
- ✚ Le mélange obtenu est passé 20 secondes aux ultrasons et placé dans un bloc chauffant thermostaté
- ✚ La réaction est effectuée à 70°C pendant 40 minutes
- ✚ Après réaction, les vials sont refroidis à température ambiante puis repris avec 0,8 mL d'une solution d'hexane contenant l'étalon interne d'injection : le tecnazen.

## 2.3 Gradient de température

Afin de déterminer le gradient de température, la solution mélange à 100 mg.L<sup>-1</sup> a été dérivatisée. La concentration réelle après la réaction est de 10 mg.L<sup>-1</sup>. Les premiers composés ont été séparés sans difficultés mais il a fallu ralentir le gradient de température et inclure un plateau de 5 minutes à 192°C pour séparer le bromoxynil et le 2,4 D. Le programme de température retenu est décrit figure 4.7, il a une durée totale de 33 minutes. Les temps de rétention ainsi obtenus sont répertoriés dans le tableau 4.5.

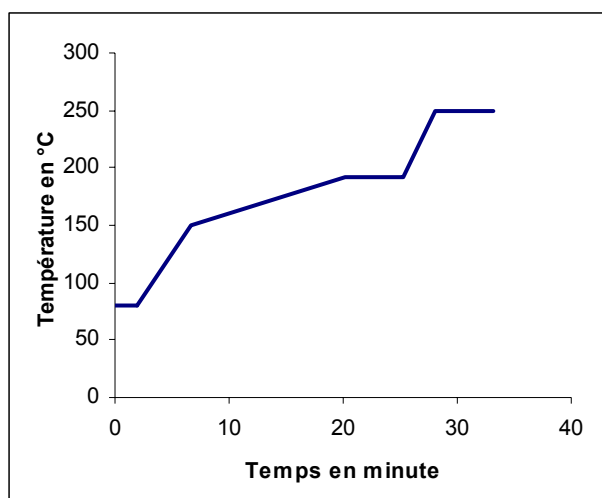


Figure 4.7 : Gradient de température utilisé pour les pesticides du Groupe II :

80 °C pendant 2 minutes  
 80 à 150°C à 15°C/minute  
 150 à 192 à 3,1 °C/minute  
 192 °C pendant 5 minutes  
 192 à 250°C/minute à 20°C/minute  
 250°C pendant 5 minutes

Tableau 4.5 : Conditions d'optimisation de la spectrométrie de masse en tandem.

Composés	Temps de rétention (min)	Ions majoritaires	Ion parent	Ions fils	Masse minimale m/z	Tension de collision (V)
diuron	5,98	124;187;189;232	187	124;97;73	62	61
Tecnazen (EI)	9,46	203;215;261;179	261	201;203	87	60
Fénuron (EI)	9,93	72;164	164	106;118;163	54	48
Isoproturon	15,58	146;72;206;191	146	128;118;101	48	44
Chlorotoluron	16,76	72;132;212;167	212	180;166;160	70	56
MCPPP	17,94	394;169;181;141	394	169;141	131	79
2,4 MCPA	19,41	380;181;141;125	380	321;171;141	126	80
2,4 D	21,48	181;400;111	181	161;141;111	60	63
Bromoxynil	21,78	181;182;457	181	161;141;111	60	63



## 2.4 Optimisation de la spectrométrie de masse en tandem

L'augmentation importante de bruit de fond constitue un inconvénient majeur de la dérivation. Le chromatogramme de masse simple est caractérisé par l'apparition de nombreux pics parasites qui proviennent du dérivatisant. La spectrométrie de masse en tandem permet d'obtenir des chromatogrammes acceptables et évite une étape supplémentaire de purification.

Dans un premier temps, les spectres de masse simple des 7 molécules sont étudiés séparément. Ils comprennent comme supposé la masse du groupe pentafluorobenzyl ajoutée à la masse moléculaire (Annexe 2), confirmant que les produits ont bien été dérivatisés. Ces pics de masse ont des rapports importants pour les aryloxyacides mais faibles pour les PUHs. Cette forme dérivatisée est donc plus instable pour les PUHs.

Une première étape de l'optimisation de la MS/MS consiste à sélectionner un ion stable particulier issu de la source d'ions (ion parent) (Tableau 4.7). Pour la majorité des composés, il a été facile de choisir un ion parent caractéristique de la molécule. Les spectres de masse simple du bromoxynil et du 2,4 D présentent un ion 181 largement majoritaire à environ 90%. Cet ion n'est pas spécifique à la molécule car il provient du groupement ajouté de pentafluorobenzyl bromide [ $C_6F_5CH_2$ ] (Black and Muir, 2003). Mais l'utilisation d'un autre ion comme ion parent n'est pas possible car la sensibilité de la méthode en serait trop affectée. L'identification de ces composés dans les échantillons naturels sera moins spécifique. Afin de choisir la tension de collision optimale pour la fragmentation des ions parents, les abondances relatives des ions précurseurs en fonction de la tension de collision appliquée ont été tracées (Figure 4.8).

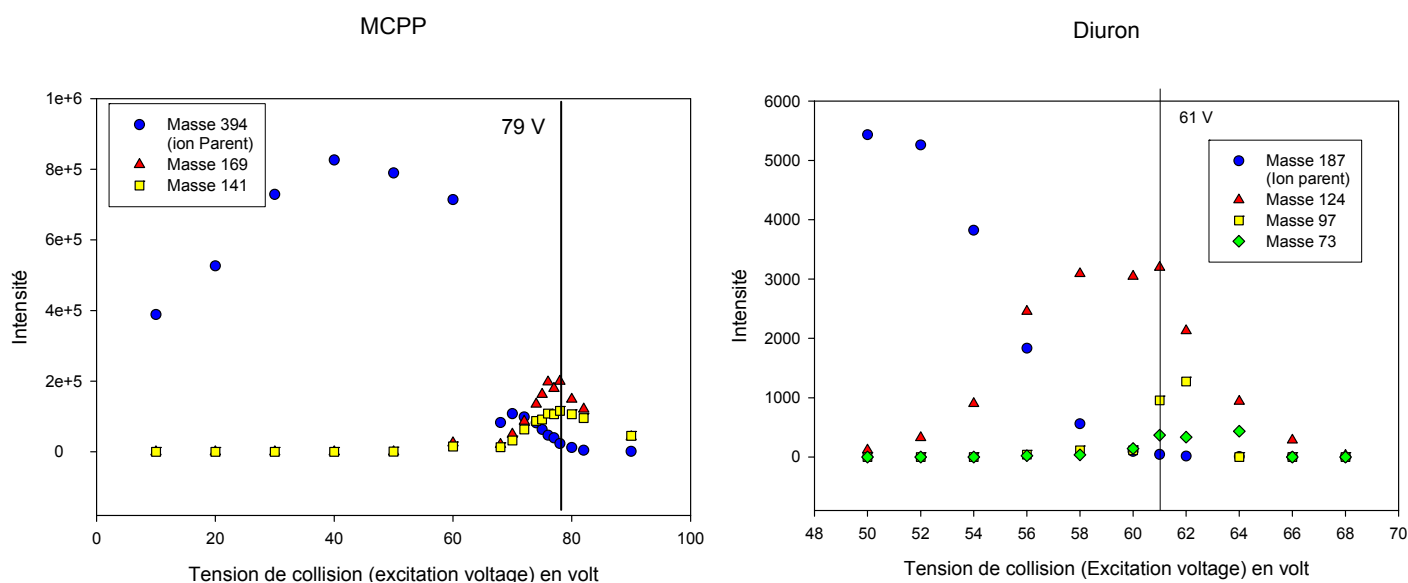


Figure 4.8 : Abondances des ions fils en fonction de la tension appliquée cas du MCPP et du diuron (le trait vertical correspond à la tension sélectionnée)

## 2.5 Optimisation de la dérivation

En comparaison aux autres méthodes de dérivation, la pentafluorobenzoylation est une réaction lente. Différents paramètres présentés dans une autre étude (Poulard et al, 2000) ont été testés ici : les effets de la triéthylamine, la température, la durée de la réaction et la quantité de PFBBr.

### Triéthylamine (TEA)

Les rendements de dérivation ont été améliorés lorsqu'on a ajouté la triéthylamine. Elle permet en effet de neutraliser les protons libérés (Figure 4.6), qui réagissent sur la forme dérivatisée et de ce fait de favoriser la réaction (Cotterill, 1992). Elle est diluée dans l'acétone à 0,01 mol.L<sup>-1</sup>. Le nombre de mole de TEA est ajouté de façon à ce qu'il soit supérieur au nombre de moles totales de pesticides dans la solution.

### Influence de la quantité de PFBBr

La quantité de PFBBr doit être légèrement supérieure au nombre de moles totales de pesticides dans la solution la plus concentrée afin que toutes les molécules contenues soient dérivatisées. Le nombre de moles de PFBBr contenues dans 10 µL est à peu près équivalent au nombre de moles dans la solution la plus concentrée. En effet, pas de réelles différences ou améliorations n'ont été remarquées lorsque 10, 50 ou 100 µL de dérivatisant ont été ajoutés. Une quantité de PFBBr de 100 µL a tout de même été choisie afin d'être assuré de dérivatiser tous les composés présents dans les échantillons naturels.

### Influence de la température et du temps de la réaction

Les mêmes tendances ont été observées pour les 7 composés. La durée optimale de la réaction est de 45 minutes et la température optimale de 60°C. Lorsqu'on tient compte des coefficients de variation déterminés dans le paragraphe suivant, il apparaît que la température et le temps de réaction ont une influence mineure sur la réaction.

## 2.6 Calibration

Les droites d'étalonnage ont été déterminées à partir de solutions étalons variant de 0,5 à 10 mg.L<sup>-1</sup>. Pour améliorer la spécificité de la détection, seuls les ions fils les plus abondants et les plus caractéristiques sont utilisés (Sauret et al, 2000; Gonçalves et al, 2004). L'étalon interne de quantification utilisé pour tracer les droites d'étalonnage est le tecnazen à une concentration de 10 mg.L<sup>-1</sup>.

Les équations de ces droites sont répertoriées dans le tableau 4.6. Les coefficients de régression sont obtenus à partir de 5 concentrations croissantes (1 ; 2 ; 4 ; 5 et 10 mg.L<sup>-1</sup> ou 0,5 ; 1 ; 2 ; 2,5 et 5 mg.L<sup>-1</sup>).

En dérivant à plusieurs reprises une solution à la même concentration, le coefficient de variation de la dérivation et de la méthode d'analyse est déterminé. Ces coefficients apparaissent très variables selon les composés, de 4,6% à 28,5%. La dérivation est bien reproductible surtout pour les aryloxyacides.

La méthode de dérivation mise au point pour l'analyse des composés acides (MCP, 2,4 MCPA, 2,4D), du bromoxynil et du diuron permet la détection de ces composés jusqu'à 50 pg.m<sup>-3</sup>. Les signaux obtenus pour l'isoproturon et le chlorotoluron, à concentrations égales, sont inférieurs aux autres molécules. La réponse du détecteur est moins bonne, d'où les limites de détection plus élevées (Tableau 4.6). Cette méthode de post dérivation-CPG/MS/MS donne de bons résultats pour la majorité des produits. Elle est efficace, assez simple à mettre en place, très reproductible et suffisamment sensible pour l'analyse de ces composés à l'état de traces.

Tableau 4.6 : Equations des droites de calibration, coefficients de variation et limites de quantification des composés du groupe II

Composés	Equations	Coefficient de corrélation	Coefficient de variation (%)	Limite de quantification en µg.L <sup>-1</sup>	Limite de quantification dans l'extrait injecté en pg.m <sup>-3</sup>
Diuron	$y = 1,010x - 0,0067$	0,994	16,47	20	50
Isoproturon	$y = 0,5058x - 0,0401$	0,995	19,97	250	625
Chlorotoluron	$y = 0,01x - 0,0002$	0,997	28,5	500	1250
MCP	$y = 2,3871x - 0,1412$	0,994	5,81	100	250
2,4 MCPA	$y = 2,4621x - 0,1228$	0,998	5,65	100	250
2,4 D	$y = 6,4833x - 0,4514$	0,991	4,58	50	125
Bromoxynil	$y = 7,7651x - 0,5208$	0,992	10,67	50	125



### III) Analyse des produits phytosanitaires du groupe I présents dans les précipitations par micro-extraction sur phase solide/CPG-MS-MS

La présence des pesticides dans l'atmosphère provoque la contamination des pluies. Différents facteurs, décrits dans le chapitre 2, influencent la concentration des pesticides dans les eaux de pluie.

Les études concernant l'analyse de traces de pesticides dans les eaux de pluie nécessitent le développement de méthodes très sensibles afin de détecter ces analytes présents à de faibles concentrations. La micro-extraction sur phase solide (SPME) est une méthode couramment utilisée pour l'isolation ou la préconcentration d'analytes de différentes matrices : c'est une première étape de l'analyse. Le principe repose sur la distribution de l'analyte entre la phase « solide » de la fibre et la phase de la matrice. L'utilisation de la SPME pour l'analyse de composés chimiques dans l'eau est très courante. Elle présente plusieurs avantages par rapport aux autres méthodes d'extraction :

- ✚ elle est rapide, économique et sélective.
- ✚ elle limite la consommation de solvant et la quantité de rejets à traiter.

La SPME nécessite l'optimisation de nombreux paramètres : les résultats obtenus pour différentes fibres ont été comparés, le temps et la température d'extraction ont été optimisés, les effets de la force ionique ont été observés....

## 1 Bibliographie : extraction des produits phytosanitaires présents dans les précipitations

Avant l'analyse des produits phytosanitaires contenus dans les eaux de pluie par CPG-MS/MS, il est nécessaire de passer par une étape d'extraction pouvant s'avérer longue et coûteuse. Pour séparer les pesticides de leur matrice aqueuse, il existe différentes méthodes : l'extraction liquide-liquide (LLE), l'extraction sur phase solide (SPE) ou encore l'extraction sur fluide super-critique (SFE). Ces méthodes présentent divers inconvénients comme des coûts élevés et des durées de préparation excessives.

La SPE est la méthode d'extraction la plus courante pour les pesticides dans les eaux de pluie (Huskes and Levsen 1997, Majewski et al, 2000, De Rossi et al, 2003, Gryniewicz et al, 2003). Avec cette méthode, les eaux de pluie sont passées sur différents types de cartouches, les pesticides s'y adsorbent puis sont élués par un ou plusieurs solvants. Lorsque les propriétés physico-chimiques des pesticides sont différentes, l'éluion se fait par étape et l'échantillon est fractionné. Le plus souvent, il est nécessaire de réduire l'échantillon obtenu par évaporation. Le développement d'une telle méthode implique le calcul de rendements (extraction et évaporation). Quaghebeur et al. (2004) ont estimé des rendements de 30% pour le DIA et de 80% pour certains PUHs. Les diverses étapes de cette méthode augmentent le degré d'incertitude.

La SPME est une alternative à la SPE car elle ne nécessite aucun solvant et peut être employée afin de concentrer des composés volatils et non volatils à partir d'un échantillon liquide, solide ou gazeux. C'est une miniaturisation de l'extraction sur phase solide qui a été développée par Arthur et Pawliszyn en 1990. Cette technique offre des avantages certains :

- ✚ Rapidité (temps de préparation réduits de 70%)
- ✚ Réduction de l'utilisation de solvants et donc des rejets
- ✚ Economique et réutilisable : une centaine d'extractions peuvent être réalisées en moyenne avec une même fibre
- ✚ Sélective, elle permet l'analyse sélective de composés présents dans une matrice
- ✚ Ne nécessite qu'une faible quantité d'échantillon

La SPME a montré une grande efficacité pour l'extraction des pesticides de l'eau dans de nombreuses études.

## 2 Principe de la SPME

### 2.1 Appareillage

Une unité de SPME est constituée d'une fibre de silice fondue, enrobée d'un matériau polymère mélangé parfois avec un adsorbant solide. La fibre est fixée sur un piston en acier protégé par une aiguille (Figure 4.9).

La première étape de l'extraction consiste en un équilibre de partage entre la phase solide (la fibre) et la phase liquide. Les solutés présents vont être plus au moins adsorbés suivant leur affinité avec la fibre. Elle est constituée d'un polymère (longueur 1 cm, épaisseur de 7 à 100  $\mu\text{m}$ ) enrobant une fibre de silice. L'ensemble est protégé par une aiguille creuse amovible. Cette aiguille sert à percer le septum du flacon contenant l'échantillon à analyser. La fibre est alors déployée hors de l'aiguille et plongée, soit directement dans l'échantillon, soit au-dessus (espace de tête), pendant un certain temps. Dans notre étude, la volatilité des composés est très différente et insuffisante pour extraire certains produits phytosanitaires en espace de tête ou « headspace » (Aguilar et al, 1998). L'échantillon est placé dans un bloc chauffant thermostaté dont la température est fixée car elle peut influencer l'extraction. Une fois les produits extraits, la fibre est immédiatement déployée dans l'injecteur du CPG.

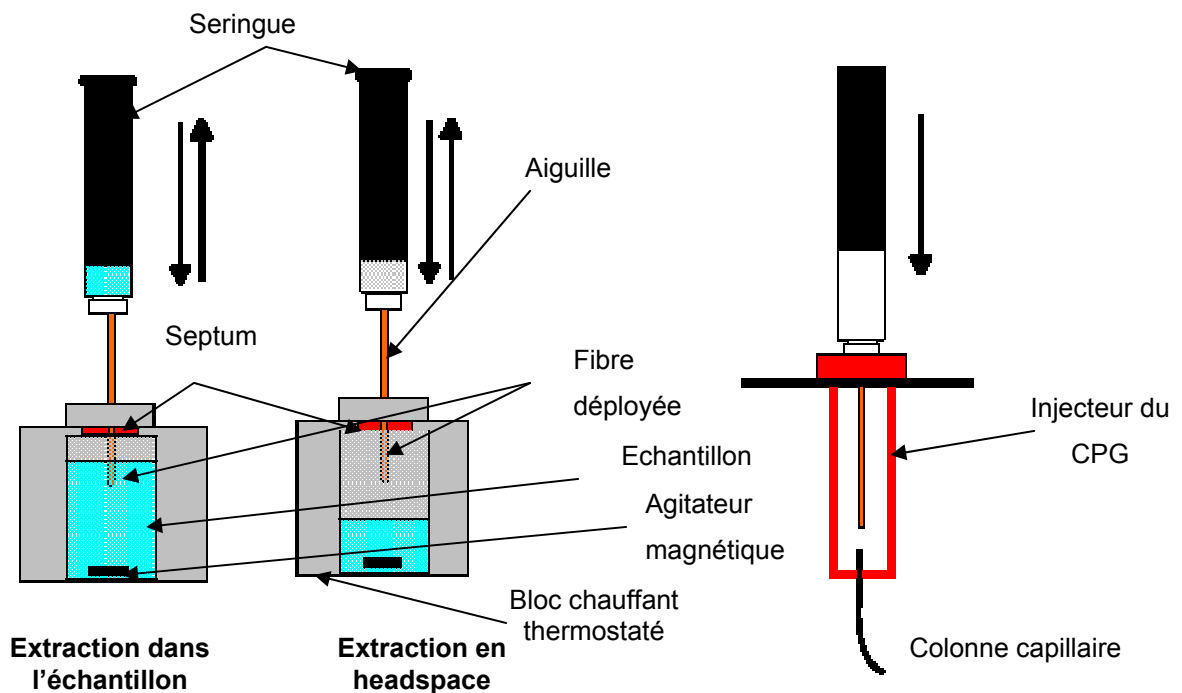


Figure 4.9 : Schéma de principe de la Micro-extraction sur phase solide

## 2.2 Principes théoriques de l'extraction

Au contraire de la SPE, la SPME n'adsorbe pas tous les composés présents dans l'échantillon. A la place, un équilibre tend à s'établir et à ce moment, il existe une relation linéaire entre le nombre de moles d'analytes adsorbés par la fibre et leurs concentrations dans la phase aqueuse (Lord and Pawliszyn, 2000 ; Sampedro et al, 2000). Ceci permet, après calibration, de déterminer quantitativement les produits phytosanitaires dans l'eau.

La répartition entre la phase aqueuse et la phase solide peut être décrite par un coefficient de partage ( $K_{fs}$ ) entre la phase solide (fibre) et la phase liquide (solution) selon l'équation 4.2 (Arthur and Pawliszyn, 1992).

$$K_{fs} = \frac{C_f}{C_s} = \frac{(n/V_f)}{C_0 - (n/V_s)} \quad [4.2]$$

Dans cette équation,  $C_f$  représente la concentration d'analyte dans la fibre (phase solide),  $C_s$  la concentration d'analyte dans l'échantillon,  $n$  le nombre de moles adsorbées par la phase stationnaire,  $V_f$  le volume de la phase stationnaire,  $V_s$  le volume de l'échantillon et  $C_0$  la concentration initiale d'analyte dans l'échantillon.

Eisert and Levsen (1995) en déduisent l'expression de  $n$  :

$$n = \frac{K_{fs} V_f V_s C_0}{K_{fs} V_f + V_s} \quad [4.3]$$

D'après l'équation 4.3, la quantité d'analyte adsorbée par la fibre est proportionnelle à la concentration en phase aqueuse. Louch et al. (1992) ont montré que lorsque  $V_s$  est très supérieur à  $K_{fs} V_f$ , la quantité d'analyte extraite par la fibre est donnée par :

$$n = K_{fs} V_f C_0 \quad [4.4]$$

Dans ces conditions, le volume d'échantillon n'influence en rien la quantité d'analyte extraite. Il est alors possible de considérer une relation entre la concentration de départ, la quantité d'analyte adsorbée et la réponse du détecteur.

La deuxième étape de l'extraction est la désorption thermique des composés de la fibre. Celle-ci est insérée directement dans l'injecteur de la chromatographie en phase gazeuse (de 200 à 320°C et de 1 min à 5 min), les composés y sont désorbés thermiquement et entraînés vers la colonne.



## 2.3 Les paramètres d'optimisation de la SPME

Dans le but d'obtenir une extraction optimale des pesticides présents à de faibles concentrations dans les eaux de pluie, il est nécessaire de:

- ✚ Choisir la fibre extrayant un maximum de composés
- ✚ Déterminer le temps d'équilibre mis pour atteindre l'équilibre
- ✚ Trouver la température d'extraction optimale
- ✚ Observer les effets du pH et de l'agitation
- ✚ Tester les effets d'ajout de sel
- ✚ Optimiser la durée et la température de la désorption
- ✚ Prendre garde à l'effet du solvant

### 2.3.1 Les premières conditions d'analyses

Une solution mère contenant les 20 produits phytosanitaires à  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  est préparée dans du méthanol et non directement dans l'eau pour des raisons de stabilité.

Cette solution mère est ensuite diluée pour préparer la gamme étalon dans de l'eau milli-Q. Pour les premiers tests, une solution aqueuse de produits phytosanitaires à  $5 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$  est effectuée, saturée à 50% en NaCl, soit  $180 \text{ g.L}^{-1}$ . Dans un vial de 4 mL, sont placés 3 mL de cette solution homogénéisée par agitation magnétique. Le tout est chauffé à  $40^\circ\text{C}$  avant d'immerger complètement la fibre dans la solution aqueuse. La solution est homogénéisée par agitation magnétique et maintenue à une température constante de  $40^\circ\text{C}$  pendant les 30 minutes d'extraction. La fibre est ensuite introduite dans le dispositif d'injection split/splitless pendant 5 minutes à  $250^\circ\text{C}$ . Le mode splitless est maintenu pendant 30 secondes afin de permettre à la totalité des composés désorbés d'être entraînée dans la colonne.

### 2.3.2 Le choix de la fibre

Afin d'effectuer une extraction optimale, il faut tenir compte des propriétés physico-chimiques des composés et des caractéristiques des différentes fibres (épaisseur, polarité et porosité de la phase).

Dans la présente étude, le choix de la fibre est difficile étant donné le grand nombre de pesticides et les propriétés physico-chimiques différentes. Ce sont les fibres les plus polyvalentes qui sont donc choisies afin d'être testées. La fibre recouverte de carbowax® a été écartée car, en présence de plus de 10% de NaCl, celle-ci se détériore au bout de 15 injections (Hernandez et al, 2000).

En général, la fibre enrobée de polydiméthylsiloxane (PDMS) est utilisée pour les pesticides non polaires qui ont une faible solubilité dans l'eau comme les organochlorés et certains organophosphorés. Les fibres polaires, elles, sont plus appropriées aux composés polaires. Il est aussi intéressant de tester les fibres mixtes (polydiméthylsiloxane/divinylbenzène) car elles apportent des propriétés complémentaires à la PDMS seule.

L'épaisseur de la fibre influence l'adsorption par des effets cinétiques. Ainsi, on atteindra l'équilibre plus rapidement avec une fibre plus fine mais la quantité d'analyte adsorbée sera moindre. Les molécules ayant une masse molaire élevée se désorbent mieux d'une fibre ayant une faible épaisseur (PDMS 7  $\mu\text{m}$ ). Cette dernière a été également écartée, nos produits phytosanitaires n'ayant pas une masse élevée et de précédents essais au laboratoire n'ayant pas été satisfaisants (Sauret, 2002).

Les affinités des produits phytosanitaires pour une fibre ou l'autre ne peuvent pas être prévues par la simple comparaison du coefficient de solubilité car différents facteurs entrent en jeu.

Ainsi, les fibres les plus couramment utilisées dans la littérature (Beltran et al, 2000 ) ont été choisies : une fibre de PDMS de 100  $\mu\text{m}$ , une fibre de polyacrylate (PA) de 85  $\mu\text{m}$  et une fibre de 65  $\mu\text{m}$  imprégnée de polydiméthylsiloxane/divinylbenzène (PDMS/DVB).

Avant chaque analyse, les fibres sont conditionnées dans l'injecteur à 250°C suivant les instructions du fabricant (Supelco).

Les résultats concernant la capacité d'adsorption de 3 types de fibres sont reportés dans la figure 4.10, en traçant les aires des pics pour chaque composé et pour chaque fibre.

Dans les conditions fixées précédemment, la PDMS/DVB donne les moins bons résultats. Bien que pour 8 composés (atrazine, alachlore, lindane, méthyl-parathion, métolachlore, triadimefon, chlorfenvinphos, iprodione), les réponses obtenues soient les meilleures, il y a 5 produits phytosanitaires qui ont des réponses faibles, voire nulles, dans les conditions choisies (azinphos-méthyl, phosmet, tébuconazole, captane, phosalone). La non-extraction de ces composés peut s'expliquer par les propriétés physiques de la fibre. Cette fibre ne possède pas un polymère dans sa partie centrale, elle a donc le plus faible volume et la plus petite surface d'adsorption (Gonçalves and Alpendurada, 2002). De plus, un vieillissement accéléré a pu être observé par un noircissement de la fibre. Il a également été remarqué que la PDMS/DVB extrayait des échantillons naturels plus de composés interférents (Lambropoulou and Albanis, 2001).

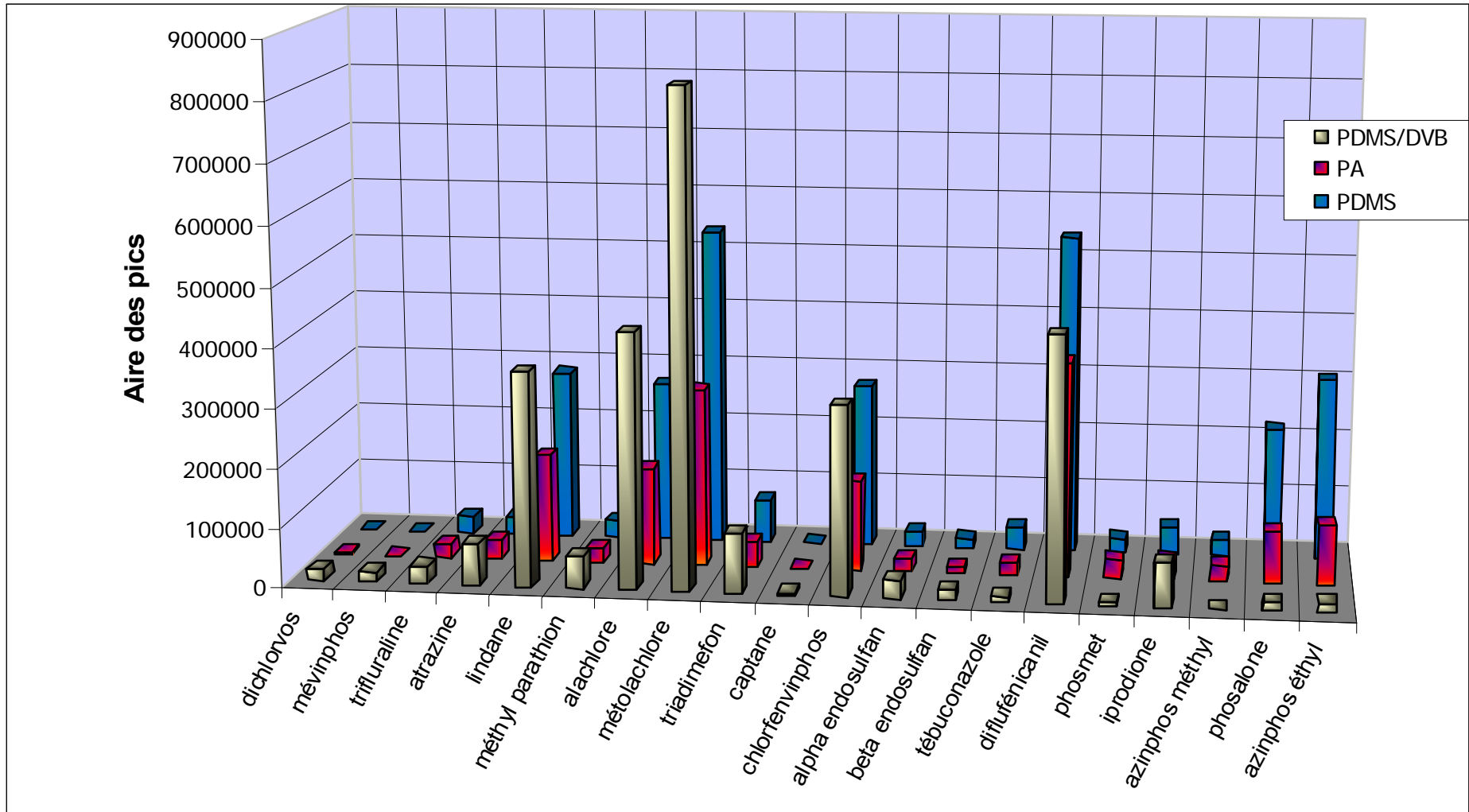


Figure 4.10: Comparaison de l'efficacité d'adsorption de 3 fibres : PDMS 100 µm, PA 85 µm, PDMS/DVB 65 µm, pour les pesticides du groupe I

La fibre recouverte de 85 µm de polyacrylate, principalement utilisée pour extraire des molécules polaires et semi-volatiles, permet d'adsorber plus ou moins les mêmes molécules que la PDMS utilisée pour l'extraction de composés volatiles et apolaires voire semi-polaires (Dugay et al, 1998). Les réponses obtenues avec la fibre imprégnée de polydiméthylsiloxane sont généralement plus fortes que celles obtenues avec la fibre de polyacrylate notamment pour le lindane, l'alachlore, l'azinphos-éthyl et la phosalone.

De ce fait, c'est la PDMS 100 µm qui a été retenue pour la suite de notre étude. De plus, les résultats obtenus avec la PDMS sont suffisamment reproductibles et une bonne linéarité est constatée (Lambropoulou and Albanis, 2001).

### 2.3.3 Temps nécessaire pour atteindre l'équilibre

Etant donné que la SPME est une technique dont le processus est un équilibre entre la phase liquide et la phase solide constituée par la fibre, il est important de déterminer si un équilibre est effectivement atteint, et si c'est le cas, quel est le temps mis pour atteindre cet équilibre pour chaque composé. Deux facteurs sont pris en compte lors du choix des fibres : le temps nécessaire pour arriver à l'équilibre et la quantité d'analyte extraite.

Le temps d'équilibre est limité par la vitesse de transfert de l'analyte à travers la fine couche statique à l'interface entre la solution et la fibre (Lord and Pawliszyn, 2000).

Ainsi, par exemple, les analytes ayant une masse molaire élevée mettent plus de temps pour atteindre leurs équilibres du fait d'un coefficient de diffusion faible. En effet, le temps mis pour atteindre l'équilibre est inversement proportionnel au coefficient de diffusion. On suppose que l'extraction dynamique du système suit l'équation différentielle exprimant la deuxième loi de Fick (Louch et al. ,1992).

$$D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) = \frac{\partial C}{\partial t} \quad [4.7]$$

Où D est le coefficient de diffusion, C la concentration, x,y,z les coordonnées dans l'espace et t le temps.

Le type de fibre influence le temps d'extraction. Ainsi, la phase plateau est atteinte plus rapidement avec la PDMS qu'avec la PA (Lambropoulou and Albanis, 2001). En effet, le coefficient de diffusion de l'analyte dans la PDMS (polymère liquide et visqueux) est plus élevé que dans le polymère solide (PA). Du fait de ce résultat, le temps d'extraction de la PA n'a pas été testé et nous en sommes restés à l'étude de la PDMS 100 µm.

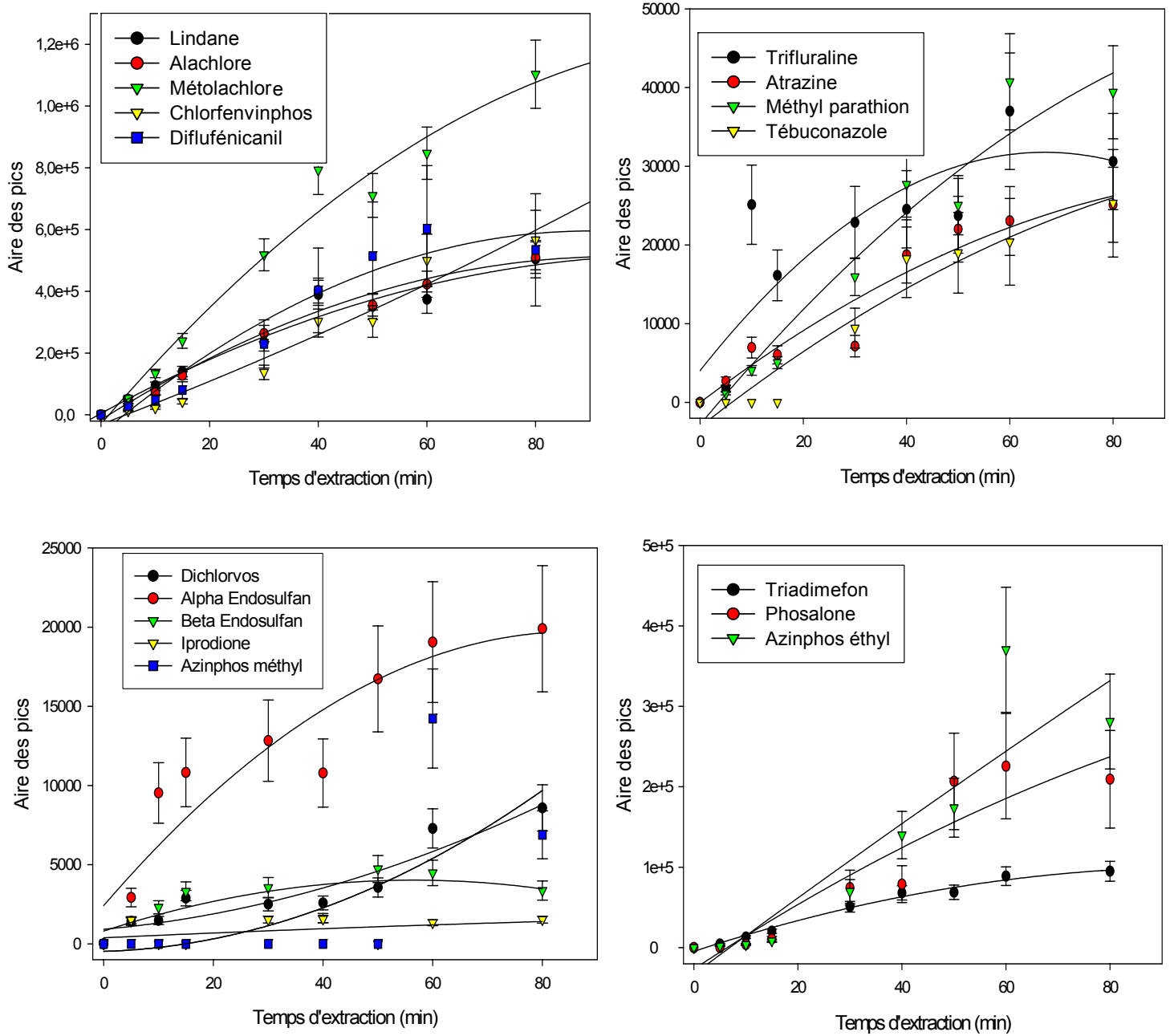


Figure 4.11: Effet du temps sur l'extraction des produits phytosanitaires du groupe I à 40°C

Les conditions opératoires sont les mêmes que celles appliquées pour le choix de la fibre. Différents temps d'extraction ont été testés : 5, 10, 15, 30, 40, 50, 60 et 80 minutes. Le profil des équilibres d'adsorption a été déterminé en traçant les aires des pics pour chaque composé en fonction du temps (Figure 4.11).

L'équilibre entre les composés restant en solution et ceux adsorbés sur la fibre est atteint plus ou moins rapidement suivant la nature des molécules. Certains composés (beta endosulfan, trifluraline et iprodione) atteignent rapidement une phase plateau après 15 minutes et cela malgré une masse molaire importante, notamment pour l'endosulfan. Ces composés ont une bonne affinité pour la fibre. Ils sont peu polaires et plutôt hydrophobes, ces composés s'adsorbant plus volontiers sur la fibre, facilitant ainsi l'extraction (Eisert and Levsen, 1995; Aguilar et al, 1998). Certains composés comme l'atrazine, le lindane et le tébuconazole atteignent l'équilibre d'adsorption vers 45 minutes et un plateau est alors observé.

Bien que pour certains composés comme l'azinphos méthyl, l'équilibre ne soit atteint qu'après environ une heure, et que pour certains autres (chlorfenvinphos et triadimefon) l'équilibre ne semble pas se produire, un temps d'extraction de 40 minutes a été choisi. Ce temps représente un bon compromis pour une bonne extraction de la majorité des produits phytosanitaires. Il n'est pas nécessaire d'atteindre l'équilibre du moment que les temps d'extraction et l'agitation reste bien constants. Ainsi, un temps d'extraction plus court que le temps d'équilibre est le plus souvent choisi (Beltran et al, 2000), mais, dans ce cas, il est impératif d'avoir des temps d'immersion rigoureusement constants d'un échantillon à l'autre.

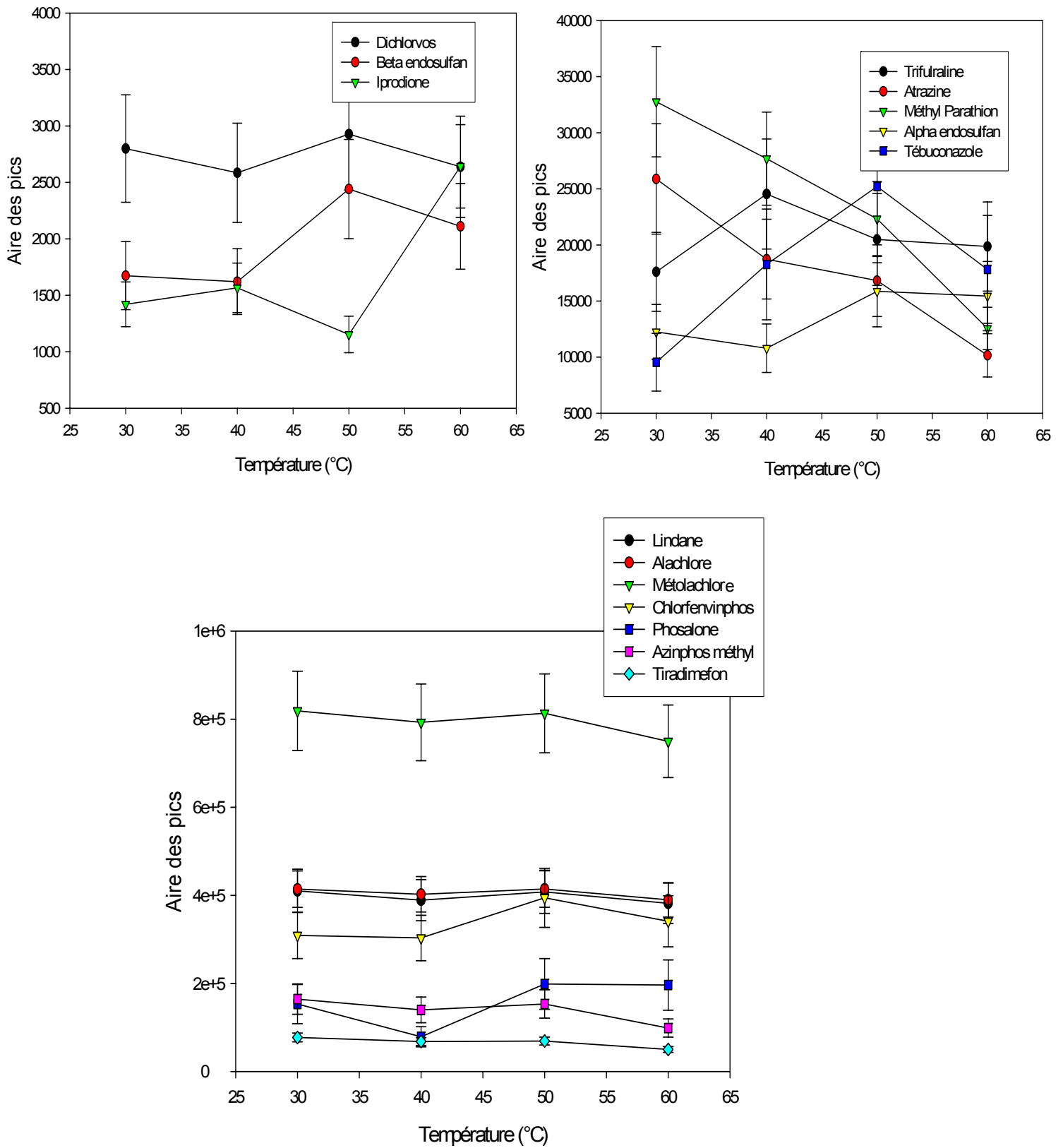


Figure 4.12 : Evolution de l'extraction des différents produits phytosanitaires du groupe I en fonction de la température de l'échantillon.

### 2.3.4 Température d'extraction

La température d'extraction contrôle la vitesse de diffusion de l'analyte dans la fibre. Quatre températures (30, 40, 50 et 60°C) ont été testées pour une solution aqueuse à 5 µg.L<sup>-1</sup> en conservant un temps d'immersion de la fibre de 40 minutes.

Ainsi, en augmentant la température, la mobilité des composés augmente du fait que l'agitation thermique réduit l'influence des interactions électrostatiques et favorise donc l'adsorption. Ceci, a pu être observé pour certaines molécules (tébuconazole, trifluraline, diflufénicanil...) mais dans une certaine limite de température (Figure 4.12). Le plus souvent, si la température est trop élevée (>50°C), l'extraction est défavorisée. Il se peut alors qu'une fraction de produits phytosanitaires se volatilise et occupe alors l'espace de tête, mais il se peut aussi qu'ils s'hydrolysent à température élevée.

Une baisse régulière de l'adsorption a pu être observée pour 4 molécules (atrazine, méthyl parathion, triadimefon, azinphos-éthyl). L'adsorption est un processus exothermique, des températures trop élevées peuvent alors défavoriser l'extraction (Lambropoulou and Albanis, 2001).

Pour certains composés, la température d'extraction ne change rien :alachlore, lindane, dichlorvos et métolachlore. Ceci avait déjà été montré par ailleurs (Aguilar et al, 1998).

Une température d'adsorption de 45°C semble être le meilleur compromis, bien que quatre molécules restent trop faiblement extraites (mévinphos, captane, azinphos-méthyl, phosmet).

### 2.3.5 Effets du pH

L'extraction des pesticides peut être influencée par le pH. La plupart des auteurs ne montrent pas d'influence du pH pour les molécules neutres, seuls les aryloxyacides nécessitent un ajustement du pH (Beltran et al, 2000). En effet, en milieu acide, les composés acides sont sous leur forme neutre et ont alors plus d'affinité avec la fibre (Buchholz et al, 1994). Les effets du pH sur les aryloxyacides seront abordés dans la partie suivante.

Le pH des eaux de pluie collectées varie assez peu, en moyenne il est de 6,5. Ainsi, dans cette étude nous ne ferons pas varier le pH des solutions étalons qui est aux environs de 6,3.



### 2.3.6 Effet de la force ionique

Les pesticides solubles dans l'eau ont peu d'affinité avec la fibre et sont donc peu extraits. Il est possible de rendre plus hydrophobes les analytes présents dans la solution en ajoutant un sel, mais il se peut aussi que le sel défavorise l'extraction. Un ajout important de sel peut provoquer une augmentation de la force ionique, qui peut à son tour impliquer une baisse des coefficients d'activité des composés qui vont être moins mobiles (Lambropoulou et al, 2002). Il s'agit donc de trouver la bonne quantité de sel à ajouter à la solution.

L'effet de la force ionique sur l'efficacité d'extraction des différents produits phytosanitaires a été évalué en analysant des échantillons contenant différentes quantités de NaCl variant de 0 à 100% (100% de NaCl correspond à sa limite de solubilité dans l'eau, soit 360 g.L<sup>-1</sup> à 20°C).

Les résultats obtenus varient beaucoup d'un produit phytosanitaire à l'autre (Figure 4.13), ce qui n'est pas étonnant, leurs solubilités étant très différentes (Chapitre 1, tableau 1.2).

L'addition de sel augmente les rendements d'extraction, notamment pour les composés les plus polaires comme le dichlorvos, le mévinphos et l'azinphos méthyl. Ces composés sont très hydrophiles et très solubles, ils ont alors peu d'affinité avec la fibre et sont difficilement extraits (Eisert and Levsen, 1995). Pour l'atrazine, le méthyl-parathion, le métolachlore, l'alachlore et le lindane, les rendements d'extraction augmentent également avec l'ajout de sel mais de façon plus faible.

Pour certains composés organophosphorés (phosmet, chlorfenvinphos, triadimefon, azinphos-éthyl), lorsque l'ajout est supérieur à 70 %, l'extraction baisse.

L'effet contraire a été remarqué pour les composés peu polaires (Log K<sub>ow</sub>>4) : diflufénicanil, phosalone, endosulfan et trifluraline. Lorsque la quantité de NaCl est importante, une chute considérable de l'extraction est observée. La diminution de la polarité apparente de l'eau (induite par l'addition de NaCl) impliquerait une augmentation de la solubilité des composés les moins polaires.

Il est difficile de trouver une explication simple aux variations des extractions, le nombre de paramètres pouvant intervenir étant important et les propriétés physico-chimiques étant très différentes d'une molécule à l'autre.

Un pourcentage de 100% de NaCl a été retenu pour la suite de notre étude. Une saturation en NaCl à 100% permet d'améliorer l'extraction de l'azinphos-méthyl, du mévinphos et du phosmet qui ne sont pas ou peu extraits dans les conditions normales. Ce compromis a été choisi, bien que pour certains composés, une forte diminution de la réponse chromatographique ait été remarquée.

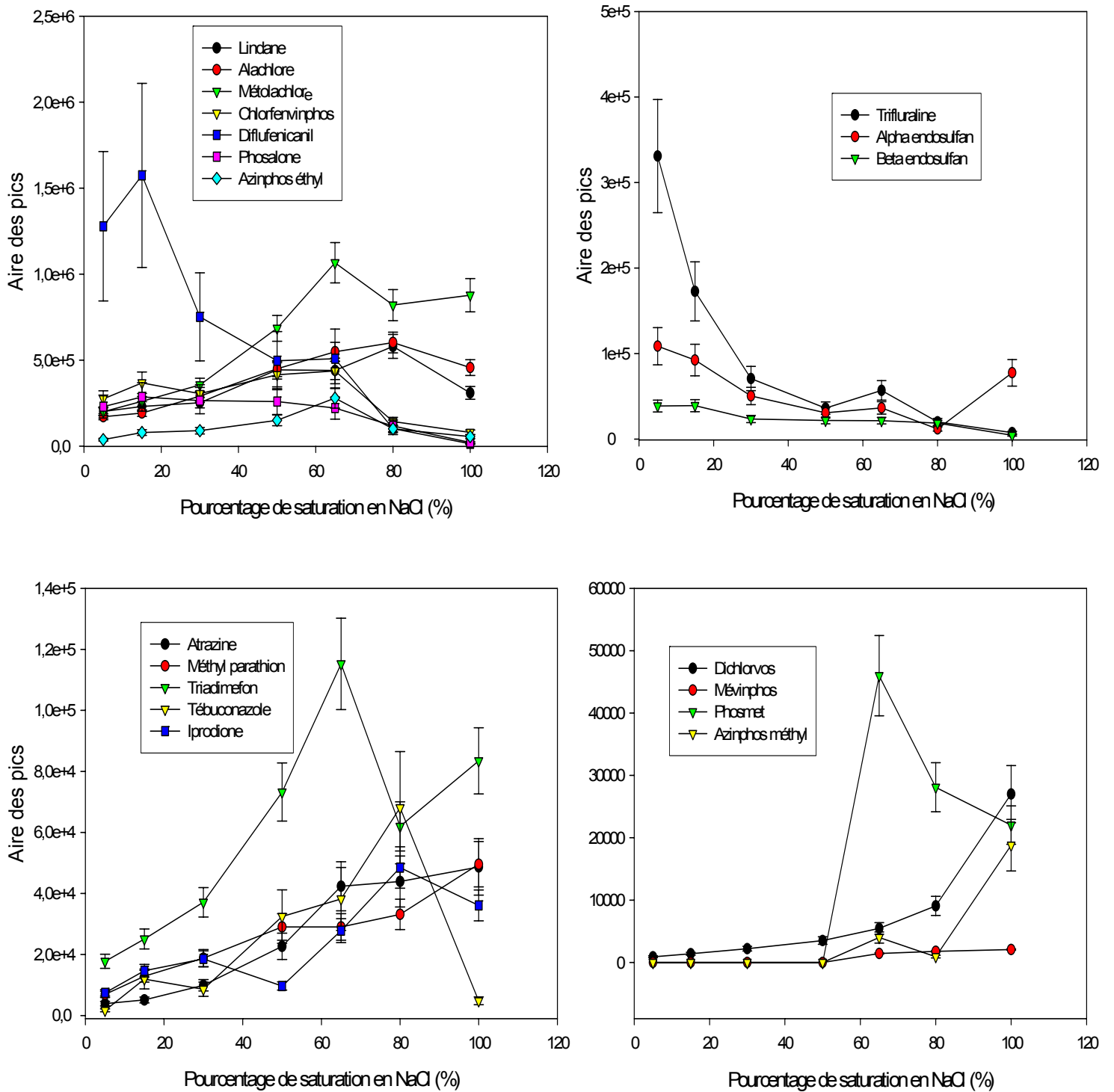


Figure 4.13 : Evolution de l'extraction des produits phytosanitaires du groupe I en fonction du pourcentage de NaCl ajouté.

### **2.3.7 Effet de l'agitation**

Eisert and Levsen (1995) ont montré la nécessité d'agiter la solution pendant l'extraction. En effet, l'équilibre (si équilibre il y a) peut être atteint plus rapidement avec un mélange parfaitement agité. En extraction statique, le transport de l'analyte est limité par la diffusion dans la phase aqueuse et dans la couche d'eau à la surface de la fibre. Pendant le phénomène d'adsorption, le gradient de concentration baisse dans cette couche autour de la fibre si elle n'est pas renouvelée et cela réduit le flux entrant dans la fibre.

En extraction dynamique, la couche d'eau est continuellement remplacée à la surface de la fibre, les analytes arrivent plus rapidement au niveau de la fibre et l'équilibre est atteint plus rapidement.

### **2.3.8 Effet du solvant**

La solution de départ a été préparée en prenant garde de ne pas dépasser un certain pourcentage de méthanol dans l'eau (0,1%). Ce faible pourcentage a été choisi en considérant que des concentrations trop élevées en solvant organique peuvent influencer l'extraction par SPME. Ainsi Sampedro et al. (2000) ont montré qu'il y avait une limite de 14,3 % de solvant à ne pas dépasser pour une fibre de polyacrylate et 11,1 % pour une fibre imprégnée de polydiméthylsiloxane. En effet, l'addition de méthanol fait décroître l'adsorption en recouvrant une grande surface de la fibre.

La même quantité de méthanol (0,1%) sera ajoutée dans les échantillons de pluie afin de normaliser l'influence du méthanol par rapport aux droites d'étalonnage (Lambropoulou et al, 2002).

### **2.3.9 Température de désorption**

La température de désorption d'un analyte de la fibre dépend de son point d'ébullition et donc de la température de l'injecteur. Si la température est trop élevée, une baisse de la réponse de certains composés a pu être observée (Aguilar et al. , 1998).

Il a également été remarqué que les effets de la température de désorption varient selon les fibres (Su and Huang, 1999). Ainsi, on note une amélioration de l'extraction lorsqu'on augmente la température de désorption pour la PA jusqu'à une limite de 290°C, alors que pour la PDMS, on note très peu de variation.

La température de désorption a été fixée à 250°C, température déjà choisie au laboratoire dans des études antérieures (Sauret, 2002).

#### **2.3.10 Durée de la désorption**

Afin de vérifier que tous les composés ont été bien désorbés de la fibre, un blanc a été effectué après 5 minutes de désorption d'un échantillon de la concentration la plus élevée (10 µg/L). Aucun résidu des produits phytosanitaires (carry over) n'a été observé : les composés ont bien été désorbés dès la première analyse et après 5 minutes à 250°C.

Avant chaque nouvelle extraction, la fibre est conditionnée 20 minutes thermiquement (à 250°C) pour éviter tout effet mémoire de molécules mal désorbées.

#### **2.3.11 Effet de matrice**

Nos solutions étalons ont été effectuées dans de l'eau Milli Q. Or, les eaux de pluie collectées peuvent contenir des matières organiques qui peuvent influencer l'efficacité de l'extraction par SPME.

Les effets de matrice ont été testés par Sauret (2002) en ajoutant des concentrations connues de pesticides dans une eau de pluie chargée en matières organiques. Les résultats ont montré que les écarts de concentrations restaient dans le domaine de l'incertitude (environ 15%). Su and Huang (1999) ont montré que la différence entre les rendements d'extraction obtenus pour de l'eau désionisée et pour les eaux d'un lac étaient inférieurs à 6%. Les eaux de pluie prélevées contiennent moins de matières organiques interférentes que des eaux de surfaces ou de rivières. Il a donc été considéré que les effets de matrice entraient dans les marges d'erreurs déterminées.

### 3 Validation de la méthode

#### 3.1 Conditions d'extraction

Afin de pouvoir quantifier les produits phytosanitaires dans les échantillons de pluie à l'aide de la SPME, il est nécessaire de toujours utiliser les mêmes paramètres qui ont été optimisés auparavant. Les conditions d'extractions sont résumées dans le tableau 4.7.

La méthode d'analyse après l'extraction par SPME est la méthode développée dans la première partie de ce chapitre.

Tableau 4.7 : conditions d'extraction par SPME

Fibre utilisée	Conditions d'adsorption			Conditions de désorption	
	Temps (min)	Température (°C)	% NaCl	Temps (min)	Température (°C)
PDMS 100 µm	<b>40</b>	<b>45</b>	<b>100</b>	<b>5</b>	<b>250</b>

#### 3.2 Calibration

Des solutions étalons ont été préparées à différentes concentrations (0,1 ; 0,2 ; 1 ; 2,5 ; 5 ; 7,5 et 10 µg.L<sup>-1</sup>) à partir de la solution mère contenant le mélange des 20 produits phytosanitaires. La linéarité des gammes de concentration a été testée dans les conditions décrites dans le tableau 4.7. Le naphtalène deutéré a été utilisé comme étalon interne à 10 µg.L<sup>-1</sup>. Les équations de calibration et les coefficients de corrélation sont reportés dans le tableau 4.8. Une bonne linéarité a été observée pour 18 composés dans la gamme de 0,1 à 5 µg.L<sup>-1</sup>, avec un bon coefficient de variation de (0,983 pour le tébuconazole à 0,999 pour le beta endosulfan)

Les limites de détection varient selon les composés, mais sont comparables à celles déjà déterminées au laboratoire (Sauret, 2002) et à celles trouvées dans la littérature (Lambropoulou et al. , 2002). Ainsi, 3 composés ont une limite de détection excellente de 5 ng.L<sup>-1</sup> (lindane, alachlore et métolachlore) et la valeur de 1 µg.L<sup>-1</sup> n'est jamais dépassée pour les autres produits phytosanitaires.

Cette méthode d'extraction et d'analyse est assez sensible pour la détection et la quantification de la majorité des produits phytosanitaires choisis, leurs concentrations dans les eaux de pluie étant de l'ordre de 0,2 µg.L<sup>-1</sup> selon les résultats d'une étude antérieure (Sauret, 2002).

Afin de tester la reproductibilité de la méthode, 5 extractions consécutives de chaque étalon ont été effectuées.

La reproductibilité est assez bonne, au vue de la moyenne des coefficients de variation qui est d'environ 18%. Ceci est un assez bon résultat compte tenu des difficultés à fixer précisément tous les paramètres, le plus difficile dans notre cas étant de fixer la température qui varie de  $\pm 3^{\circ}\text{C}$ .

Tableau 4.8 : Paramètres de quantification pour l'extraction des pesticides du groupe I par SPME

Composés	Equations	Coefficient de corrélation	Coefficient de variation (%)	Limite de détection (ng.L <sup>-1</sup> )
dichlorvos	$y = 0,0322x - 0,0002$	0,996	17	100
mévinphos	/	/	119	1000
trifluraline	$y = 0,2548x - 0,0053$	0,998	20	50
atrazine	$y = 0,3539x - 0,0012$	0,994	19	20
lindane	$y = 3,3032x - 0,081$	0,994	12	5
méthyl parathion	$y = 0,7126x - 0,0155$	0,984	15	80
alachlore	$y = 3,2798x - 0,0473$	0,994	10	5
métolachlore	$y = 6,6543x - 0,1949$	0,992	11	5
triadimefon	$y = 0,6827x - 0,0151$	0,996	13	300
captane	/	/	/	/
chlorfenvinphos	$y = 0,8945 - 0,0453$	0,997	17	10
alpha endosulfan	$y = 0,2148x - 0,0053$	0,997	20	10
beta endosulfan	$y = 0,0685 - 0,0004$	0,999	18	10
tébuconazole	$y = 0,2096 - 0,0143$	0,983	27	500
diflufénicanil	$y = 2,0997 - 0,142$	0,991	34	20
phosmet	$y = 0,0396 - 0,0021$	0,995	14	200
iprodione	$y = 0,7306x - 0,0475$	0,991	14	100
azinphos méthyl	$y = 0,473x - 0,0195$	0,984	22	500
phosalone	$y = 1,4218x - 0,0854$	0,984	29	100
azinphos éthyl	$y = 1,7693x - 0,0595$	0,991	21	20

### 3.2.1 Les limites de la méthode

Il reste tout de même des difficultés pour l'extraction de 2 molécules : le mévinphos et le captane. Le mévinphos été extrait mais très faiblement et à une concentration supérieure à  $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Ce composé est complètement soluble dans l'eau, le coefficient de partage octanol/eau étant faible (le plus faible de tous les composés :  $\text{Log } K_{ow} 0,13$ ) impliquant une forte polarité et expliquant le peu d'affinité avec la fibre de PDMS (Su and Huang, 1999). Les résultats pour ce composé étaient meilleurs avec la PDMS/DVB. Cependant, il faut faire des compromis afin d'extraire un maximum de composés.

Malgré les tests des différentes fibres et l'optimisation des différents paramètres, le captane n'a pas pu être extrait. L'explication n'a pas pu être trouvée dans les paramètres physico-chimiques : le composé étant peu polaire ( $\text{Log } K_{ow}$  de 2,78) et peu soluble (3,3 mg/L). L'iprodione, de la même famille, a été extrait par SPME sans difficultés. Le captane a pu être analysé dans autre étude (Lambropoulou et al, 2000), mais les rendements de l'extraction observés sont très faibles par rapport aux autres composés étudiés et la limite de détection est la plus élevée.

Le tébuconazole, l'azinphos-méthyl et la phosalone ne pourront pas être quantifiés, la linéarité des gammes d'étalonnage n'étant pas suffisante. Mais la détection sera possible à une concentration supérieure à  $500 \text{ ng.L}^{-1}$  pour le tébuconazole et l'azinphos méthyl et  $100 \text{ ng.L}^{-1}$  pour la phosalone.

Il subsiste également des difficultés qui concernent la SPME en elle-même. En effet, la durée de vie d'une fibre est limitée. Les fibres ne sont jamais complètement identiques et il est nécessaire de refaire une calibration lorsqu'on change de fibre. Il est difficile de prévoir à quel moment l'efficacité de la fibre va baisser, ce qui peut causer des erreurs lors de l'analyse d'échantillons naturels. De plus les fibres sont très fragiles et peuvent être endommagées très rapidement. Lorsqu'un grand nombre de matières en suspension est présent dans l'échantillon, des composés de hautes masses peuvent s'adsorber irréversiblement sur la fibre modifiant ses propriétés et la rendant inutilisable. Il a également été remarqué que des bulles de gaz peuvent se former à la surface de la fibre pendant l'extraction malgré une agitation constante. Ceci peut affecter les transferts de masse et avoir des conséquences sur la linéarité et la reproductibilité de la méthode.

Il est difficile de savoir à quel moment il est nécessaire de changer la fibre, l'ajout de l'étalon interne nous a aidé, ainsi lorsque nous remarquons que les rendements d'extraction de l'étalon interne baisse, nous décidons de changer de fibre.

La sensibilité de la SPME est assez restreinte et proportionnelle au nombre de moles présentes dans l'échantillon. Il n'est pas possible d'améliorer la sensibilité comme c'est le cas pour la SPE ou la LLE en concentrant les analytes (Alpendurada, 2000).





## IV) Extraction des produits phytosanitaires du groupe II présents dans les précipitations par micro-extraction sur phase solide

Cette partie est consacrée à la mise au point de la méthode d'analyse des aryloxyacides (MCP, 2,4 MCPA et 2,4 D), des PUHs (chlorotoluron, isoproturon, diuron) et du bromoxynil dans les eaux de pluie.

Afin de les extraire des eaux de pluie, la micro-extraction sur phase solide a été choisie du fait de ses nombreux avantages déjà énoncés précédemment. Mais il a été montré dans la deuxième partie de ce chapitre que ces composés ne peuvent pas être analysés par CPG sans dérivatisation. La difficulté de cette méthode réside dans le fait de combiner la dérivatisation et la SPME.

Cette méthodologie a été très peu développée pour l'analyse de pesticides et notamment pour les composés choisis. Dans cette étude une nouvelle approche du problème est donc proposée en combinant la SPME, la dérivatisation et la CPG-MS-MS.

# **1 Bibliographie : analyse des aryloxyacides, du bromoxynil et des PUHs dans les eaux de pluie**

Les aryloxyacides étant très polaires et peu volatils, il est nécessaire de passer par une étape de dérivation avant l'analyse par CPG/MS/MS. Il en est de même pour les PUHs, qui eux sont thermosensibles et dégradés à haute température dans l'injecteur du CPG [Chapitre 4, deuxième partie]. Les propriétés physico-chimiques de ces composés, permettant d'expliquer leur comportement lors de l'extraction par SPME, mais aussi leur comportement dans l'atmosphère, sont rappelées dans le tableau 4.9.

## **1.1 Extraction et analyse des aryloxyacides dans l'eau**

Dans la plupart des études concernant l'analyse des herbicides acides dans l'eau, ceux-ci sont transférés dans une matrice organique avant l'alkylation (SPE ou extraction liquide-liquide). Ces méthodes d'extraction sont laborieuses et impliquent l'utilisation d'une grande quantité de solvant. Ainsi, la SPE nécessite de nombreuses étapes : rinçage de la cartouche, conditionnement, élution, séchage....

L'extraction par SPME a été utilisée très rarement. Lee et al (1998) ont extrait les aryloxyacides dans un premier temps par SPME, puis dérivatisé sur la fibre avec du diazométhane. Les résultats obtenus étant satisfaisant pour ces composés, le même type de procédure a été choisi dans cette étude mais en remplaçant le diazométhane par le PFBBBr.

## **1.2 Extraction et analyse des PUHs dans l'eau**

Différentes méthodes pour l'analyse des PUHs dans les eaux ont été publiées. La SPE suivie par L'HPLC-UV est la méthode la plus couramment utilisée mais pour des concentrations supérieures à 50 ng.L<sup>-1</sup>.

La CPG couplée à la spectrométrie de masse permet d'atteindre des limites de détection inférieures (10 ng.L<sup>-1</sup>), mais une étape de dérivation est nécessaire afin d'éviter la dégradation des PUHs qui sont thermosensibles (Gerecke et al, 2001).

En prenant garde aux conditions expérimentales et notamment à la température d'injection, il est possible de minimiser la décomposition thermique des PUHs ou de les déterminer indirectement en convertissant les PUHs en leurs isocyanates correspondants (Gennaro et al, 2001 et Berrada et al, 2000). La détermination est indirecte car les composés détectés et quantifiés sont en fait des dérivés anilés. En SPME, un simple pic dérivé du composé anilé est observé. En effet après un certain temps, la désorption de l'analyte génère un isocyanate qui provoque le dérivé anilé (Figure 4.14).

Cette méthode pourrait être appliquée dans cette étude mais nécessiterait encore une injection différente pour ces 3 composés. C'est pourquoi, il a été choisi de les dériver et de les inclure dans le groupe II.

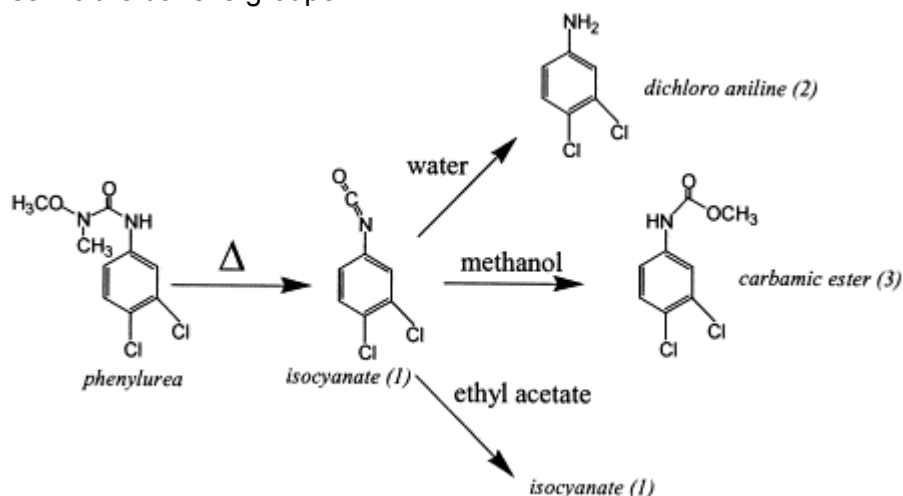


Figure 4.14 : Dégradation thermique des PUHs (Carabias-Martinez et al., 2003).

### 1.3 Les pesticides du groupe II dans les eaux de pluie

Il apparaît que les aryloxyacides (MCPP, 2,4 MCPA et 2,4 D) sont très solubles dans l'eau (tableau 4.9) et ils sont souvent retrouvés dans les précipitations. Une étude effectuée sur plusieurs sites en Californie en 1980 a montré notamment que des quantités élevées de l'herbicide 2,4-D se retrouvent dans les précipitations de cette région (10-80 ng.m<sup>-3</sup>) bien que ce produit se dégrade rapidement en présence d'oxygène (Majewski and Capel, 1995). Quaguebeur et al. (2004) ont retrouvé des concentrations importantes en diuron et en isoproturon jusqu'à 6 400 et 1 200 ng.L<sup>-1</sup> dans les eaux de pluie. Quelques traces de chlorotoluron ont également été détectées. Par contre dans cette même étude, les aryloxyacides n'ont pas été retrouvés. Pourtant, les dégâts causés sur des plantes (plants de haricots) par ces herbicides présents dans les pluies (2,25 g.ha<sup>-1</sup>) ont été montrés par Hill et al. (2002).

Tableau 4.9 Propriétés physico-chimiques des pesticides du groupe II

Composés	Poids moléculaire	pKa (20-25°C)	Pression de vapeur saturée (à 20-25°C) en mPa (V.P.)	Polarité Log K <sub>ow</sub> (25°C)	Solubilité dans l'eau mg.L <sup>-1</sup>
Diuron	233		1,1*10 <sup>-3</sup>	2,85	36,4
Chlorotoluron	212.7		0.005	2,5	74
Isoproturon	206.3		3,15*10 <sup>-3</sup>	2,5	65
MCPA	214.6	3,78	0,31	3,2 (pH1)	734
2,4 MCPA	200.6	3,07	2,3*10 <sup>-2</sup>	2,75 (pH1)	734
2,4 D	221	2,73	1,1*10 <sup>-2</sup>	2,58	311
Bromoxynil	276.9	3,86	6,3*10 <sup>-3</sup>	2,8	130

## 2 Extraction des produits phytosanitaires en associant dérivatisation et SPME

### 2.1 Les différentes associations

Lorsque l'échantillon est présent dans un solvant organique, la réaction de dérivatisation est effectuée juste après l'extraction en ajoutant une faible quantité de dérivatisant. Or, dans le cas d'une extraction par SPME, il n'y a pas de solvant organique. Plusieurs approches ont alors été testées par Lord et Pawliszyn (2000) afin de combiner la dérivatisation et la SPME dans l'eau (Figure 4.15).

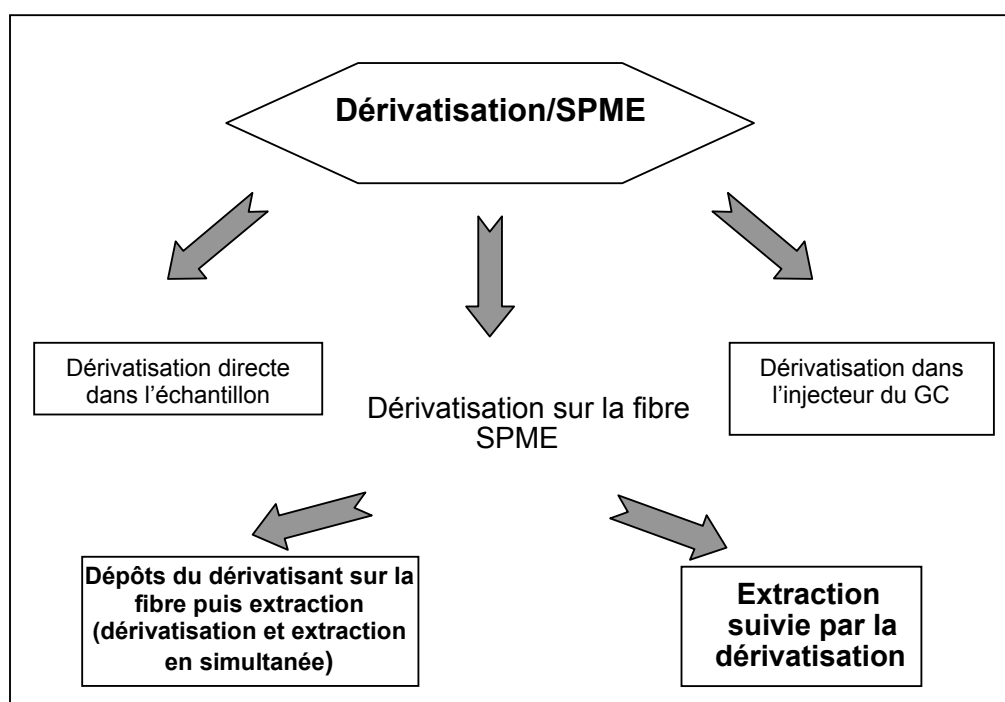


Figure 4.15 : Les différentes techniques d'association de la dérivatisation et de la SPME.

La première possibilité est d'effectuer au préalable la dérivatisation en phase aqueuse en ajoutant l'agent dérivatisant dans l'échantillon puis, dans un second temps de procéder à l'extraction par SPME (technique directe). Il est également possible de dérivatiser les analytes directement sur la fibre, dans ce cas, l'extraction et la dérivatisation se font en simultanée. Autre possibilité, c'est d'effectuer l'extraction des analytes en premier lieu et à posteriori de dérivatiser sur la fibre ou dans l'injecteur du CPG.

D'autres auteurs ont également relaté les difficultés liées à la dérivation en phase aqueuse. Cependant, il a déjà été montré que la silylation est une bonne méthode pour les aryloxyacides (Bertrand et al, 1987). En effet, les composés présentant un groupe carboxylique sont généralement dérivatisés par silylation ou alkylation. Mais les agents de silylation et d'alkylation sont facilement hydrolysés en présence d'eau, la dérivation combinée à la SPME n'étant alors pas réalisable.

Une alkylation a été accomplie dans l'eau avec le diazométhane (Ollers et al, 2001), mais l'utilisation du diazométhane est dangereuse car il est explosif, toxique et très irritant. La réaction de dérivation avec le PFBBr a été testée dans l'eau. Il s'avère que les esters obtenus sont stables dans l'eau et ont une bonne affinité avec la fibre greffée (Nilsson et al, 1998).

Dans cette étude les différentes façons de combiner la SPME et la dérivation ont été expérimentées.

## **2.2 Instrumentation, analyse et préparation des échantillons**

Une solution mère ( $100 \text{ mg.L}^{-1}$ ) est préparée pour l'ensemble des 7 herbicides dans du méthanol. Le fénuron est utilisé comme étalon interne de dérivation. Le tecnazen est pris comme étalon interne de quantification. La solution aqueuse de départ ( $100 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ ) est préparée dans de l'eau Milli Q de façon à ce que la quantité de méthanol soit inférieure à 0,1% afin de limiter les interférences pour la SPME. Dans un vial de 4 mL, sont placés 3 mL de cette solution homogénéisée par agitation magnétique, chauffée à  $50^\circ\text{C}$  et dans laquelle sont ajoutés les étalons internes ( $1 \text{ mg.L}^{-1}$ ). La fibre la plus communément utilisée, enrobée de polydiméthylsiloxane (PDMS  $100 \text{ } \mu\text{M}$ ) est choisie pour les premiers essais.

## 2.3 Comparaison des différentes techniques associant dérivatisation et SPME

### 2.3.1 La technique « directe »

L'agent dérivatisant est ajouté dans l'échantillon qui est un étalon à 100 µg.L<sup>-1</sup> préparé dans de l'eau milli Q. Les produits dérivatisés sont ensuite extraits par SPME, puis analysés. En opérant de cette façon, on est inévitablement en présence d'eau ou de vapeurs durant la dérivatisation. Or, la réaction de dérivatisation dans l'eau est une réaction longue et bien qu'ayant augmenté le temps de la dérivatisation à 16 heures, l'extraction des urées n'a pas été améliorée. Ainsi, les premiers essais comprenant une dérivatisation dans l'eau n'ont pas été concluants.

D'autres expériences (Buchholtz and Pawliszyn, 1994) ont montré que les acides ne peuvent pas être dérivatisés dans l'eau. La majorité des agents dérivatisants qui remplacent l'hydrogène actif du composé sont dégradés par réaction avec l'eau. Il faut donc que cette réaction soit lente par rapport à la réaction de dérivatisation afin de favoriser cette dernière (Henriksen et al, 2001).

D'autre part, la réaction de dérivatisation par le PFBBBr nécessite la présence d'un hydrogène acide, or, les composés acides sont sous leur forme dissociée dans l'eau et par conséquent la réaction ne peut avoir lieu. En abaissant le pH de la solution en dessous du pKa des composés, ils se retrouvent sous forme protonée et la dérivatisation devient possible.

Dans ces nouvelles conditions, la réaction de dérivatisation est effectuée pendant 2 heures à 50°C en ajoutant 10 µL d'agent dérivatisant (PFBBBr) directement dans la solution aqueuse à pH 2, puis les produits dérivatisés sont extraits par SPME pendant 2 heures également à 50°C. Dès lors, on obtient de meilleures réponses chromatographiques pour le MCP, le 2,4 MCPA, le 2,4 D, le bromoxynil et le diuron mais pas d'amélioration pour le chlorotoluron et l'isoproturon (Figure 4.16). La même expérience a été faite avec un temps de dérivatisation de 60 minutes et un temps d'extraction de 60 minutes. L'extraction a été améliorée pour tous les composés sauf pour l'isoproturon et le chlorotoluron. Les réponses chromatographiques sont plus faibles, lorsque le temps d'extraction est plus long. Il est probable que les produits se désorbent de la fibre et se resolubilisent au bout d'un certain temps.

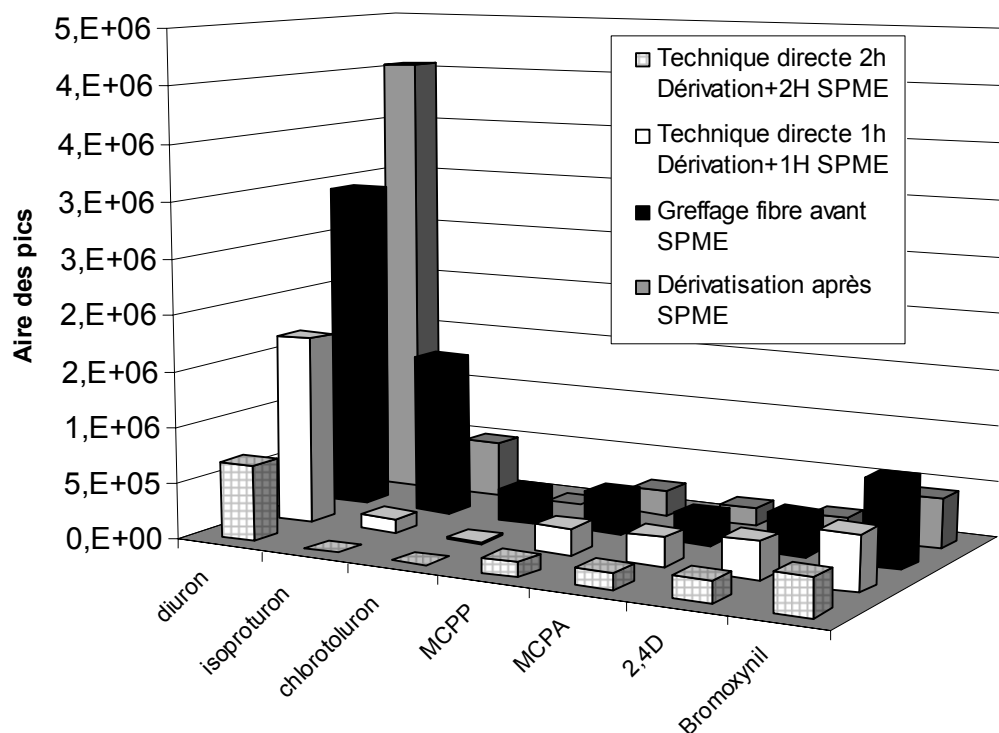


Figure 4.16: Les différentes combinaisons possibles pour associer SPME et dérivatisation. (PDMS/DVB, Solution à 100 µg/L, pH2, 100% NaCl)

### 2.3.2 Dérivatisation sur la fibre

D'après Lord et Pawliszyn (2000), la plus intéressante et performante des techniques est l'extraction en simultanée avec la dérivatisation. Au préalable, la fibre est dopée avec l'agent dérivatisant, puis, dans un second temps, la fibre « greffée » est plongée dans 3 mL d'échantillon. Les analytes sont alors extraits et simultanément convertis en analogues ayant plus d'affinité avec la fibre et stabilisés thermiquement.

Dans notre cas, le greffage se fait en espace de tête, la fibre est placée 10 minutes au-dessus de 10 µL de PFBBr chauffé (l'agent dérivatisant se vaporise). Dès lors que la fibre est greffée avant l'extraction, les réponses chromatographiques sont fortement améliorées pour les herbicides phénylurées et lorsque le pH est ajusté en dessous du pKa des herbicides acides, l'extraction du 2,4 MCPA, MCPP, 2,4 D, et Bromoxynil est multipliée par 100.

Les aryloxyacides et les phénylurées sont très solubles dans l'eau et peu volatils. Dès lors, il paraît difficile de les extraire en headspace et cette technique n'a donc pas été testée. La dérivatisation dans l'injecteur après désorption des analytes de la fibre n'a pas été expérimentée non plus. En effet, en ajoutant directement le PFBBr dans l'injecteur, il pourrait très facilement salir la trappe à ions.

### 2.3.3 Post-dérivatisation

Il est également possible d'extraire les composés dans un premier temps, puis d'effectuer la dérivation dans un second temps (Lee et al, 1998). La fibre (PDMS/DVB) est plongée 60 minutes dans 3 mL d'une solution à 100 µg.L<sup>-1</sup> chauffée à 50°C, saturé en NaCl, de pH 2 puis elle est placée 10 minutes en headspace dans un vial contenant 10 µL de PFBBr. Dans l'ensemble les extractions sont plus faibles sauf pour le diuron (Figure 4.16). Deux hypothèses sont possibles pour expliquer ce résultat : soit les composés non dérivatisés ont peu d'affinité avec la fibre dans cette forme, soit la dérivation est défavorisée sur la fibre.

### 2.3.4 Conclusion

La figure 4.16 résume les résultats obtenus pour chaque méthode, il y apparaît que pour la majorité des composés, le meilleur résultat ait été obtenu lorsque la fibre est greffée avec le dérivatisant avant l'extraction par SPME. Nous avons donc choisi de poursuivre l'optimisation en utilisant cette méthode.

## 2.4 Les paramètres d'optimisation de la SPME

### 2.4.1 Le Choix de la fibre

Afin de choisir la fibre la plus adaptée à l'extraction de nos composés, tous les autres paramètres de la SPME ont été fixés. La solution à 10 µg.L<sup>-1</sup> est saturée en NaCl et le pH est fixé à 2. La fibre est dopée pendant 10 minutes au-dessus de 10 µL de PFBBr, puis plongée dans 3 mL de solution agitée et chauffée à 50°C (±3°C) pendant 1 heure.

Les rendements d'extraction de quatre fibres ont été comparés : PDMS 100 µm, PA 85 µm, PDMS/DVB 85 µm et CAR/PDMS 65 µm.

La fibre enrobée de 100 µm de polydiméthylsiloxane (PDMS 100 µm) est couramment utilisée pour les composés volatils ayant un faible poids moléculaire. La fibre enrobée de polyacrylate (PA 85 µm) est plus efficace pour les composés très polaires ou semi-volatils. Les composés polaires plus volatils comme les alcools et les amines sont adsorbés de façons plus efficaces et relâchés plus rapidement avec la fibre enrobée de 65 µm de polydiméthylsiloxane/divinylbenzène (PDMS/DVB).

La fibre recouverte de carboxen/ polydiméthylsiloxane (CAR/PDMS) est préconisée par Supelco® pour une large gamme de composés organiques et polaires dont la masse molaire est inférieure à 225 Da.

Les aryloxyacides sont plutôt polaires mais peu volatils (Tableau 4.9). A priori, les fibres de polyacrylate ou de PDMS/DVB correspondraient le mieux à ces composés acides (Nilsson et al, 1998). Les PUHs présentant une fonction amine et le bromoxynil une fonction alcool s'adapteraient plutôt à la PDMS/DVB.



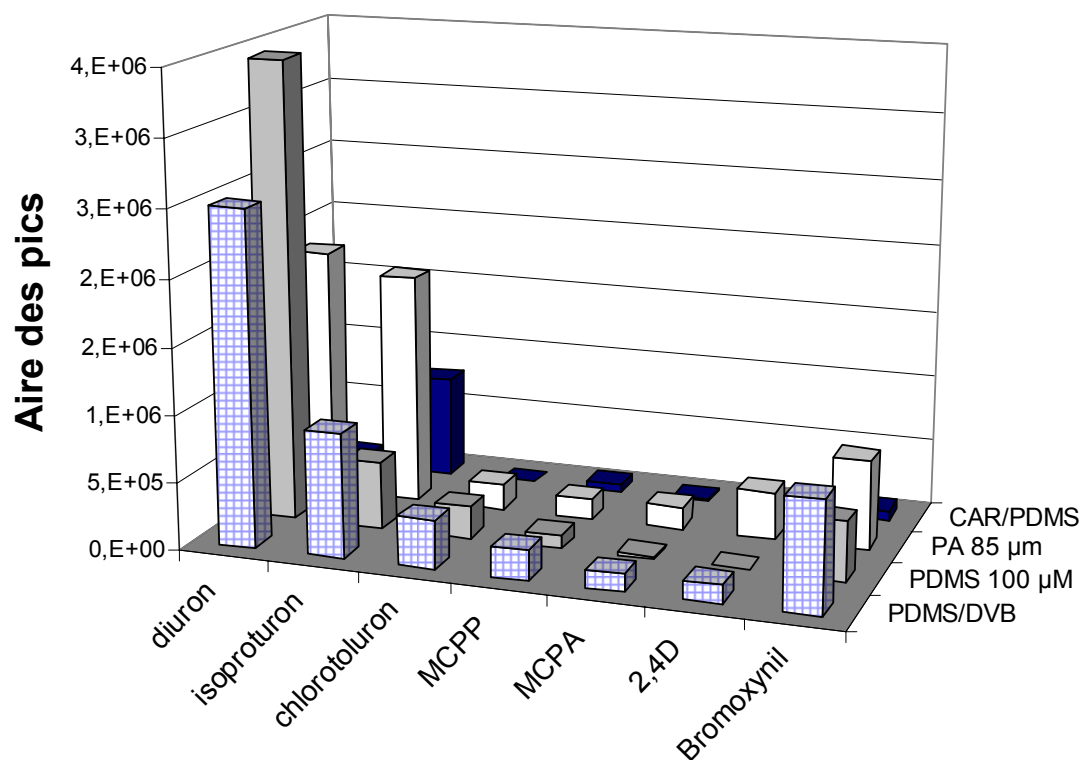


Figure 4.17: Comparaison de 4 fibres (Solution à 100 µg.L<sup>-1</sup>, pH2, 100% NaCl)

L'efficacité des fibres résulte aussi du temps mis pour atteindre l'équilibre. Ainsi une fibre dont l'épaisseur est faible atteindra plus vite l'équilibre car le volume est plus faible et le temps de diffusion des analytes dans la fibre est plus court. Mais une fibre épaisse ayant un volume plus important retiendra plus de composés et ainsi permettra d'atteindre une meilleure sensibilité. Le temps d'extraction a été fixé à 60 minutes pour la comparaison des différentes fibres. Mais il se pourrait très bien que les tendances s'inversent et ainsi qu'une fibre permette une meilleure extraction mais à un temps beaucoup plus long.

Il a été rapidement observé que la PA et la PDMS/DVB étaient bien plus efficaces que la PDMS et la CAR/PDMS (Figure 4.17). L'extraction des aryloxyacides est faible avec la PDMS, par contre elle est assez performante pour les PUHs. La CAR/PDMS est la moins efficace, faible à la fois pour les aryloxyacides et les PUHs. La fibre de polyacrylate et la PDMS/DVB sont équivalentes, elles extraient tous les composés.

La PA n'a pas pu être utilisée car celle-ci se dégrade très vite au contact du produit dérivatisant (PFBBR) bien que le greffage se face en headspace. En effet, au bout de 4 à 5 utilisations, le polyacrylate se détache de l'aiguille de silice. Les temps d'équilibre des différentes fibres n'ont pas tous été testés étant donné que seule la PDMS/DVB pouvait convenir à l'extraction des différents types de pesticides, bromoxynil, PUHs et aryloxyacides. Bien qu'il ait été observé que la fibre PDMS/DVB présentait un vieillissement accéléré (Lambropoulou and Albanis, 2001), elle a été retenue pour la suite de l'étude.

### 2.4.2 Temps nécessaire pour atteindre l'équilibre

Le temps d'extraction est établi en traçant la réponse chromatographique en fonction du temps d'exposition de la fibre. Il a déjà été montré précédemment que la SPME repose sur un équilibre entre la phase liquide et la phase solide. Dans cette partie, il s'agit de fixer le temps d'extraction associé au temps de la réaction de dérivation.

La fibre (PDMS/DVB) est dopée pendant 10 minutes au-dessus de 10  $\mu\text{L}$  de PFBBr, puis plongée dans 3 mL d'une solution à 10  $\mu\text{g.L}^{-1}$  saturée en NaCl, de pH 2, agitée et chauffée à 50°C ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ) pendant un temps variant de 15 à 120 minutes.

La figure 4.18 montre des tendances similaires pour 3 pesticides (Bromoxynil, diuron, isoproturon). En effet, une phase plateau est atteinte très lentement à partir de 120 minutes d'exposition. Par contre, pour les aryloxyacides (2,4 D, MCPP et 2,4 MCPA) le plateau est atteint plus rapidement (augmentation plus forte à partir de 30 minutes et jusqu'à 60 minutes d'extraction) et après 60 minutes d'extraction, une baisse de la réponse est observée pour les trois composés. Ces 3 composés étant très solubles et le temps d'extraction long, il est possible qu'une partie des composés s'hydrolyse après 60 minutes d'extraction.

Afin de concilier une bonne sensibilité et un temps d'extraction raisonnable, celui-ci a été fixé à 60 minutes, bien que l'isoproturon ne soit qu'à 66% de l'équilibre, le diuron à 80% et le bromoxynil à 67%. Le chlorotoluron est trop faiblement extrait pour déterminer son temps d'extraction.

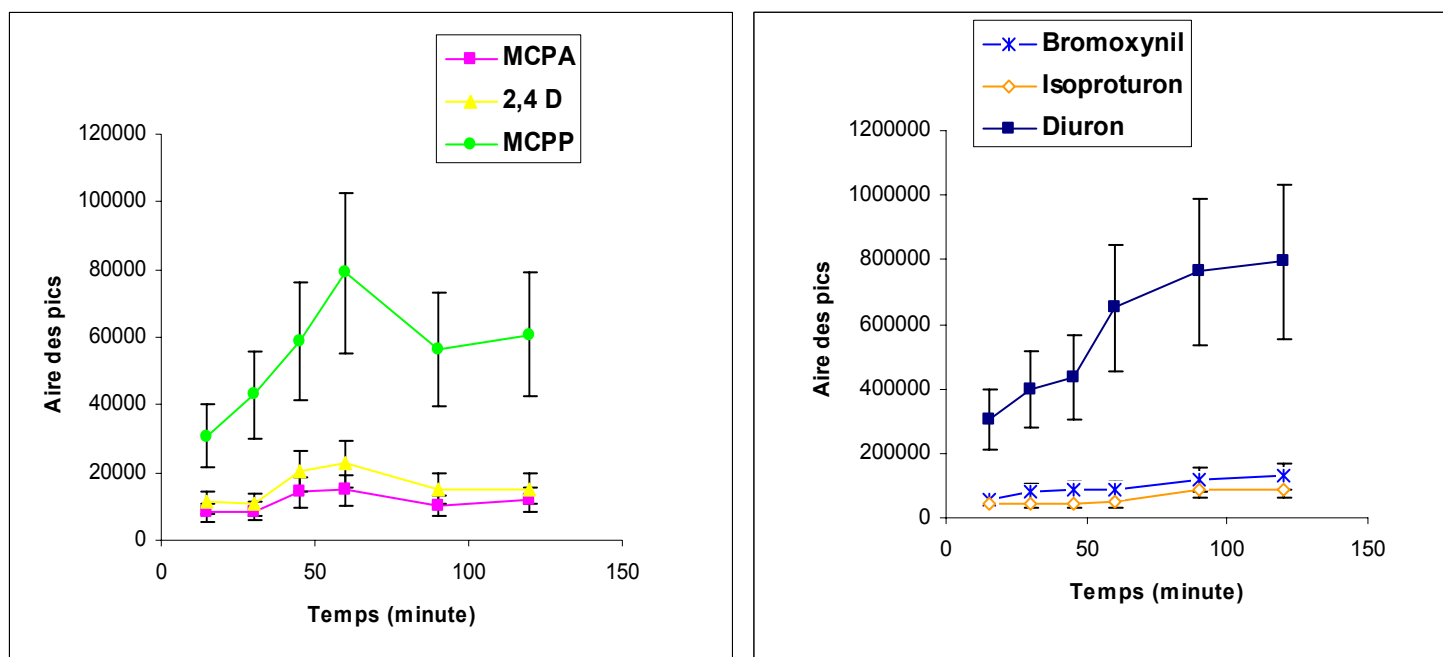


Figure 4.18: Variation du temps d'extraction pour les différents pesticides dérivationnés sur la fibre (Fibre (PDMS/DVB) dopée 10 minutes avec 10  $\mu\text{L}$  de PFBBr, 3 mL d'une solution à 10  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , chauffée à 50 °C, 100% NaCl, pH 2 )

### 2.4.3 Température d'extraction

Température et durée d'extraction sont liées. Ainsi, en augmentant la température, il est possible d'atteindre plus rapidement une phase plateau (Gerecke et al, 2001). Mais la température a également pour effet de baisser le coefficient de partition de la fibre et ainsi de diminuer la quantité d'analyte extraite (Lord et Pawliszyn, 2000). Il s'agit donc de trouver un compromis entre durée et température d'extraction afin que la méthode soit assez sensible pour l'analyse des produits phytosanitaires présents dans les eaux de pluie.

Il est donc intéressant d'observer les effets de la température sur l'extraction et la dérivation de ces analytes. La fibre (PDMS/DVB) est dopée pendant 10 minutes au-dessus de 10  $\mu\text{L}$  de PFBBr, puis plongée 60 minutes dans 3 mL d'une solution à 10  $\mu\text{g.L}^{-1}$  saturée en NaCl et de pH 2. La température d'extraction (de 34°C à 78°C ( $\pm 2^\circ\text{C}$ )) est tracée en fonction de l'aire des pics pour chaque composé dans la figure 4.19.

L'extraction des PUHs ne montrent pas de réelle variation avec la température, une légère baisse est tout de même remarquée pour l'isoproturon lorsque la température de 70 °C est dépassée et l'extraction du chlorotoluron reste trop faible. Par contre, pour les autres composés, l'augmentation de la température permet une forte augmentation de l'extraction notamment pour le bromoxynil dont le rendement d'extraction est multiplié par 5. Il se peut que la température intervienne peu sur l'extraction mais favorise surtout la dérivation.

Afin d'obtenir une bonne sensibilité pour l'isoproturon dont l'analyse est difficile, la température d'extraction a été fixée à 68°C bien que pour la majorité des composés ce ne soit pas la température optimale.

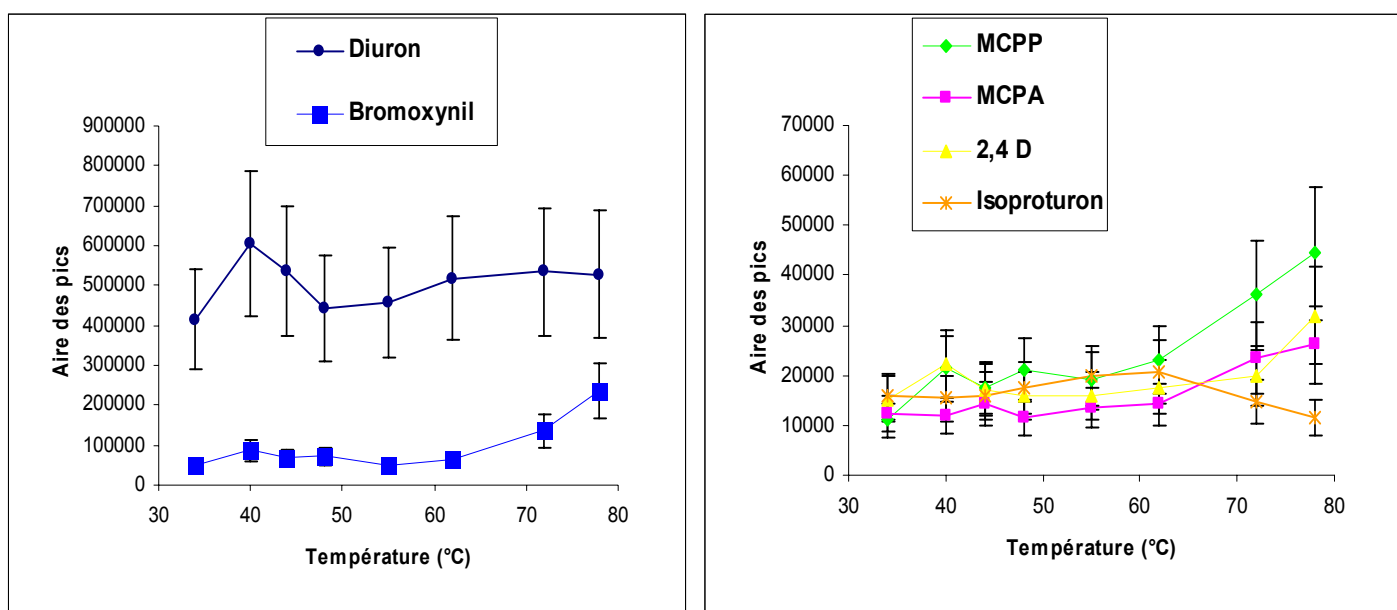


Figure 4.19: Evolution de l'extraction en fonction de la température d'extraction (Fibre (PDMS/DVB) dopée 10 minutes avec 10  $\mu\text{L}$  de PFBBr, 60 minutes dans 3 mL d'une solution à 10  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , 100% NaCl, pH 2)

### 2.4.4 Effets du pH

L'ajout de sel ou d'acide dans les solutions aqueuses peut amener un accroissement de l'extraction. Mais, seuls les composés ayant un pKa inférieur à 7 sont influencés par une variation du pH (Buchholz and Pawliszyn, 1994). Plus les composés vont présenter un pKa inférieur à 7, plus le fait d'ajuster le pH à une valeur inférieure au pKa va améliorer l'extraction. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'à pH neutre, ces analytes sont présents dans la solution aqueuse sous leur forme ionique, tandis qu'à pH acide l'équilibre acide-base se déplace vers la forme neutre qui a plus d'affinité avec la fibre.

Afin de montrer la nécessité de fixer le pH à une valeur inférieure au pKa des pesticides acides, le pH d'une solution à 10  $\mu\text{g.L}^{-1}$  pour le diuron, 2,4 D, MCPP, 2,4 MCPA, bromoxynil et 100  $\mu\text{g.L}^{-1}$  pour le chlorotoluron et isoproturon a été ajusté à 2, 4 ou 6 avant l'extraction en ajoutant de l'acide orthophosphorique et à un pH de 8 en ajoutant de l'hydroxyde de sodium (Figure 4.20). La fibre (PDMS/DVB) est dopée pendant 10 minutes au-dessus de 10  $\mu\text{L}$  de PFBBR, puis plongée 60 minutes dans 3 mL d'une solution chauffée à 68 °C saturée en NaCl et dont le pH a été ajusté.

Comme on peut s'y attendre les aryloxyacides (MCPP, 2,4 MCPA, 2,4 D) sont peu, voire pas du tout extraits à pH neutre. En effet, les composés acides sont alors sous leur forme dissociée dans l'eau, forme ayant peu d'affinité avec la fibre. De plus la réaction de dérivatisation par le PFBBR nécessitant la présence d'un hydrogène acide est défavorisée. Les extractions du bromoxynil et du diuron sont également fortement améliorées à pH 2, par contre les extractions de l'isoproturon et du chlorotoluron ne sont pas influencées par une baisse du pH. En effet, les PUHs ont la même forme moléculaire à pH neutre qu'à pH acide, ils restent neutres (Berrada et al, 2000). Bien que faisant partie de la même famille des PUHs, le diuron n'adopte pas les mêmes comportements. Le pH a donc été fixé à 2, valeur en dessous des pKa de nos produits phytosanitaires (Tableau 4.9).

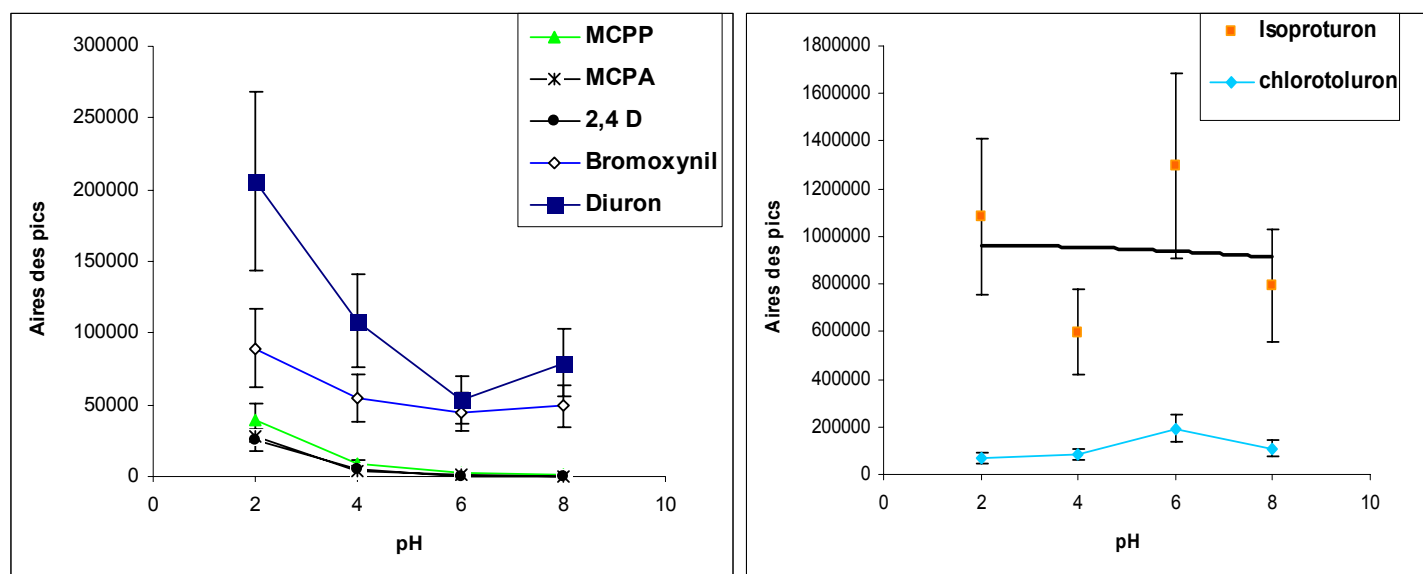


Figure 4.20: Evolution de l'extraction en fonction du pH (Fibre (PDMS/DVB) dopée 10 minutes avec 10  $\mu\text{L}$  de PFBBR, 60 minutes, 68°C, dans 3 mL d'une solution à 10 (a) et 100 (b)  $\mu\text{g/L}$ , 100% NaCl)

### 2.4.5 Force ionique de l'échantillon

Afin d'améliorer l'extraction, il est possible d'ajouter un sel à la solution aqueuse, ce qui a pour effet d'augmenter la force ionique et ainsi de baisser la solubilité des analytes dans l'eau. Le diuron, bromoxynil et 2,4 D sont très solubles dans l'eau (Tableau 4.9). Ainsi, le fait d'ajouter un sel augmente fortement leurs extractions (la réponse chromatographique du bromoxynil est multipliée par 7) (Figure 4.21). Mais l'augmentation peut aussi être due au fait que l'ajout de sel favorise la dérivation (Henriksen et al, 2001). Le MCPP et le 2,4 MCPA sont moins solubles, augmenter la force ionique améliore l'extraction mais à partir de 75 % de NaCl, les effets de la force ionique deviennent négatifs. Ces composés sont moins polaires que les autres, ainsi quand la force ionique augmente, les interactions sel/analyte prédominent et, par conséquent, il est plus difficile pour les composés peu polaires d'approcher la fibre (Carabias-Martinez et al, 2003). L'isoproturon et le chlorotoluron sont des composés très solubles (Tableau 4.9), ainsi lorsque la quantité de sel est inférieure à 25%, il n'y a pas d'extraction, par contre si la quantité de sel dépasse 75%, l'extraction devient beaucoup moins efficace. Il se peut que l'activité de l'isoproturon devienne trop faible lorsque la force ionique est trop forte. Une saturation à 75 % en NaCl, semble être un bon compromis pour les différents pesticides.

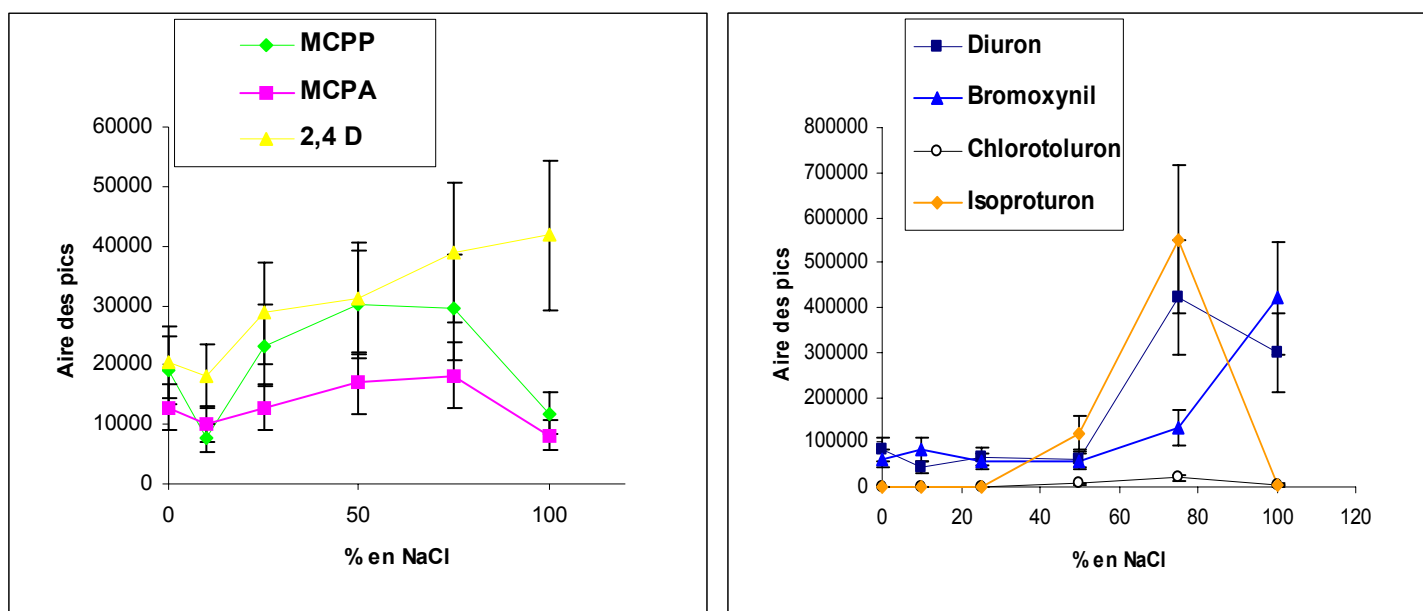


Figure 4.21: Evolution de l'extraction en fonction du pourcentage en NaCl (Fibre (PDMS/DVB) dopée 10 minutes avec 10  $\mu\text{L}$  de PFBBr, 60 minutes, 68°C, dans 3 mL d'une solution à 10 et 100  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH 2)

### 3 Validation et performance de la méthode

#### 3.1 Conditions d'extraction et d'analyse

Afin de vérifier que tous les composés sont bien extraits après 5 minutes de désorption, un blanc a été effectué avec la même fibre, confirmant qu'il ne reste aucune trace. En faisant varier la quantité de PFBBBr de 10 à 100  $\mu\text{L}$  lors du dopage de la fibre, aucune amélioration du rendement de dérivation n'est remarquée mais une augmentation de produits parasites est observée. Les extractions s'effectueront dans les conditions résumées dans le tableau 4.10.

Tableau 4.10 : conditions d'extraction par SPME pour les pesticides du groupe II

Fibre utilisée	Conditions de dérivation	Conditions d'adsorption			Conditions de désorption	
		Temps (min)	Température (°C)	% NaCl	Temps (min)	Température (°C)
PDMS/DVB 65 $\mu\text{m}$	Greffage de la fibre 10 min avec 10 $\mu\text{L}$ de PFBBBr	60	68	75	5	250

#### 3.2 Calibration

Les équations de calibration ont été déterminées en effectuant à 3 reprises les extractions de chaque étalon (0,5; 1; 2,5; 5; 7,5; 10  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) dans les conditions expérimentales optimisées et décrites dans le tableau 4.9. Le tecnazen a été utilisé comme étalon interne de quantification et ajouté dans chaque échantillon à une concentration de 10  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Les équations de calibration et les coefficients de corrélation sont reportés dans le tableau 4.11. La linéarité n'est pas parfaite surtout pour le bromoxynil et l'isoproturon et les coefficients de variation sont élevés. Pourtant lorsque nous avons effectué la dérivation dans l'hexane, les coefficients de corrélation obtenus étaient bons (supérieurs à 0,991) et les coefficients de variations peu élevés (de 4,58 pour MCPP à 28,5 pour le chlorotoluron).

Certains auteurs ont également montré que la méthode de dérivation dans l'hexane était linéaire et ont alors déduit que la mauvaise linéarité proviendrait plutôt de la SPME (Henriksen et al, 2001). Les équations de calibration ont alors été tracées à l'aide d'équations polynomiales du second degré (Figure 4.22). Ces équations permettent d'améliorer les coefficients de corrélation notamment pour le MCPP, le 2,4 MCPA, le 2,4 D et le chlorotoluron (Tableau 4.11).

Les coefficients de variations ont été calculés en faisant la moyenne des résultats obtenus pour chaque étalon, ils varient de 32 à 36 %. Ces coefficients sont élevés mais comprennent les nombreuses incertitudes de la méthode : incertitudes dues à la SPME, incertitudes dues au rendement de la dérivation, incertitudes dues au spectromètre de masse.

Tableau 4.11 : Paramètres de quantification de la SPME pour les pesticides du groupe II

Composés	Equations	Coefficient de corrélation (R <sup>2</sup> )	Coefficient de variation (%)
diuron	$y = 0,5671x + 0,0067$	0,991	36
isoproturon	$y = 1,1614x + 0,0385$	0,978	34
chlorotoluron	$y = 0,2466x^2 + 0,3322x - 0,0065$	0,992	32
MCPP	$y = 0,2524x^2 + 16,36x + 0,006$	0,996	33
2,4 MCPA	$y = 0,2201x^2 + 0,1319x + 0,0009$	0,993	33
2,4D	$y = 0,2524x^2 + 0,1636x + 0,006$	0,996	37
Bromoxynil	$y = 5,426x - 0,078$	0,990	36

Les limites de quantification ont été déterminées de façon à ce que le rapport signal/bruit soit supérieur à 3. Elles permettent d'atteindre des limites de détection bien inférieures à 0,1 µg.L<sup>-1</sup> pour 5 des composés (la limite maximale permise pour la concentration des pesticides dans les eaux potables fixée par l'union européenne) (Tableau 4.12). Notre méthodologie après optimisation a permis d'être aussi sensible que dans la plupart des études et même plus sensible que Nilsson et al. qui ont utilisé la même dérivation pour les aryloxyacides (Tableau 4.12). Seuls Gerecke et al. (2001) obtiennent des limites de détection beaucoup plus basses mais ceci au dépend d'une méthodologie complexe.

La combinaison de la SPME et de la dérivation est compliquée par la présence d'eau. Néanmoins, la méthodologie mise en place permet l'analyse des aryloxyacides, du bromoxynil et des PUHs. Elle permet même d'atteindre des limites de détection très intéressantes pour les aryloxyacides, le bromoxynil et le diuron. Seul inconvénient de la méthode : la relative instabilité due probablement à l'association des erreurs provenant de la dérivation et de la SPME.

Composés	Notre Etude	Nilsson et al. 1988	Catalina et al, 2000	Gerecke et al, 2001	Carabias-Martinez et al. 2003	Henriksen et al, 2001	Lee et al, 1998	
<b>Méthodes</b>	SPME/DERIVATISATION (PFBBR) CPG/MS/MS	SPME/DERIVATISATION (PFBBR) CPG/MS	DERIVATISATION/ LLE/ CPG/MS	SPE/DERIVATISATION (Iodométhane)/SPME /CPG/MS	SPME/ CPG/MS	DERIVATISATION(BuCf) SPME CPG/MS	SPME/ Dérivatisation/ CPG/MS	
							Fibre de polyacrylate	Fibre de polydiméthyl syloxane
<b>diuron</b>	0,01			0,0003				
<b>isoproturon</b>	1			0,06	0,02			
<b>chlorotoluron</b>	1				0,11			
<b>MCPP</b>	0,05	0,1	0,025			0,81	0,02	0,03
<b>2,4 MCPA</b>	0,05	0,5	0,040			2,3	0,02	0,75
<b>2,4D</b>	0,5	1	0,060					
<b>Bromoxynil</b>	0,01							

Tableau 4.12 : Limite de détection ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) pour les pesticides du groupe II



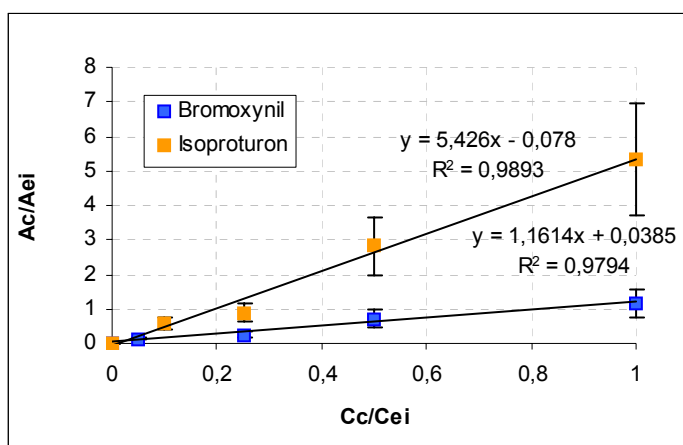
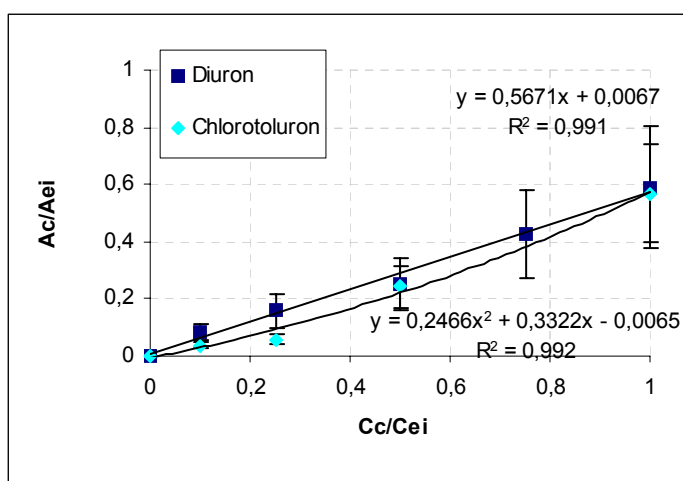
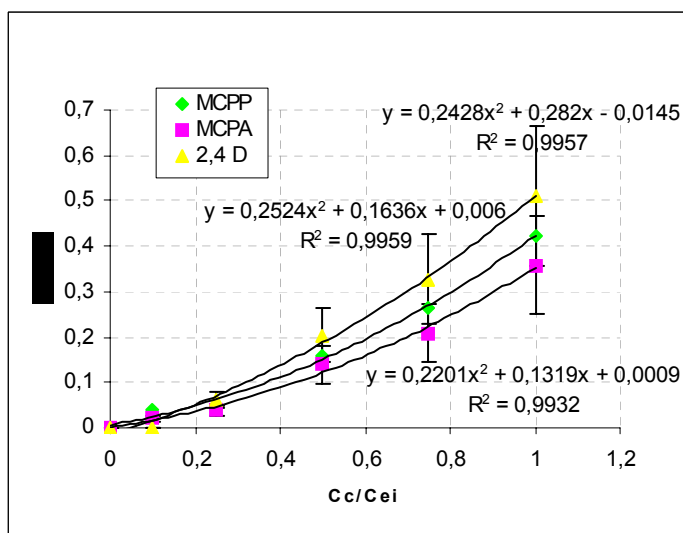


Figure 4.22: Equations de calibration tracées pour des concentrations allant de 0,5 µg.L<sup>-1</sup> à 10 µg.L<sup>-1</sup> (moyenne de 3 injections). Les barres verticales représentant la déviation standard.

Ac : Aire des pics du composé





Aei : Aire du pic d'étalon interne (Tecnazen)

Cc : Concentration du composé

Cei : Concentration de l'étalon interne (10 µg.L<sup>-1</sup>)

### 3.3 Conclusion

Les produits phytosanitaires appliqués dans la région Alsace ont été séparés en deux groupes et 4 méthodes d'analyse, correspondant chacune à une injection différente, ont été optimisées :

-  Analyse de 20 produits phytosanitaires dans l'air (phase gazeuse et particulaire) par CPG/MS/MS
-  Analyse de 7 produits phytosanitaires dans l'air (phase gazeuse et particulaire) par dérivatisation CPG/MS/MS
-  Analyse de 20 produits phytosanitaires dans l'eau (phase liquide) par SPME-CPG/MS/MS
-  Analyse de 7 produits phytosanitaires dans l'eau (phase liquide) par Dérivatisation-SPME-CPG/MS/MS

Ces 4 méthodes sont validées dans les conditions d'analyse décrites ci-dessus. Cependant, il demeure une différence entre les limites de détection des composés du premier groupe et ceux du second. Néanmoins la méthode de dérivatisation mise au point permet d'analyser les 3 types de composés différents lors d'une même injection.

Ces méthodes vont être appliquées aux échantillons naturels dans le chapitre suivant dans les limites de concentrations déterminées plus haut.

# Chapitre 5

---

## La contamination de l'atmosphère

Ce chapitre est consacré à l'exploitation des résultats obtenus lors des campagnes de terrain entreprises en 2002 et 2003 [chapitre 3, paragraphe 1.1.3]. Il débutera par une courte étude bibliographique sur les processus de transport local, régional et à longue distance des pesticides. Les résultats seront ensuite présentés en trois parties.

La première partie sera consacrée à la discussion des résultats obtenus dans l'air. Les variations saisonnières de concentrations seront dans un premier temps examinées à Strasbourg puis une comparaison des différents sites de prélèvements sera effectuée. Les phases particulaire et gazeuse ne seront pas différenciées dans un premier temps.

La deuxième partie de la présentation des résultats sera consacrée à la contamination des eaux de pluie. Une comparaison annuelle des concentrations retrouvées en zone rurale et en zone urbaine sera effectuée et discutée en fonction des paramètres physico-chimiques des produits phytosanitaires. Les résultats obtenus seront comparés avec d'autres études.

La troisième partie concernera la distribution des molécules étudiées dans les phases gazeuse et particulaire. L'importance des propriétés intrinsèques des pesticides sur cette répartition sera mise en évidence ainsi que l'influence des paramètres météorologiques sur son évolution dans le temps et l'espace. Ce type d'étude est très important lorsque l'on s'intéresse au transfert horizontal des pesticides des zones d'émissions vers des zones non cibles. En effet, le transport et l'élimination de ces composés par déposition ou par dégradation sont fortement influencés par la distribution de ces substances entre ces deux phases.

# **1 Etude bibliographique du transport local, régional et à longue distance des pesticides**

Afin d'expliquer la contamination chronique de l'atmosphère (hors périodes de traitements), des hypothèses sur l'existence de zones émettrices lointaines et/ou d'une volatilisation de post-application à partir du sol suivi d'un transport sont avancées. La catégorie de transport dans laquelle chaque produit phytosanitaire se distribuera sera fonction de sa stabilité vis-à-vis de la dégradation atmosphérique.

## **1.1 Le processus de transport local**

Les concentrations dans l'air ambiant des polluants sont maximales à proximité des sources puis tendent à diminuer au fur et à mesure que l'on s'en éloigne sous l'influence du vent, de la pluie et des différences de température, processus qui participent à leur transport et à leur dispersion (Hoff et al, 1992). D'autres facteurs prépondérants tels que les caractéristiques de l'émission, la topographie du site, la climatologie, les propriétés physico-chimiques des composés, la taille des aérosols (particulaires et liquides) influencent également le transport. Une fois les pesticides émis dans l'atmosphère, ils entrent dans la couche de mélange ou partie basse de la troposphère. Cette couche limite atmosphérique est caractérisée par un gradient de température important surtout à proximité de la surface du sol et elle est agitée par des mouvements d'apparence désordonnée dans le sens vertical et horizontal. Du fait de ce brassage incessant, sa composition chimique est assez constante : les pesticides étant distribués assez uniformément verticalement et horizontalement à l'intérieur de cette couche. Les conditions de dispersion sont bonnes lorsque les situations sont dépressionnaires (basses pressions) car les turbulences de l'air sont alors assez fortes. Le vent est également un facteur essentiel expliquant la dispersion des émissions polluantes, la dispersion augmentant avec la vitesse et la turbulence du vent.

Les mouvements verticaux dépendent principalement des conditions atmosphériques, notamment du gradient thermique vertical de la température de l'air. Normalement, l'air immobile de l'atmosphère se refroidit avec l'altitude selon un gradient de  $0,65^{\circ}\text{C}$  par 100 m. Lorsque ce gradient est plus élevé en raison de la chaleur du sol ou de la présence d'air froid en altitude, on dit que l'atmosphère est instable. L'instabilité favorise les mouvements ascendants. Les inversions de température sont des cas particuliers où la stabilité de l'air est particulièrement importante puisque l'atmosphère, au lieu de se refroidir avec l'altitude se réchauffe jusqu'à un certain niveau appelé niveau d'inversion. Ce niveau représente une discontinuité thermique qui bloque toute possibilité d'échange vertical. En cas d'inversion thermique, les polluants sont bloqués dans les basses couches de l'atmosphère.

Le transport des pesticides au niveau local peut se confiner à l'environnement proche du lieu d'application (une dizaine de kilomètre). Dans ce type de transport les polluants restent dans la basse troposphère. En général, les concentrations les plus élevées sont retrouvées à proximité du site d'application et pendant les périodes de traitements.

## **1.2 Le transport régional et à longue distance**

La nuit avec le refroidissement, la hauteur de la couche de mélange diminue et les polluants se retrouvent dans un environnement moins turbulent qui leurs permet d'être transportés horizontalement sur de longues distances.

Lorsque les polluants atteignent la moyenne ou haute troposphère (5-16 kilomètres), le temps de résidence augmente et donc la distance de transport. Les masses d'air contaminées par une accumulation de polluants émis à partir de zones sources peuvent ainsi circuler autour de la terre. Il s'agit d'un transport « longue distance » lorsque les distances atteignent la centaine de kilomètres.

Le transport des pesticides dans la haute troposphère peut durer de plusieurs semaines à plusieurs mois. Les pesticides peuvent même atteindre la stratosphère, la distribution devient alors globale (Dickerson et al, 1987). Le transport des polluants dépend de la circulation générale des vents dans l'atmosphère. La répartition et le dynamisme des masses d'air sont en effet déterminés par la proximité des hautes pressions subtropicales et des hautes pressions polaires. Ces masses d'air chaud et d'air froid ne se mélangent pas mais elles génèrent des différences de pression qui sous l'action du jet-stream s'organisent en systèmes dépressionnaires individualisés qui se déplacent d'ouest en est.

Les premières mesures de pesticides dans les neiges de l'Antarctique datent du milieu des années soixante, elles ont permis de mettre en évidence l'existence d'un phénomène de transport à longue distance qui peut expliquer la présence de produits phytosanitaires à des milliers de kilomètres des zones où ils sont habituellement appliqués. De nombreux scientifiques se sont intéressés à la contamination des régions polaires (air, neige, glace, mammifères marins et poissons,) et les publications relatives à ce sujet sont nombreuses comme le rappellent Unsworth et al. (1999).

Le phénomène de transport à longue distance a également été observé lors de la contamination des eaux des Grands Lacs de l'Amérique du Nord, en particulier par les organochlorés, dans les années 70. L'air se chargeait en pesticides dans les zones de grandes cultures américaines et remontait vers le Nord, où les produits phytosanitaires étaient redéposés sous formes de pluie, de neige ou de dépôts secs (Eisenreich et al, 1981, Chan and Perkins, 1989 ; Chan et al, 1994).

### 1.3 Traceurs d'émission

Les pesticides organochlorés (OCs) sont généralement très stables et se peuvent donc être transportés sur de longues distances. Parmi ceux-ci, les hexachlorocyclohexanes (HCHs) ont été décrits comme les composés organiques chlorés les plus abondants, leur présence ayant même été observée dans l'atmosphère de zones reculées comme les zones polaires (Oehme and Maho, 1984).

Jusqu'en 1978, un mélange d'isomères d'hexachlorocyclohexane ( $\alpha$ HCH,  $\beta$ HCH,  $\gamma$ HCH) aussi appelé HCH technique, était utilisé comme insecticide. Il contenait en proportion de 50% à 80% de  $\alpha$ -HCH, de 8 à 15% de  $\gamma$ -HCH et quelques traces de  $\beta$ -,  $\delta$ -,  $\epsilon$ -HCH. Ce mélange a alors été remplacé par le lindane composé à plus de 90% de l'isomère  $\gamma$ -HCH, le seul ayant des propriétés insecticide. Le lindane « pur » a été utilisé en France (jusqu'en 2000) alors qu'il était déjà interdit dans les autres états membres de la CEE. Cette différence dans la composition du pesticide est à l'origine de la grande variabilité du rapport entre les concentrations atmosphériques de  $\alpha$ -HCH et de  $\gamma$ -HCH en différents points du globe. Plusieurs auteurs ont suggéré que ce rapport  $\alpha/\gamma$  pouvait être utilisé comme traceur pour mettre en évidence l'origine des masses d'air (Wittlinger and Ballschmitter, 1987 ; Atlas and Giam, 1988).

Les différents isomères d'un pesticide non pas forcément le même temps de résidence dans l'atmosphère. Ainsi, il a été remarqué que l'isomère  $\gamma$ -HCH pouvait être transformé en  $\alpha$ -HCH par réactions photochimiques et que dès lors  $\gamma$ -HCH disparaissait plus vite que  $\alpha$ -HCH. Oehme and Mano (1984) en ont déduit que le rapport pouvait aussi être utilisé comme indicateur de l'âge des masses d'air.

Hoff et al. (1992) montrent qu'un rapport inférieur à 1 est caractéristique d'une émission récente de lindane, et qu'un rapport supérieur à 3 indique une émission de lindane plus ancienne ou un transport à longue distance d'une région où le HCH est encore utilisée.

Actuellement l'étude des différents isomères et notamment le calcul du rapport entre les concentrations atmosphériques de  $\alpha$ -HCH et de  $\gamma$ -HCH du lindane n'apporte plus les mêmes informations étant donnée que le  $\gamma$ -HCH n'est plus du tout appliqué dans les pays développés. Cependant, il demeure intéressant d'observer le devenir de cet insecticide relativement persistant dans l'atmosphère.

## RESULTATS ET DISCUSSION

### I) Concentrations dans les phases gazeuse et particulaire

#### **1 Bilan global de la contamination**

Les campagnes de prélèvement d'air qui ont été menées en 2002 et 2003 permettent d'étudier la contamination de la zone urbaine pendant deux années successives et de comparer les concentrations en zone urbaine avec deux zones d'influence rurale. Les concentrations en produits phytosanitaires sur les différents sites pour les 4 campagnes de prélèvement se trouvent en annexe 4. Les profils de concentration obtenus ne sont pas identiques pour tous les pesticides (Figures 5.1 à 5.9). En effet, les proportions de ces molécules varient en fonction des sites mais également en fonction de la période de l'année et du prélèvement. Des molécules indicatrices d'utilisations spécifiques peuvent être déterminées.

Les résultats des analyses montrent que, comme attendu, la concentration totale (gaz et particule) en pesticides dans l'air est souvent supérieure en zone rurale, à proximité du lieu d'application. En effet, les concentrations mesurées au niveau du site de Geispolsheim sont les plus élevées, elles sont plus faibles à Gamsheim et encore inférieures à Strasbourg. Des résultats semblables ont déjà été obtenus dans d'autres études similaires (Chevreuil et al, 1996 ; Foreman et al, 2000 ; Coupe et al, 2000). Les concentrations obtenues sont également supérieures pendant les périodes d'application pour la majorité des produits. Ainsi, l'alachlore, le métolachlore et l'atrazine sont essentiellement mesurés dans l'air pendant leur période d'application, ils disparaissent ensuite rapidement. D'autres comme le lindane, le diuron et l'endosulfan peuvent persister très longtemps après leur utilisation.

Les herbicides sont les produits phytosanitaires les plus largement mesurés dans l'air (Scheyer et al, 2003). Cela peut être mis en relation avec leur plus grande abondance en terme de nombre de molécules dans la liste de produit choisis mais aussi avec les quantités utilisées. Une influence combinée des tonnages de pesticides utilisés au niveau de la Région Alsace et de la volatilité de ces pesticides, sur leurs concentrations dans l'air a été constatée.

Nous avons remarqué que le nombre de pesticides retrouvés dans l'atmosphère paraît faible par rapport au nombre total analysé et ceci avait déjà été observé dans d'autres études (Chapitre 1, Figure 1.5).

Plusieurs raisons peuvent expliquer la non-détection de certains de ces produits phytosanitaires.

La première est évidente : c'est que le produit n'a pas été appliqué ou dans des quantités très faibles. Ce qui après avoir pris connaissance du panel d'utilisation des produits phytosanitaires au niveau de l'Alsace (données UIPP, Panel BVA) est le cas pour un certain nombre des composés étudiés. Cette gamme ne nous a été fournie qu'à la fin de l'étude et le caractère de confidentialité de l'ensemble de ces données ne permet pas de préciser ici les quantités de produits phytosanitaires distribuées en Alsace.

D'après ces données, 11 composés sur les 26 matières actives étudiées n'ont pas été commercialisés, ni en 2001 ni en 2002 en Alsace. Ils n'ont donc à priori pas été appliqués lors de nos campagnes de mesure. Une différence importante de comportement par rapport aux quantités de produits utilisées a été observée. Ainsi, l'alachlore, l'atrazine, le métolachlore et l'isoproturon sont appliqués en très grande quantité en Alsace alors que les 11 autres produits étudiés sont également appliqués, mais en quantité beaucoup plus faible voire de manière exceptionnel. Certains produits utilisés en grandes quantités sont retrouvés en grandes quantités. Ainsi, les concentrations maximales observées pour l'alachlore et l'atrazine sont respectivement de 270 ng.m<sup>-3</sup> et de 27 ng.m<sup>-3</sup>. De telles concentrations n'ont cependant pas été observées pour le métolachlore (maximum : 7 ng.m<sup>-3</sup>) et l'isoproturon n'a pas été détecté. De plus, la trifluraline à priori assez peu commercialisée en Alsace, a, elle, pu être retrouvée à une concentration de 64 ng.m<sup>-3</sup>. Il est donc nécessaire de considérer d'autres facteurs pour expliquer ces résultats.

Une deuxième raison implique les propriétés physico-chimiques de ces produits phytosanitaires, qui font que les départs vers l'atmosphère soient favorisés ou que leurs temps de résidence dans l'atmosphère soient longs. Les pesticides peuvent être peu volatils, très sensible à la dégradation ou facilement redéposés [Chapitre 2]. Certains des composés étudiés sont en effet très peu persistants et présentent des temps de vie courts dans les sols et dans l'atmosphère c'est notamment le cas des organo-phosphorés.



La dernière hypothèse pouvant expliquer la non-détection des pesticides dans l'atmosphère se trouve dans la méthodologie. En effet, il se peut que la méthode ne soit pas assez sensible, que le volume prélevé soit trop faible ou que les prélèvements n'aient pas eu lieu au bon moment ni au bon endroit.

D'après les résultats obtenus, la contamination urbaine ne provient pas uniquement d'un transport du sud/sud-ouest, comme il avait été supposé au début de cette étude. En effet, la direction des vents pendant les prélèvements est située sur un axe sud/sud-ouest-nord/nord-est mais le sens a tendance à varier lors des campagnes. Le plus souvent, il s'agissait plutôt d'un vent provenant du nord, emportant les pesticides d'une zone également cultivée mais de façon moins intense. Ce dernier point peut expliquer que les concentrations soient plus faibles au niveau du site de Gamsheim par rapport au site de Geispolsheim (respectivement placés au nord-est et au sud-ouest de Strasbourg) .

La campagne de prélèvement de 2002 a été perturbée par les intempéries, l'utilisation du préleveur haut volume n'étant pas possible en cas de pluie. Ainsi, des prélèvements n'ont pas pu être effectués lors de certaines périodes d'application de produits phytosanitaires malheureusement intéressantes : du 12 avril au 20 avril 2002 et au début du mois de mai où il a beaucoup plu (Annexe 3). Il est supposé que durant ces périodes, les traitements les plus importants n'ont pas été réalisés, mais il est quand même possible que durant les quelques heures d'accalmie des traitements aient tout de même été effectués. Il sera intéressant d'observer ce phénomène lors de l'interprétation des concentrations obtenues dans les pluies.

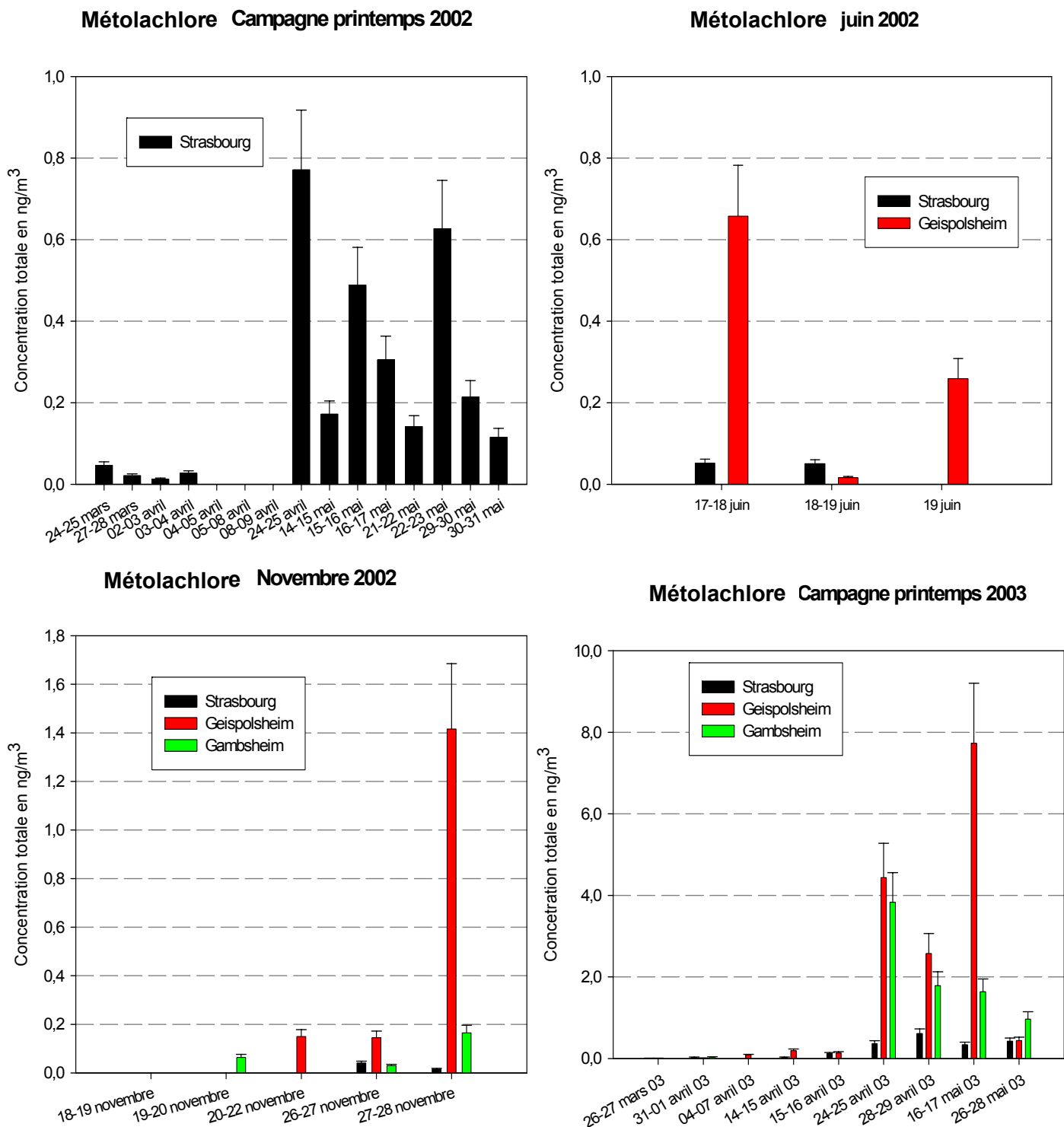


Figure 5.1 : Concentration totale (gaz+particule) en métolachlore pour les différentes campagnes sur les différents sites

## 2 Etude des variations spatio-temporelles des concentrations dans les phases gazeuse et particulaire pour les 26 produits phytosanitaires

### 2.1 Le métolachlore

Cet herbicide est un des plus utilisé avec l'atrazine et l'alachlore en Alsace. Les quantités épandues sont d'ailleurs du même ordre de grandeur. Il fait ainsi parti des pesticides retrouvés régulièrement pendant les campagnes de prélèvements et il a été détecté dans une majorité des échantillons (79/127).

Les propriétés physico-chimiques de ce composé expliquent sa présence dans l'atmosphère. En effet, sa pression de vapeur est plutôt élevée (4,2 mPa), il a donc tendance à se volatiliser facilement. Ceci peut expliquer qu'on le retrouve de façon importante juste après les traitements.

Lors de la campagne de 2002 sur le site urbain, il a été retrouvé essentiellement durant la période d'épandage qui va de fin avril 2002 à la mi-juin 2002. La concentration moyenne durant cette période est de 240 pg.m<sup>-3</sup>. Il a également été remarqué quelques traces de métolachlore fin mars et début avril qui pourraient correspondre à un désherbage précoce. Le profil de ce pesticide correspond bien à un profil saisonnier lié à son utilisation (figure 5.1). Il est très peu persistant, son temps de vie dans l'air étant plutôt faible (2-6 heures) et en effet, il n'est pas retrouvé hors des périodes d'application.

Lors de la campagne 2003, la même période de l'année a été étudiée sur trois sites. Les concentrations de métolachlore obtenues sur le site urbain en 2003 sont les mêmes qu'en 2002 (environ 240 pg.m<sup>-3</sup>). Il est également possible de comparer ces résultats à ceux observés par Sauret en 2001 (Tableau 5.1). Les niveaux de concentration obtenus en 2001 sont les mêmes que ceux obtenus en 2002 et 2003, avec la même augmentation remarquée lors des périodes de traitements. Cet herbicide a certainement été utilisé de la même façon au cours de ces trois années.

Tableau 5.1 : Comparaison des concentrations (gaz+particule) en métolachlore obtenues sur le site de Strasbourg en 2001, 2002 et 2003, en pg.m<sup>-3</sup>.

Strasbourg	Sauret (2001)	Notre étude (2002)	Notre étude (2003)
n	29	23	9
F.Q.	22	16	8
min max (moyenne)	< LQ 706 (260)	13 771 (240)	< LQ 424 (240)

n : nombre de prélèvement  
F.Q. : fréquence de détection  
L.Q. : Limite de quantification

En juin 2002, la campagne s'est déroulée sur deux sites : Strasbourg et Geispolsheim. Les concentrations retrouvées à Geispolsheim sont très importantes certainement à cause de la proximité des parcelles traitées. Ces trois prélèvements, en juin 2002, correspondent à un traitement plutôt tardif, donc plutôt rare. Par contre, les températures et l'ensoleillement étaient très importants (en moyenne 27°C sur les 3 jours et un rayonnement moyen sur les 3 jours de 2800 joule/cm<sup>2</sup>), il se pourrait alors qu'on observe une volatilisation à partir du sol ou des plantes de la parcelle située à proximité de notre site de prélèvement.

En novembre 2002, une campagne a été effectuée sur les 3 sites, campagne très perturbée par les intempéries. Les concentrations de métolachlore retrouvées durant cette période sont plus difficiles à expliquer. En effet, cette période ne correspond pas à l'utilisation habituelle du métolachlore, mais au désherbage d'hiver pour les céréales d'hiver avec de la diflufénicanil, de l'isoproturon et du chlorotoluron. Les traitements peuvent se faire dans les jours qui suivent le semis (en pré-levée) ou au stade de 2-3 feuilles des céréales. Le désherbage à cette période permet d'éviter la concurrence avec les adventices lors de la reprise de la végétation (février-mars). Une concentration importante (1,4 ng.m<sup>-3</sup>) a été mesurée le 27-28 novembre à Geispolsheim mais également à Gambenheim 200 pg.m<sup>-3</sup>. Les conditions climatiques étaient très mauvaises, l'humidité très élevée et on notait la présence d'un vent du nord faible (tableau 5.2). Il peut dès lors s'agir de traitements inhabituels ou bien d'une re-volatilisation de résidus présents dans les sols et émis lors de travaux du sol (labourage...).

Les résultats obtenus pour le métolachlore concordent avec ce qui a été avancé dans la littérature (Glotfelty et al, 1990 b). Les concentrations en pesticides dans l'air sont plus élevées au printemps et en été. Ces saisons correspondent au semis et au développement des céréales dans la plupart des pays de la zone tempérée. Par contre, en Californie ou en Floride certaines céréales sont cultivées toute l'année et l'effet saisonnier de concentration en pesticide dans l'atmosphère est moins important. L'utilisation des pesticides dépend du climat. En général, ils sont utilisés pendant la pousse de la plante. Cette croissance dépend des conditions climatiques : des températures ou des précipitations trop élevées ou trop faibles.... Ainsi, le climat peut déterminer le comportement des concentrations de pesticides dans l'air (Majewski and Capel, 1995).

Foreman et al. (2000) ont comparé dans 3 régions différentes du Mississippi, la concentration en pesticides dans l'air, en zone urbaine et en zone rurale. Dans deux des régions, le métolachlore a été retrouvé plus fréquemment en zone rurale (en moyenne dans 80 % des échantillons). Dans notre étude, la campagne menée en 2003 sur les 3 sites montre que les concentrations observées à Geispolsheim et à Gamsheim sont bien supérieures à celles de Strasbourg.

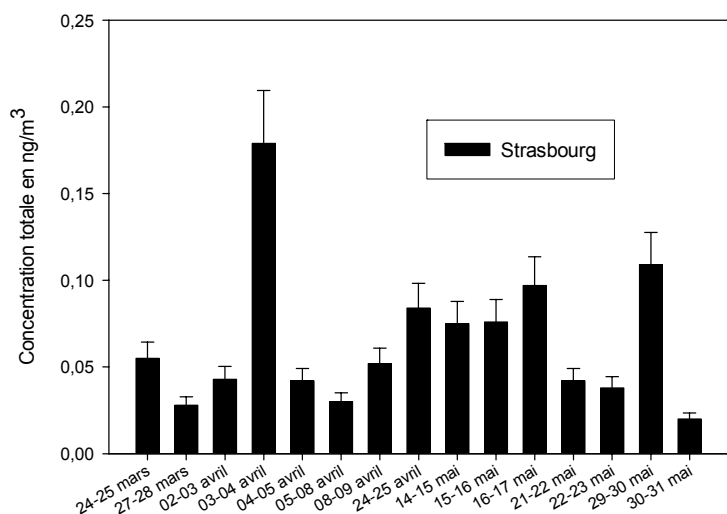
Un pic de concentration a été observé à Geispolsheim les 16-17 mai 2003 ( $7,7 \text{ ng.m}^{-3}$ ). Cette concentration très élevée pour le métolachlore peut correspondre au traitement de la parcelle située à proximité du site, une nette différence étant remarquée avec le site de Gamsheim ( $1,6 \text{ ng.m}^{-3}$ ). Lorsqu'on observe le graphique de la campagne de prélèvement 2003, les concentrations retrouvées à Gamsheim et à Geispolsheim ont le même profil, bien que toujours légèrement plus élevées au niveau du site de Geispolsheim. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce résultat :

- ✚ le site de Geispolsheim est plus proche des grandes zones de cultures de maïs
- ✚ le site de Gamsheim est plus exposé au vent, le phénomène de dilution serait alors plus important au niveau de ce site

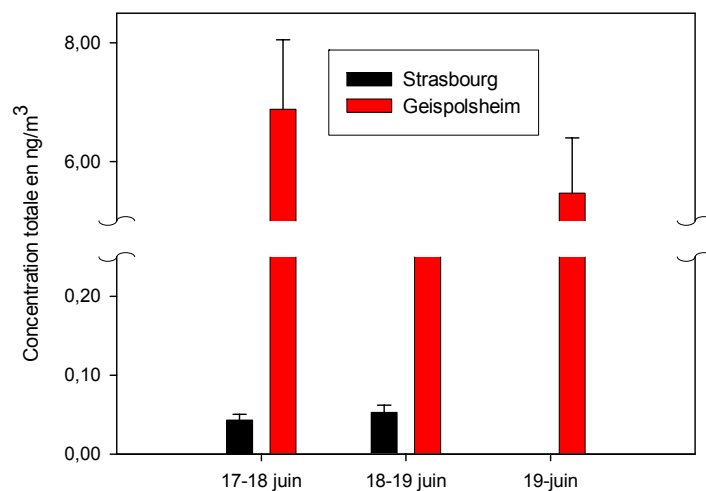
Tableau 5.2: Conditions climatiques quotidiennes moyenne à Strasbourg (données Météo France).

Dates	Vitesse du vent (m/s)	Direction du vent (rose de vent de 360°)	Humidité relative moyenne (%)	Rayonnement global (joule/cm <sup>2</sup> )	Précipitation (mm)	Température moyenne (°C)
18 juin 2002	5	300	65	2654	0	28,2
19 juin 2002	7	50	60	2410	4	25,8
19 novembre 2002	4	20	89	152	0,2	7,4
20 novembre 2002	3	40	90	384	0	6,1
27 novembre 2002	3	190	92	190	0,2	7,6
28 novembre 2002	4	190	87	377	8,6	8,6
24 avril 2003	4	180	50	2280	0	15
25 avril 2003	5	190	52	2080	0	18
28 avril 2003	8	260	52	1680	1	17
29 avril 2003	15	230	61	1010	0,4	16
16 mai 2003	4	200	60	2587	1,3	13
17 mai 2003	7	190	74	939	3,6	14
27 mai 2003	8	50	62	1494	0	19
28 mai 2003	7	30	73	2274	0	20

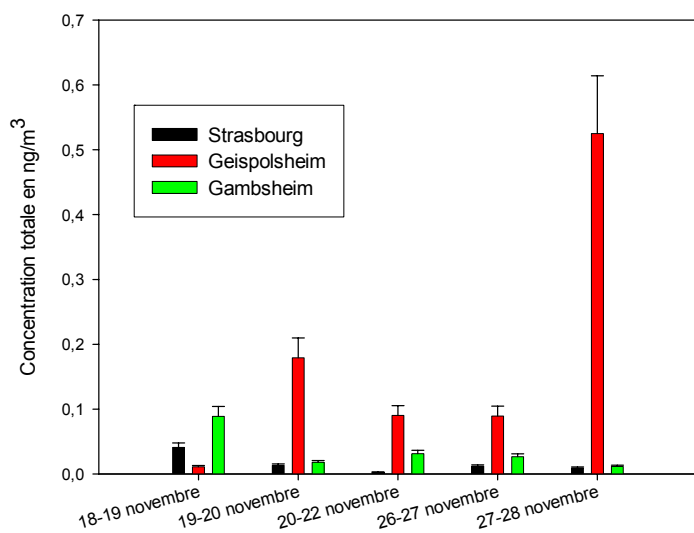
Trifluraline Campagne printemps 2002



Trifluraline juin 2002



Trifluraline novembre 2002



Trifluraline Campagne printemps 2003

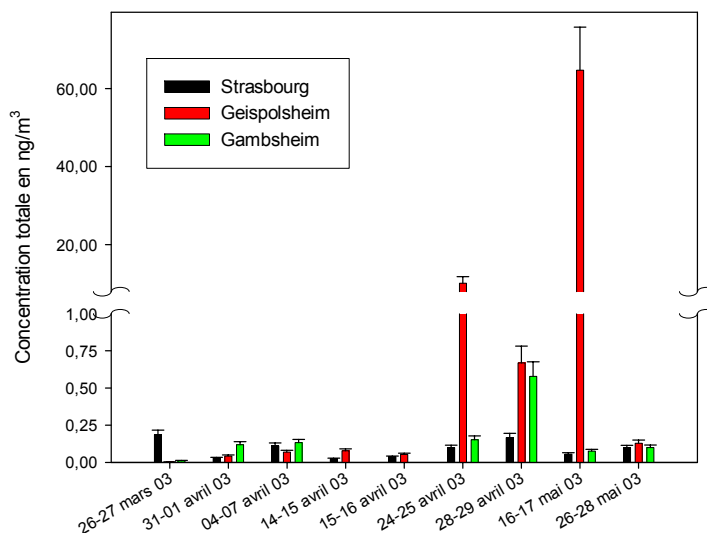


Figure 5.2 : Concentration totale (gaz+particule) en trifluraline pour les différentes campagnes sur les différents sites

## 2.2 La trifluraline

La trifluraline est un composé dont les quantités épandues sont plutôt faibles en Alsace (1000 fois moins que l'atrazine ou l'alachlore). Cependant les quantités retrouvées dans l'atmosphère sont du même ordre de grandeur que celles de l'alachlore. Cet herbicide est habituellement employé pour le désherbage du colza, du tournesol ou du chou. Il est très peu utilisé en Alsace et pourtant il a été retrouvé dans pratiquement tous les échantillons. La trifluraline est également caractérisée aussi hors de ses périodes d'épandage qui vont d'avril à juin et de septembre à Novembre (figure 5.2).

Les concentrations retrouvées sont plutôt faibles au niveau du site urbain (en moyenne de 50 à 90  $\text{pg.m}^{-3}$ ) et plus faibles que celles mesurées par Sanusi en 1994 à Strasbourg (Tableau 5.3). Les différences peuvent être dues à un changement dans l'utilisation du produit ou à la méthodologie utilisée (méthode et système de prélèvement...).

Le même profil est observé en 2002 et en 2003. Les traces de trifluraline ont été retrouvées en zone urbaine lors de chaque campagne dans le même ordre de grandeur (en moyenne 50  $\text{pg.m}^{-3}$ ). Aucun phénomène de transport vers le site urbain ne peut être constaté mais une contamination constante et chronique est observée.

Tableau 5.3 : Comparaison des concentrations ( $\text{pg.m}^{-3}$ ) en trifluraline obtenues sur le site de Strasbourg en 1994, 2002 et 2003

Strasbourg	Sanusi (1996)	Notre étude (2002)	Notre étude (2003)
n	9	23	9
F.Q.		23	9
min max (moyenne)	743 3800 (2118)	< LQ 179 (50)	< LQ 182 (90)

L.Q. limite de quantification

n : nombre de prélèvement

F.Q. : fréquence de détection

L'histogramme de comparaison des 3 sites a le même aspect que celui du métolachlore. La contamination en zone rurale est nettement supérieure à celle en zone urbaine, notamment sur le site de Geispolsheim. En juin 2002, la concentration de la trifluraline dans l'air à Geispolsheim a atteint 6,8  $\text{ng.m}^{-3}$ . Les conditions climatiques étaient favorables à une forte volatilisation. Ces pics coïncident également avec les dates de traitement tardif en maraîchage et en choux. La trifluraline est encore utilisée en Allemagne, comme herbicide pour le maïs. Dans le cas de l'hypothèse d'un transport provenant de l'Allemagne, la contamination à Strasbourg aurait dû être du même ordre de grandeur. Un traitement (bien que tardif) d'une parcelle de chou proche du site de prélèvement suivi d'une volatilisation (due aux fortes températures) serait donc plus probable.

Les prélèvements effectués l'année suivante confirment plutôt la dernière hypothèse. Deux pics importants ont été observés à Geispolsheim: le 24-25 avril ( $10 \text{ ng.m}^{-3}$ ) et le 16-17 mai ( $64 \text{ ng.m}^{-3}$ ). Ces dates coïncident parfaitement avec des désherbages de parcelles de choux, le semis ayant lieu mi-avril.

Par contre, les traces observées le 28-29 avril 2003 peuvent être dues à un transport, la contamination à Gamsheim étant la même qu'à Geispolsheim (environ  $600 \text{ pg.m}^{-3}$ ). Un vent d'est important ( $15 \text{ m/s}$ ) a été mesuré le 29 avril, il est possible que la trifluraline mesurée ces jours-là proviennent d'un désherbage du maïs de l'autre côté de la frontière, en Allemagne (située à une dizaine de kilomètres du site de Gamsheim).

Les traces de trifluraline analysées au mois de novembre sont faibles à côté de celle retrouvées au printemps. Cependant, elles pourraient correspondre à une volatilisation tardive de sols traités lors du semis du colza d'hiver.

La trifluraline très volatile (pression de vapeur :  $6,1 \text{ mPa}$ ) et sensible à la lumière, semble pourtant, d'après les résultats obtenus, plutôt persistante (des traces de trifluraline ayant été détectées en dehors des périodes normales d'application). Majewski et al. (1993) ont observé que la trifluraline se volatilisait fortement et rapidement après l'application. Ainsi, bien que la trifluraline soit incorporée au sol, les pertes par volatilisation pendant la période de croissance des plantes ont été estimées entre 15 à 20 % (Grover, 1989).

Foreman et al. (2000) ont détecté la trifluraline dans 80 % des échantillons sur deux sites et dans 100% des échantillons sur 4 sites. Bien que détectée dans de nombreux échantillons d'air, le transport de la trifluraline est plutôt local. En effet, la durée de vie de la trifluraline dans l'air est plutôt faible et dépend de l'intensité de la lumière (de 21 à 193 minutes) (Woodrow et al, 1978). Elle se décompose rapidement exposée à la lumière pour former une multitude de produits (Leitis and Crosby, 1974).

Il a également été remarqué qu'après un événement pluvieux la concentration en trifluraline augmentait et que ceci était probablement dû à une désorption à partir du sol et à une augmentation de la volatilisation (Majewski and Capel, 1995). Ce phénomène pourrait expliquer les concentrations observées lors de la campagne de mesure menée en novembre 2002, les événements pluvieux étant nombreux lors des prélèvements.



## 2.3 L'atrazine

Cet herbicide a été largement utilisé lors de nos campagnes de prélèvement, son interdiction définitive ayant pris effet en septembre 2003. Il est alors intéressant d'observer le comportement des agriculteurs par rapport à cette interdiction, cet herbicide étant un des principaux pour le désherbage du maïs. Un écoulement des stocks ou au contraire un remplacement par un substitut avant son interdiction a pu avoir lieu. Cet herbicide est en général utilisé en mélange avec l'alachlore, il sera donc également intéressant de comparer les concentrations retrouvées pour les deux herbicides.

De la même façon que pour le métolachlore, l'atrazine a été détecté uniquement lors des périodes de traitements (figure 5.3). C'est effectivement de la mi-avril à la fin du mois de juin qu'ont lieu les principaux désherbages du maïs. Les mêmes niveaux de contamination de l'air en zone urbaine ont été mesurés en 2001, 2002 et 2003 (Tableau 5.4). Un niveau de concentration équivalent à celui du métolachlore a été établi alors que l'atrazine est épanchée en quantité deux à trois fois supérieure au métolachlore. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'atrazine a une pression de vapeur beaucoup plus faible que le métolachlore ( $3,85 \times 10^{-2}$  et  $4,2$  mPa) et donc que sa volatilisation est plus faible. Il est également possible que l'atrazine se dégrade plus facilement, les produits de dégradation ont d'ailleurs été recherchés dans de nombreuses études (Marcheterre et al, 1988 ; Dorfler et al, 1997 ; Sauret, 2001) [chapitre2, paragraphe 3].

Les transports d'atrazine vers la zone urbaine sont faibles, les concentrations retrouvées en zone urbaine étant plutôt faibles. Les concentrations en atrazine retrouvées par Sanusi en 1994 à Strasbourg sont très supérieures à celles que nous avons retrouvées en zone rurale ! L'importance des concentrations mesurées en 1994 étaient alors déjà été inexplicables.

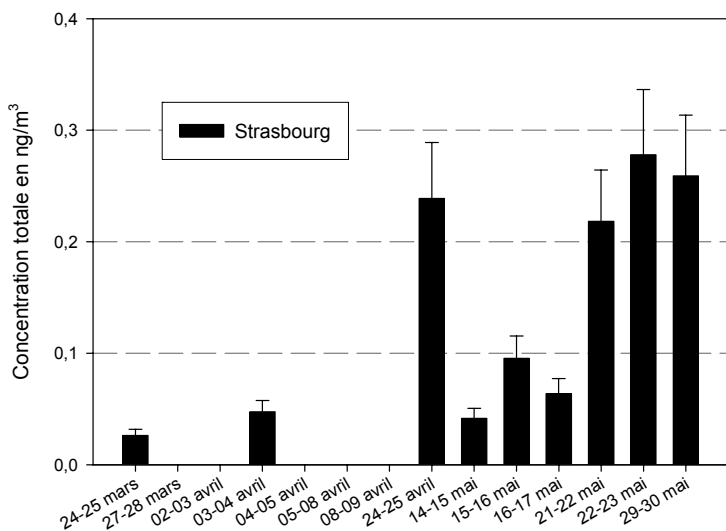
Les concentrations obtenues en zone rurale sont très supérieures à celles en zone urbaine. La campagne de juin 2002 à Geispolsheim et à Strasbourg concorde avec des désherbages tardifs du maïs. On remarque que par rapport aux pics de 2003 les concentrations sont plus faibles en juin. Soit les traitements observés sont plus limités en juin, soit il s'agit d'une volatilisation tardive.

Tableau 5.4 : Comparaison des concentrations ( $\text{pg.m}^{-3}$ ) en atrazine obtenues sur le site de Strasbourg en 2001, 2002 et 2003

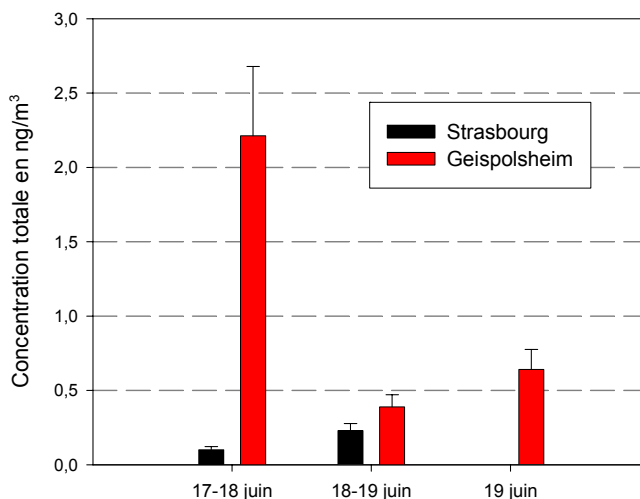
Strasbourg	Sanusi (1996)	Sauret (2001)	Notre étude (2002)	Notre étude (2003)
n	9	29	23	9
F.Q.		15	13	6
min max (moyenne)	690 51260 (20030)	<LQ 794 (130)	< LQ 278 (150)	< LQ 688 (300)

n : nombre de prélèvement  
F.Q. : fréquence de détection  
L.Q. : limite de quantification

**Atrazine Campagne printemps 2002**



**Atrazine juin 2002**



**Atrazine Campagne printemps 2003**

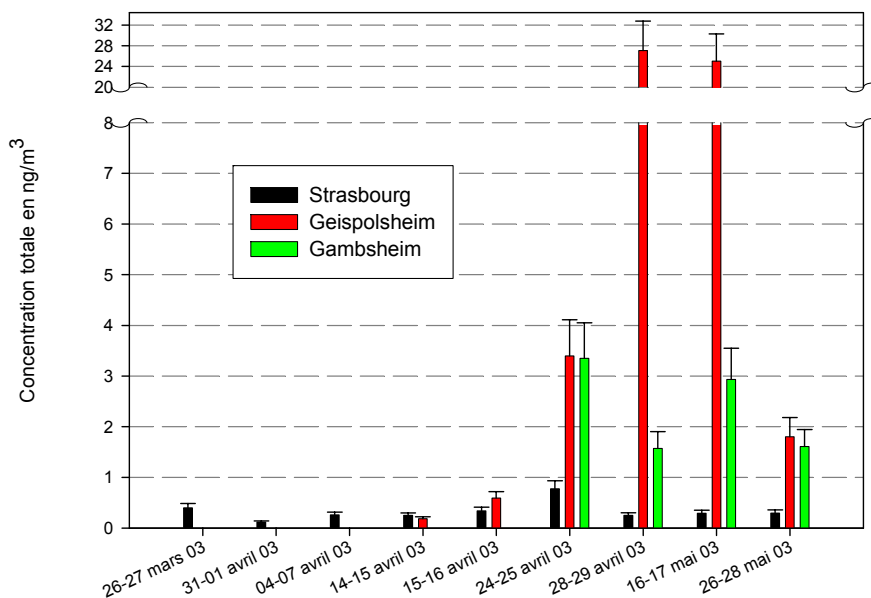


Figure 5.3 : Concentration totale (gaz+particule) en atrazine pour les différentes campagnes sur les différents sites

Au printemps 2003, deux pics majeurs ont été mesurés à Geispolsheim les 28-29 avril et les 16-17 mai: 27 et 25  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ , alors que sur le site de Gambsheim, les concentrations étaient de 2,5 et 1,9  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ . Il a donc été supposé que ces pics provenaient d'une application proche du site. Il est possible que le champ de maïs situé à proximité du préleveur (200 mètres) ait été traité durant ces journées. Le 29 avril, un vent fort (figure 5.4) a pu impliquer une forte dérive lors de l'application et amener le nuage vers notre site de prélèvement de Geispolsheim.

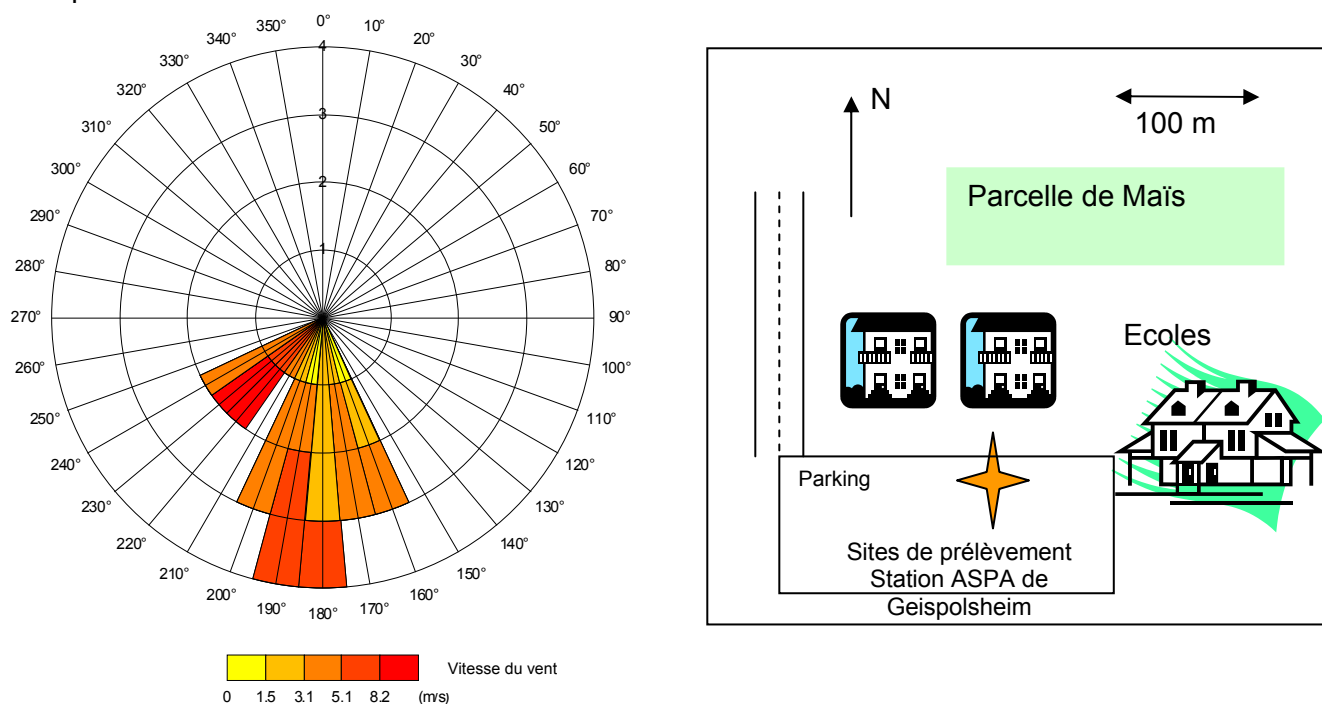


Figure 5.4 : Rose des vents du 28 et 29 avril et 2003 et schéma du site de prélèvement de Geispolsheim

De même, les conditions climatiques des 16-17 mai étaient réunies pour favoriser la volatilisation. En effet, après de faibles précipitations un fort rayonnement a favorisé une évaporation forte à partir du sol et donc a pu induire une forte volatilisation de produits phytosanitaires.

Foreman et al. ont également montré que les concentrations en zone rurale étaient plus fortes qu'en zone urbaine. Ils ont détecté des traces d'atrazine sur un site très éloigné des zones de cultures et ont suggéré que l'atrazine pouvait avoir des capacités de transport sur de longues distances. Ceci a également été montré par Sanusi et al. (2000) qui ont mesuré des traces d'atrazine sur un site en zone reculée.

Les concentrations d'atrazine que nous avons mesurées en zone rurale sont très élevées et plus élevées que celles rencontrées dans la littérature : Coupe et al. (1995) ont retrouvé des concentrations maximales de 3  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$  en zone urbaine et 19  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$  en zone rurale. Nous avons expliqué ce phénomène par un épandage à proximité de notre site de prélèvement.

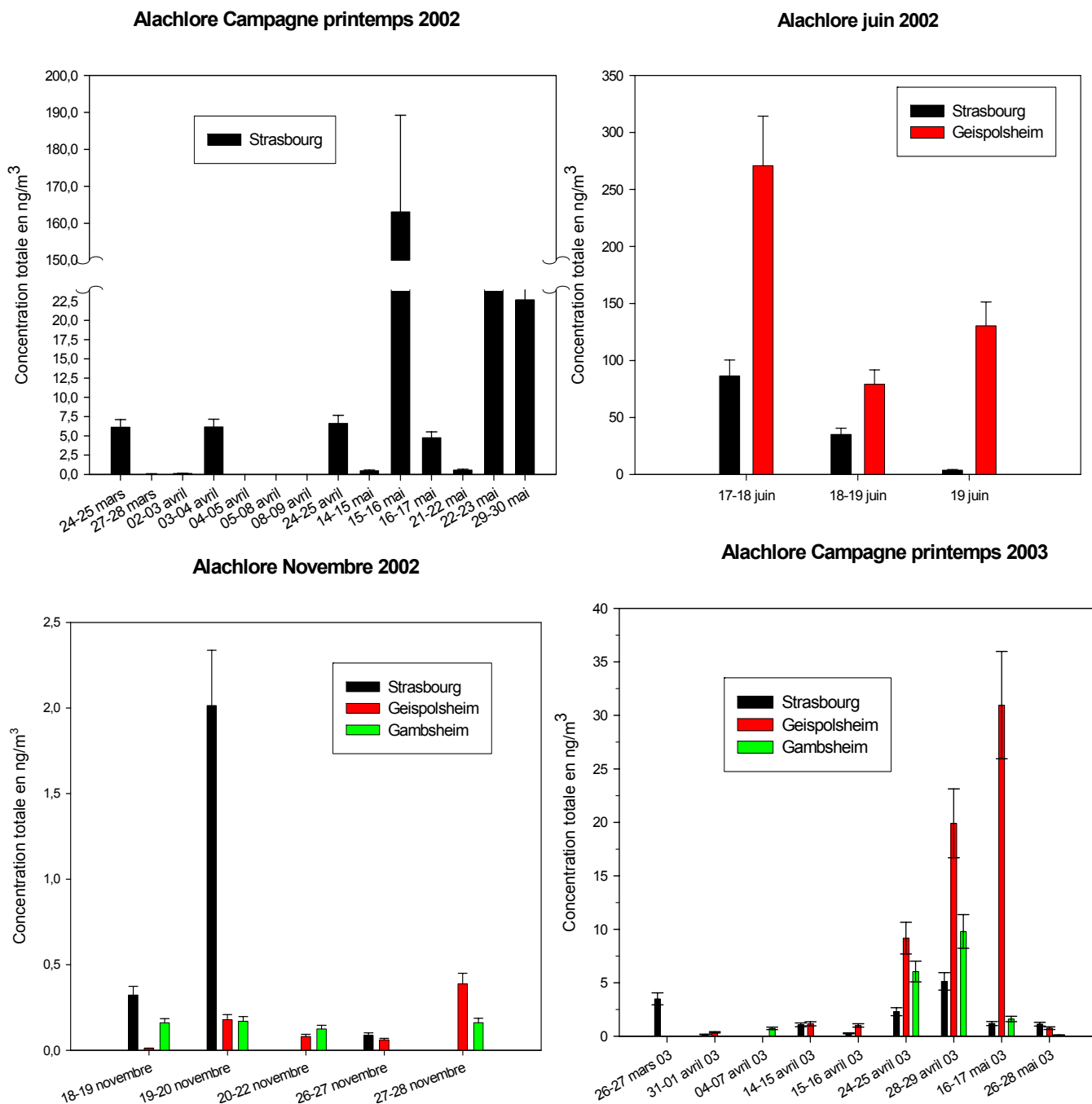


Figure 5.5 : Concentration totale (gaz+particule) en alachlore pour les différentes campagnes sur les différents sites

## 2.4 L'alachlore

L'alachlore est le produit phytosanitaire qui a été mesuré à la plus forte concentration dans l'air, lors de nos campagnes de mesure. Il est également celui qui est le plus appliqué en terme de tonnage, il est utilisé de mi-avril à mi-juin et surtout au mois de mai. Alors que l'atrazine est utilisé dans l'ordre de 200 à 1 000 grammes par hectare, la dose d'alachlore appliquée est de 2 500 grammes par hectare. Mais il faut noter que cet herbicide est utilisé de façon plus spécifique que l'atrazine et de manière moins systématique. L'alachlore a une pression de vapeur élevée (2 mPa) et est donc plutôt volatil, ce qui peut également expliquer qu'on le retrouve de façon importante dans l'air lors des traitements (figure 5.5). En effet, les concentrations qui ont été mesurées en 2002 en zone urbaine sont très élevées, jusqu'à 163 ng.m<sup>-3</sup>.

Une différence de profil a été remarquée entre les années 2001, 2002 et 2003 (tableau 5.5) à Strasbourg. Ainsi, les proportions ont été beaucoup plus importantes en 2002 avec un pic de 163 ng.m<sup>-3</sup>, les 15-16 mai 2002. Il est possible qu'il ait été appliqué en quantité plus importante en 2002 dans le cas où les conditions climatiques auraient favorisé la pousse des adventices.

Lorsque les histogrammes obtenus pour l'atrazine et l'alachlore au printemps 2002 sont comparés, le même profil est remarqué pour les 2 produits phytosanitaires. Tout d'abord des traces les 24-25 mars et 03-04 avril sont détectées et elles pourraient correspondre à des traitements précoces. Ensuite, une augmentation est remarquée vers le 24-25 avril jusqu'au 19 juin, où quelques rares traces sont mesurées pour les deux composés. De plus, les mêmes proportions sont observées en juin 2002 entre Strasbourg et Geispolsheim, ceci tend à confirmer que les deux composés aient été appliqués ensemble.

Etant donné l'importance des concentrations mesurées pendant les périodes de traitements, et compte tenu des quantités appliquées, il est possible que le phénomène de volatilisation soit observé longtemps après les traitements.

Tableau 5.5 : Comparaison des concentrations (pg.m<sup>-3</sup>) en alachlore obtenues sur le site de Strasbourg en 2001, 2002 et 2003

<b>Strasbourg</b>	<b>Sauret (2001)</b>	<b>Notre étude (2002)</b>	<b>Notre étude (2003)</b>
n	29	23	9
F.Q.	17	16	8
min max (moyenne)	14 3825 (1081)	67 163104 (24100)	164 5119 (1585)

n : nombre de prélèvement  
F.Q. : fréquence de détection

Ainsi, les traces mesurées en novembre 2002 proviendraient plutôt d'une volatilisation, qui pourrait être accentuée par les travaux des sols (labours...) et l'humidité relative de l'air qui était très importante (avoisinant les 90%, tableau 5.2). Les profils obtenus pour les 3 sites sont assez variables, seul un pic un peu plus important a été mesuré à Strasbourg (les 19-20 novembre). Il est alors possible que l'alachlore, volatilisé à partir des sols dans la zone de culture de la plaine d'Erstein, ait été transporté par un vent de Sud (tableau 5.2) vers la zone urbaine.

Les concentrations mesurées au printemps 2003 à Strasbourg sont dans le même ordre de grandeur que celles mesurées en 2001. Le profil obtenu ressemble à celui des pesticides étudiés précédemment (métolachlore, trifluraline et atrazine), c'est à dire des concentrations bien plus élevées au niveau du site de Geispolsheim, puis plus faibles à Gamburgsheim et encore inférieures à Strasbourg (figure 5.5). En 2003, les proportions ont atteint  $31 \text{ ng.m}^{-3}$ , les 16-17 mai à Geispolsheim. Ce pic correspond également aux pics de trifluraline, de métolachlore et d'atrazine. Les conditions climatiques lors de ce prélèvement (tableau 5.2), étaient propices à une forte volatilisation. En effet, la nuit du 16 mai, 2,2 mm de pluie ont été mesurés et ceci a été suivi d'un rayonnement important. Ces deux conditions réunies ont favorisé la volatilisation des produits phytosanitaires à partir du sol et des plantes (Briand et al, 2003).

Les concentrations enalachlore mesurées lors de nos campagnes sont bien supérieures aux maxima trouvés dans la littérature ( $42,9 \text{ ng.m}^{-3}$ , Majewski and Capel, 1995)

## 2.5 L'isoproturon

Le cas de cet herbicide est intéressant car il n'a pas été détecté dans cette étude alors qu'il fait parti des composés dont les quantités appliquées sont importantes, particulièrement en automne (octobre-décembre). Il aurait donc dû être retrouvé dans des concentrations du même ordre de grandeur que celles du métolachlore. Il n'avait pas non plus été retrouvé dans l'étude précédente au laboratoire (Sauret, 2001) et une autre étude menée par Lig'air dans la région centre du 25 avril au 27 juin 2001 n'avait pas détecté l'isoproturon alors que le composé était analysé par HPLC-UV et que 37 000 kg de ce produit avait été utilisés. La faible pression de vapeur de l'isoproturon ( $3,5 \times 10^{-3} \text{ mPa}$ ) suffit à expliquer le fait qu'on ne le retrouve pas dans l'atmosphère et que le transport après volatilisation du sol soit minime.

Sachant que Sanusi (1995) avait détecté l'isoproturon dans des concentrations allant de 100 à 800 en phase gazeuse et de 49 à 3300  $\text{pg.m}^{-3}$  en phase particulaire, en avril et mai 1993 et juillet 1994 et que la méthode utilisée était l'HPLC-UV, il semblerai que notre méthode ne soit pas assez sensible ( $625 \text{ pg.m}^{-3}$ ) pour les composés peu volatils.

## 2.6 Le lindane

Le lindane ne présente pas un profil saisonnier comme les herbicides précédents, car il a été détecté pendant toute l'année. Il est considéré comme persistant dans le sol et peut être également soumis au transport inter régionale.

Les concentrations mesurées (en moyenne  $470 \text{ pg.m}^{-3}$ ) à Strasbourg en 2002 sont légèrement supérieures à celles mesurées en 2003 mais bien inférieures à 1994 (Tableau 5.6). Dans cette dernière étude, une comparaison entre la concentration de  $\alpha$  HCH et de  $\gamma$  HCH avait été réalisée et il avait été remarqué une émission de  $\gamma$  HCH suffisamment importante pour augmenter significativement les concentrations atmosphériques. Lors de ces mesures le lindane était encore autorisé, par contre depuis 2001, il est interdit. La contamination actuelle peut alors être due soit à une persistance du produit dans l'air et dans les sols voire dans une moindre proportion à un transport à partir de régions où il peut encore être utilisé.

Les histogrammes obtenus en 2002 et 2003 présentent un profil plutôt régulier avec une présence (plutôt faible) dans tous les échantillons. De légères augmentations peuvent tout de même être observées. Elles peuvent provenir d'un relargage dans l'atmosphère du produit lors de travaux du sol ou d'une volatilisation favorisée par les conditions climatiques. Pour exemple, les deux « pics » observés du 2 au 4 avril 2002 pourraient être dus à une volatilisation à partir du sol. Les dernières précipitations remontaient au 22 mars impliquant un assèchement du sol. Le lindane, incorporé au sol en profondeur, peut alors remonter en surface et se volatiliser. Le phénomène de convection (Taylor, 1978) serait dans ce cas le processus principal contrôlant la volatilisation. Il a également été montré que la volatilisation du lindane pouvait être facilement influencée par les conditions météorologiques (Haenel and Siebers, 1995).

Le fait que le lindane soit retrouvé dans tous les échantillons avec des concentrations du même ordre de grandeur montre qu'il s'agit d'une contamination globale de l'atmosphère.

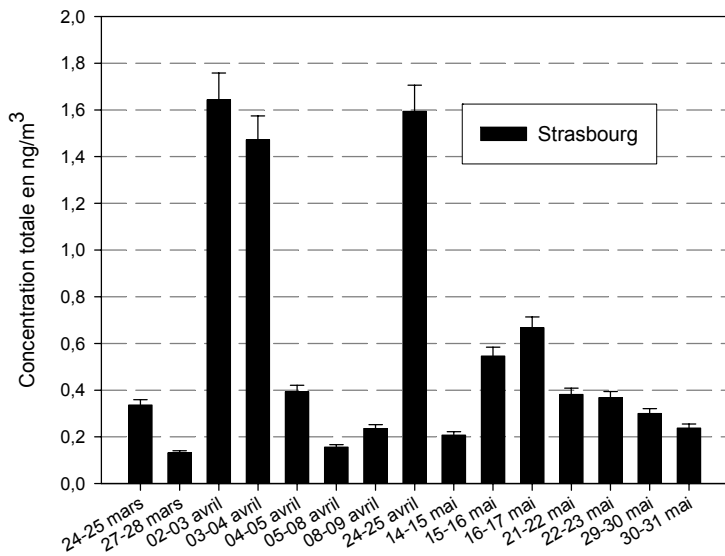
Lorsqu'on compare les 3 sites, les proportions de lindane mesurées varient assez peu d'un site à l'autre. Le même niveau de contamination est observé en zone urbaine et en zone rurale. Les différences observées peuvent être considérées comme négligeables du fait que les concentrations mesurées sont à l'état de traces (souvent inférieures au  $\text{ng.m}^{-3}$ ).

Tableau 5.6 : Comparaison des concentrations ( $\text{pg.m}^{-3}$ ) en lindane obtenues sur le site de Strasbourg en 1994, 2002 et 2003

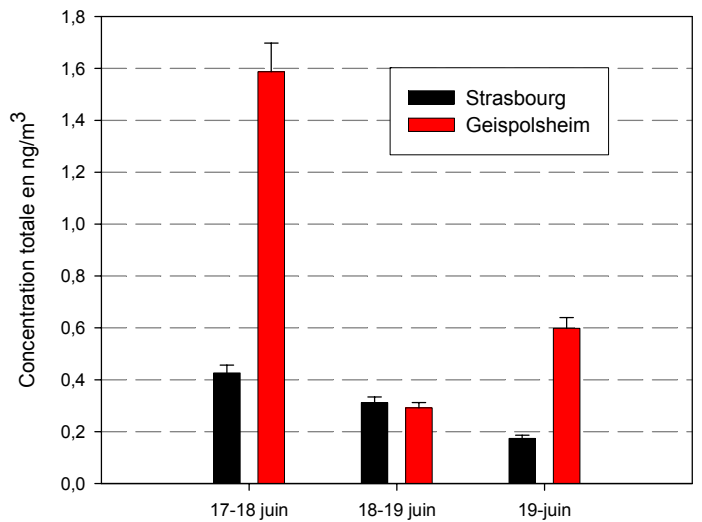
<b>Strasbourg</b>	<b>Sanusi (1994)</b>	<b>Notre étude (2002)</b>	<b>Notre étude (2003)</b>
n	9	23	9
F.Q.	9	21	9
min max	345 3940	29 1643	117 772
(moyenne)	(1533)	(470)	(330)

n : nombre de prélèvement  
F.Q. : fréquence de détection

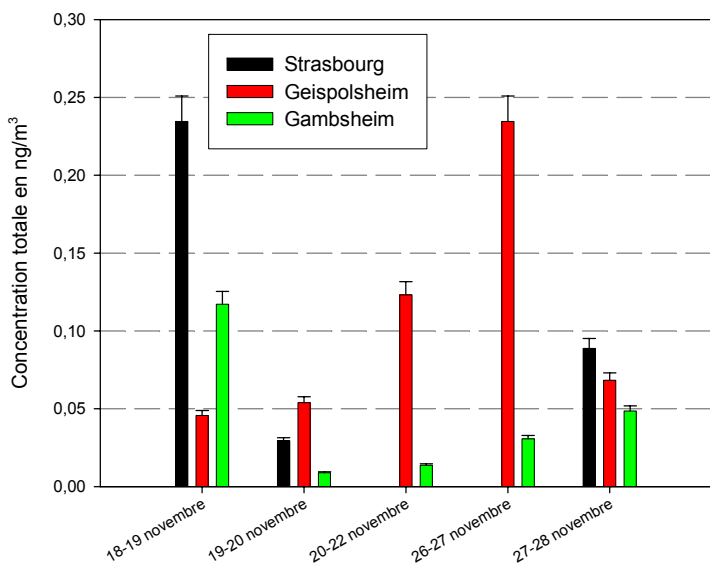
**Lindane Campagne printemps 2002**



**Lindane juin 2002**



**Lindane Novembre 2002**



**Lindane Campagne printemps 2003**

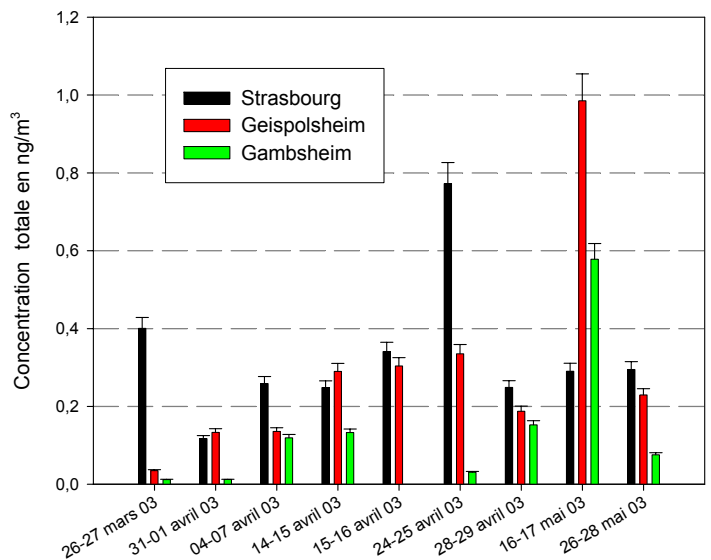


Figure 5.6 : Concentration totale (gaz+particule) en lindane pour les différentes campagnes sur les différents sites



Harrad and Mao (2004) ont montré l'importance de l'influence de la température sur la concentration en lindane atmosphérique. Dans notre étude, une légère variation saisonnière liée à la température est observée. Ainsi, les concentrations mesurées en novembre (en moyenne  $70 \text{ pg.m}^{-3}$ ) sont beaucoup plus faibles qu'au printemps (en moyenne  $300 \text{ pg.m}^{-3}$ ). Lors de notre campagne en novembre 2002, la température moyenne était d'environ  $8^\circ\text{C}$ , alors qu'au printemps elle était aux environs de  $13^\circ\text{C}$ . Mais, il n'est pas assuré que ces variations soient suffisantes pour être considérées.

Les concentrations mesurées à Strasbourg après son interdiction en 1999 sont inférieures à celles mesurées à Paris par Granier and Chevreuil en 1990 (jusqu'à  $3,5 \text{ ng.m}^{-3}$  avec un bruit de fond de l'ordre de  $1 \text{ ng.m}^{-3}$ ). L'utilisation de cet insecticide n'a jamais été très intensive en France, comme ça a pu être le cas dans d'autres pays notamment pour lutter contre la malaria en Inde.

Actuellement, bien que le lindane ait été interdit dans la plupart des pays industrialisés, des études faites sur le devenir de ce pesticide après son interdiction continuent d'être menées (Park et al, 2001 ; Harrad and Mao, 2004). La contamination actuelle proviendrait essentiellement d'une volatilisation locale à partir des sols et des eaux de surface contaminés.

## 2.7 Le diflufénicanil

Le diflufénicanil est appliqué dans la région en quantité beaucoup plus faible que l'alachlore ou l'atrazine. Les concentrations moyennes mesurées sont également beaucoup plus faibles et sont de l'ordre de  $100 \text{ pg.m}^{-3}$ . Pourtant bien que présent à très faibles concentrations, il a été mesuré dans un grand nombre d'échantillons.

Les résultats obtenus à Strasbourg en 2001, 2002 et 2003 sont comparés dans le tableau 5.7. Deux pics de concentrations sont mesurés fin janvier 2001 et fin mars 2001, la concentration moyenne étant dès lors légèrement plus élevée en 2001 en zone urbaine par rapport à celle mesurée en 2002 et 2003.

L'essentiel de nos campagnes de prélèvement ont eu lieu au printemps, une seule campagne ayant eu lieu en novembre, période correspondant à l'application du produit. Le diflufénicanil est utilisé essentiellement pour le désherbage des céréales d'hiver dans des proportions de  $100 \text{ g/hectare}$ . Des pics dus à un épandage ont effectivement pu être observés en novembre en zone rurale, avec un maximum de  $1673 \text{ pg.m}^{-3}$ , les 27-28 novembre 2002 à Geispolsheim. Le diflufénicanil a également pu être détecté à Gampsheim mais beaucoup plus faiblement ( $200 \text{ pg.m}^{-3}$ ) et il est pratiquement absent en novembre 2002 à Strasbourg.

Le diflufénicanil est un herbicide peu volatil mais qui peut persister dans les 10 premiers centimètres du sol sur une période de quelques jours. Ceci peut expliquer le bruit de fond de diflufénicanil retrouvé durant toute l'année. Le transport vers la zone urbaine semble toutefois faible.

Le maximum ( $1693 \text{ pg.m}^{-3}$ ) observé le 28-29 avril 2003 ne correspond pas une utilisation « normale » du diflufénicanil (figure 5.7). Il est alors possible qu'il ait été appliqué en rattrapage. Toutefois, il se peut aussi qu'il s'agisse d'une volatilisation forte du diflufénicanil, les conditions climatiques étant très favorables à une volatilisation pendant ces deux jours.

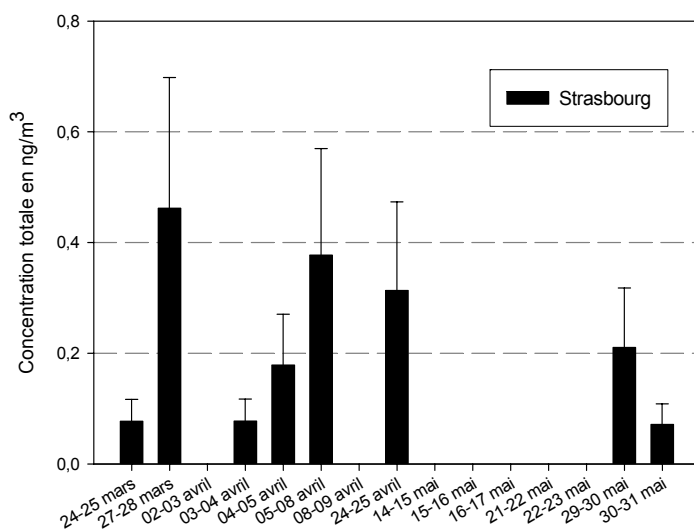
Il est difficile d'aller plus loin dans la discussion, très peu de données sur la présence de ce composé dans l'atmosphère ayant été retrouvés dans la littérature.

Tableau 5.7 : Comparaison des concentrations ( $\text{pg.m}^{-3}$ ) en diflufénicanil obtenues sur le site de Strasbourg en 2001, 2002 et 2003

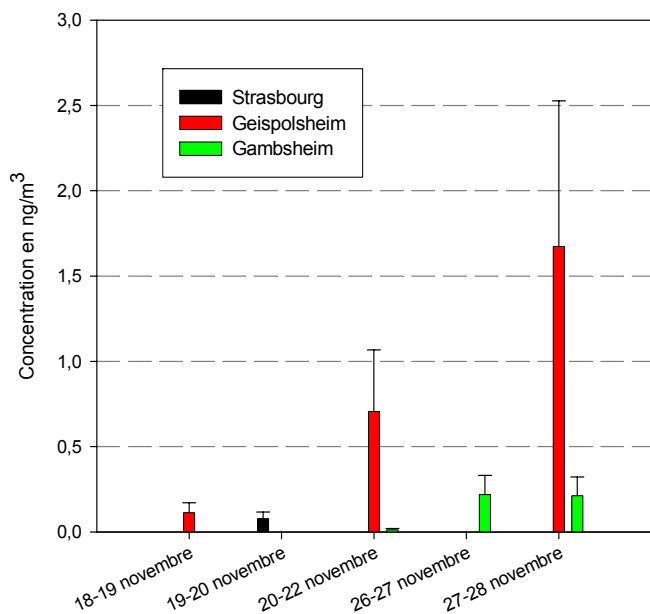
Strasbourg	Sauret (2001)	Notre étude (2002)	Notre étude (2003)
n	29	23	9
F.Q.	24	14	8
min max (moyenne)	57 1250 (214)	<LQ 462 (164)	<LQ 96 (72)

n : nombre de prélèvement  
F.Q. : fréquence de détection  
L.Q. : limite de quantification

**Diflufénicanil Campagne printemps 2002**



**Diflufénicanil novembre 2002**



**Diflufénicanil Campagne printemps 2003**

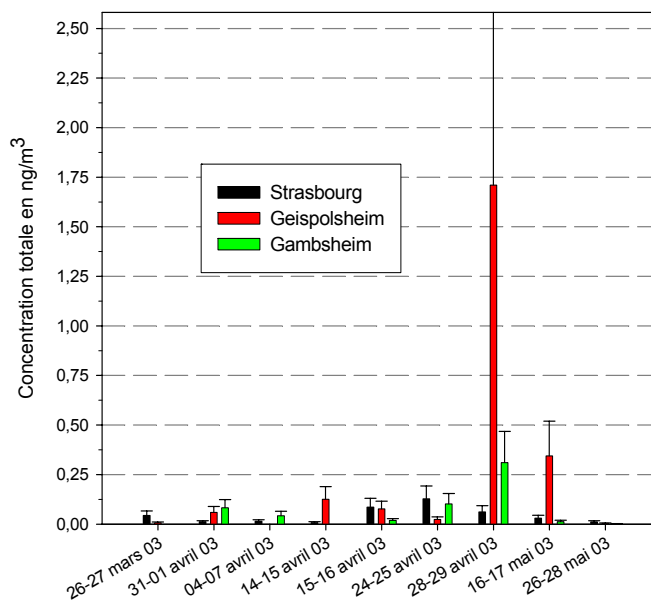


Figure 5.6 : Concentration totale (gaz+particule) en diflufénicanil pour les différentes campagnes sur les différents sites

## 2.8 Le diuron

Malgré les restrictions d'usage dues à la persistance du diuron et à la pollution des eaux souterraines et des rivières, le diuron a encore été employé dans des quantités non négligeables en Alsace en 2002 et 2003. Toutefois, les quantités commercialisées sont en baisse en 2003.

En Alsace, ce composé est surtout utilisé pour le désherbage des espaces verts et de la voirie. Sa présence dans l'atmosphère n'est donc pas directement liée aux épandages agricoles, bien que dans quelques cas il peut être employé en viticulture et arboriculture

En effet, les histogrammes (figure 5.8) ne présentent pas de profil saisonnier et les concentrations retrouvées en zone rurale sont en général plus faibles qu'en zone urbaine.

Le diuron est présent dans presque tous les échantillons, ce qui implique une potentialité forte de persistance.

Les concentrations observées à Strasbourg en 1994 sont très supérieures à celles de 2003 et surtout à celles de 2002. En 1994, il n'y avait encore aucune restriction concernant l'utilisation de cet herbicide. En 2002, la contamination a le profil d'un bruit de fond moyen (autour de 200  $\text{pg.m}^{-3}$ ). Les proportions sont légèrement supérieures à Geispolsheim en juin 2002 et novembre 2002.

En 2003, trois pics importants ont été mesurés (jusqu'à 1534  $\text{pg.m}^{-3}$ ). Ces pics correspondent certainement à un désherbage urbain à proximité du site. Le service des espaces vert de la communauté urbaine de Strasbourg qui s'occupe de l'entretien des espaces verts mais également du désherbage des voies du tram n'a employé cet herbicide que jusqu'en 2002. Toutefois, il se peut que d'autres services de la voirie ou même des particuliers l'aient utilisé en 2003.

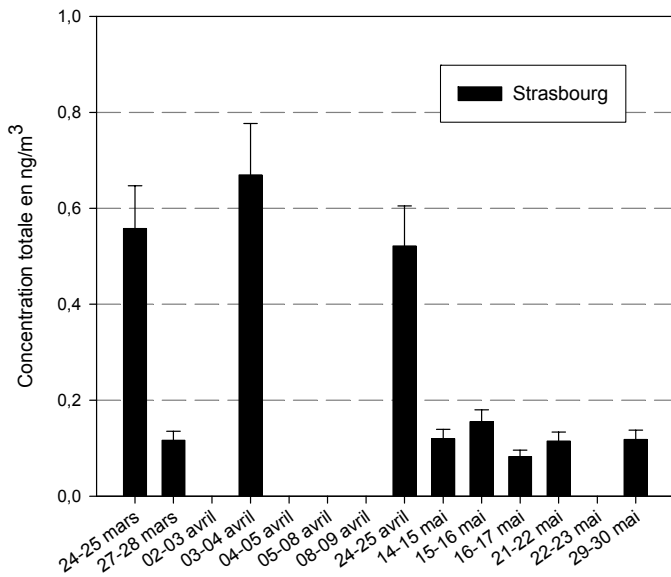
La contamination de l'atmosphère due à une utilisation urbaine est souvent négligée, les quantités de pesticides employés étant plus faibles qu'en usage agricole. Cependant, l'imperméabilité des surfaces en zone urbaine peut amener à une volatilisation plus importante des produits phytosanitaires. Dans notre étude, il a été montré que l'impact local peut être important.

Tableau 5.8 : Comparaison des concentrations ( $\text{pg.m}^{-3}$ ) en diuron obtenues sur le site de Strasbourg en 1994, 2002 et 2003

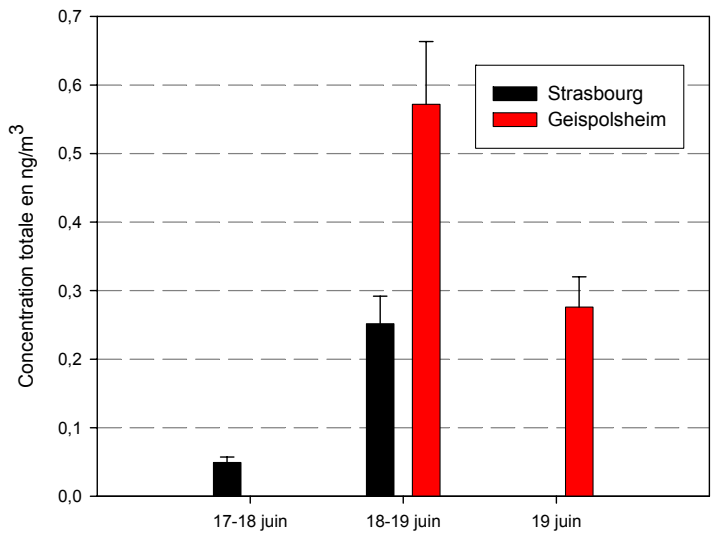
<b>Strasbourg</b>	<b>Sanusi (1996)</b>	<b>Notre étude (2002)</b>	<b>Notre étude (2003)</b>
n	n=9	n=23	n=9
F.Q.	9	18	9
min max (moyenne)	870 5850 (2049)	49 669 (201)	48 1534 (455)

n : nombre de prélèvement  
F.Q. : fréquence de détection

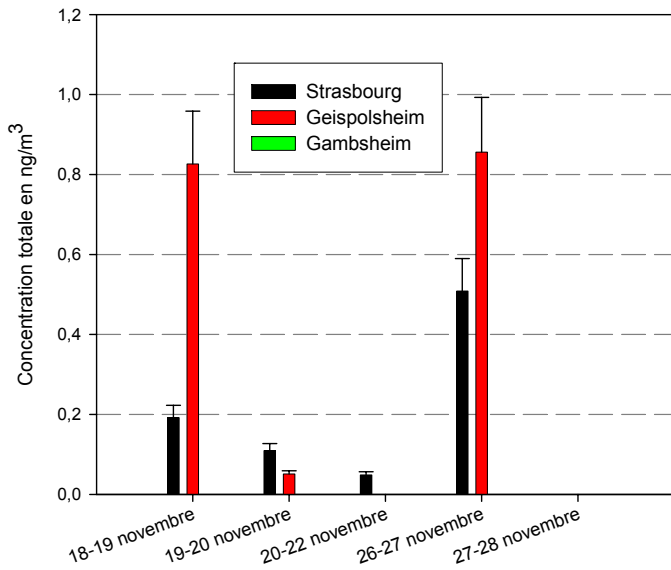
**Diuron Campagne printemps 2002**



**Diuron juin 2002**



**Diuron novembre 2002**



**Diuron campagne printemps 2003**

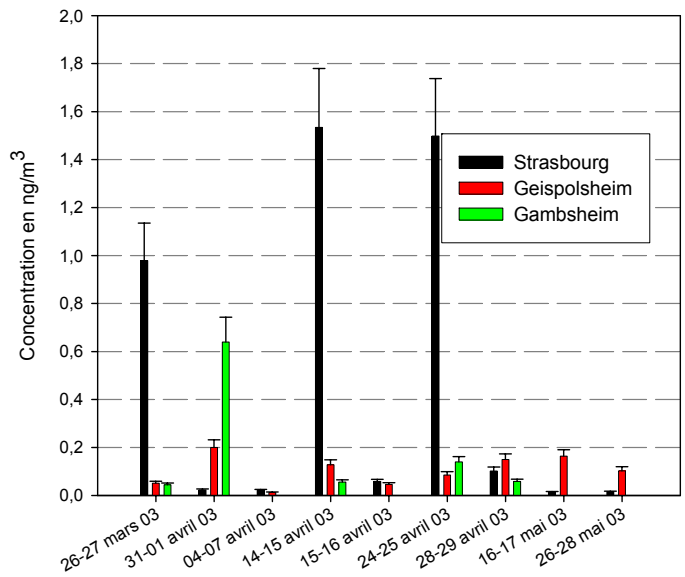


Figure 5.8 : Concentration totale (gaz+particule) en diuron pour les différentes campagnes sur les différents sites

## 2.9 L'endosulfan

L'endosulfan est un pesticide organochloré classé comme polluant prioritaire par l'agence internationale de l'environnement du fait d'une toxicité importante envers certains organismes et d'une grande persistance dans l'environnement.

L'endosulfan technique comprend les deux isomères  $\alpha$  et  $\beta$ . La détection des 2 formes se fait séparément par GC/MS/MS, néanmoins la somme des concentrations obtenues pour les deux isomères a été effectuée (figure 5.9). L'endosulfan est facilement dégradé dans l'environnement en ether-endosulfan, endosul-fandiol, endosulfan lactone et en sulfate endosulfan (Deger et al, 2003). Ce dernier est extrêmement toxique pour les mammifères et plus persistant que les isomères parents. Ainsi, la somme des concentrations en isomères et en métabolites est effectuée pour la détermination des limites de concentrations dans l'eau potable dans la communauté européenne. Il aurait été intéressant de rechercher également ces métabolites au cours de cette étude.

L'endosulfan fait parti des insecticides qui n'ont pas été distribués en Alsace en 2001 et 2002. Par contre, il a pu être appliqué dans des régions voisines. Une étude en région Centre menée par Lig'air en 2001 a mentionné une utilisation non négligeable de ce produit (9000 kg). Malheureusement, il n'a pas été recherché dans cette étude et une comparaison des résultats n'a pu être faite. Très peu d'études ont analysé l'endosulfan dans l'air. L'utilisation de cet insecticide est plus courante en Asie. Yeo et al. (2004) ont trouvé des concentrations beaucoup plus importantes que celles obtenues dans notre étude, notamment en zone rurale (Tableau 5.9). Dans ce travail, aucune différence de concentration en fonction des sites n'a pu être mise en évidence et l'endosulfan a été retrouvé de façons très éparées, surtout en 2003.

Tableau 5.9 : Comparaison des concentrations ( $\text{pg.m}^{-3}$ ) en endosulfan

	<b>Yeo et al, 2004 (1999/2000) Séoul (urbain) (Corée)</b>	<b>Yeo et al, 2004 (1999/2000) Ansung (rural) (Corée)</b>	<b>Notre étude (2002)</b>	<b>Notre étude (2003)</b>
n	n=19	n=17	n=23	n=9
F.Q.			13	2
min	8,9	10,3	21	36
max	1086	10262	455	37
(moyenne)			(126)	(36)

n : nombre de prélèvement

F.Q. : fréquence de détection

Il est possible que les concentrations mesurées (plutôt faibles) ne soient pas dues à une utilisation mais à une volatilisation de résidus à partir du sol et que les quantités de produits présents dans les sols diminuent pour finalement disparaître si le produit n'est plus appliqué. Il est aussi possible que les traces mesurées proviennent d'un transport d'une région plus lointaine, ce qui laisse supposer que son utilisation a été plus faible en 2003.

Des études plus anciennes avaient clairement montré le profil saisonnier de l'endosulfan, essentiellement appliqué pour l'éradication des insectes en général au printemps et en été (Majewski and Capel, 1995).

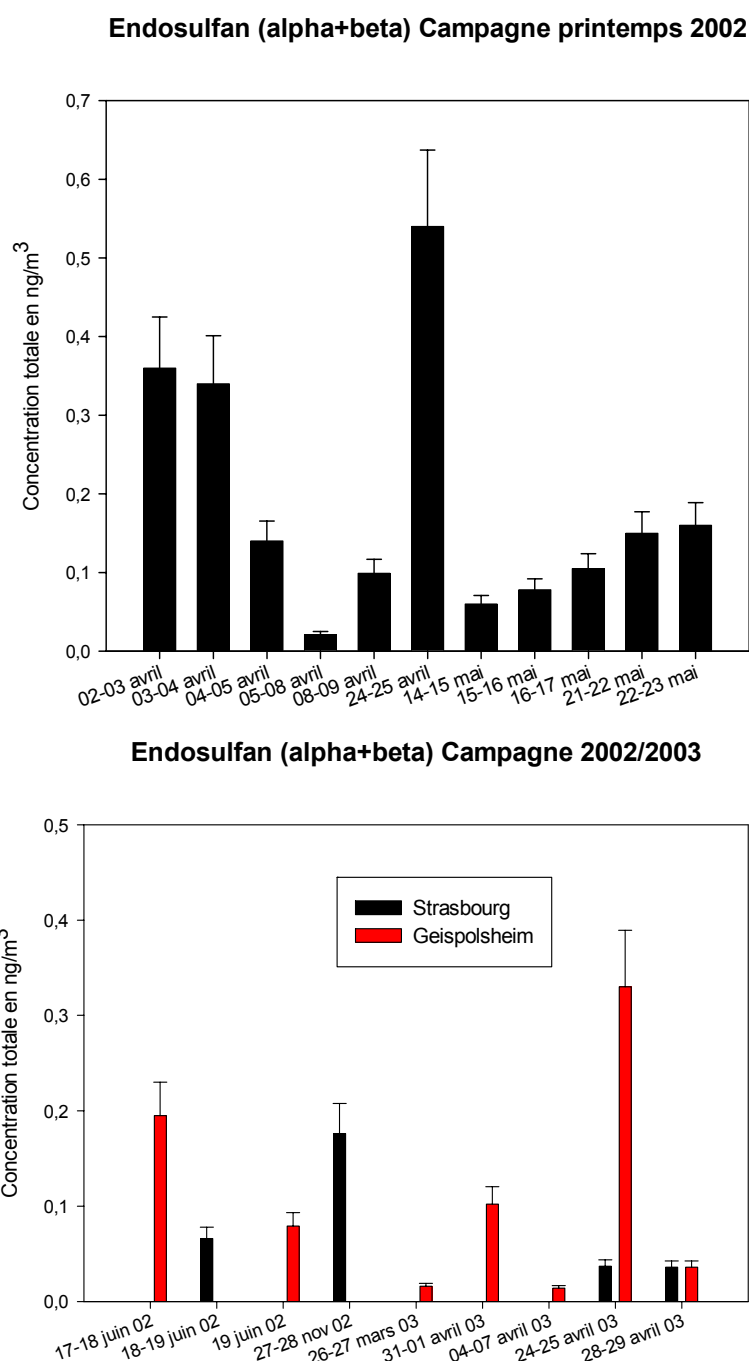


Figure 5.9 : Concentration totale (gaz+particule) en endosulfan pour les différentes campagnes sur les différents sites

## 2.10 Les composés détectés occasionnellement

Parmi les 4 fongicides qui ont été recherchés, trois ont été détectés : le captane, le tébuconazole et l'iprodione mais de manière épisodique (Annexe 4.1.4 ; 4.2.3 ; 4.2.4). Le captane peu utilisé dans la région a été mesuré les 22-23 mai 2002 à une concentration plutôt élevée ( $2,6 \text{ ng.m}^{-3}$ ). En mai 2003, il a été détecté à Strasbourg et à Geispolsheim mais en plus faible concentration (jusqu'à  $0,855 \text{ ng.m}^{-3}$ ). Il est possible qu'il provienne d'une émission, résultant d'une application en mai sur la vigne. Le tébuconazole a été mesuré plus régulièrement en 2002 (7/23 échantillons) et dans des proportions importantes (les 24-25 avril 2002 :  $8,178 \text{ ng.m}^{-3}$ ). Ce pic est certainement dû à un épandage pendant la phase de prélèvement et non loin du site. Une humidité très importante a été constatée les jours précédents le prélèvement du 24-25 avril. Cette humidité a pu favoriser la formation de champignons et impliquer l'utilisation de ce type de fongicide, généralement appliqué sur les céréales mais aussi en arboriculture et en culture légumière. Quelques traces ont également été retrouvées en novembre 2002 à Geispolsheim.

L'iprodione a été détecté dans 3 échantillons à Strasbourg dans des concentrations très faibles et inférieures à notre limite de quantification ( $125 \text{ pg.m}^{-3}$ ), mais aussi dans 3 échantillons à Geispolsheim, dans des proportions importantes et non négligeables (jusqu'à  $661 \text{ pg.m}^{-3}$ ) et dans un échantillon à Gamsheim. Les pics observés en novembre 2002 à Geispolsheim et à Gamsheim proviennent certainement d'un traitement.

L'iprodione peut être facilement dégradé par photolyse directe, l'adsorption de l'iprodione allant jusqu'à 320 nm et le fait qu'il soit rapidement métabolisé pourrait expliquer qu'il soit très peu présent dans les échantillons d'air.

Le méthyl-parathion est le seul organo-phosphoré qui a été distribué en Alsace lors de nos campagnes de prélèvement. Quelques traces ont été détectées sur les trois sites les 26-28 mai 2003, avec des valeurs inférieures aux limites de quantification à Strasbourg et Geispolsheim mais plus élevées à Gamsheim ( $166 \text{ pg.m}^{-3}$ ). Ce composé avait été détecté assez fréquemment en zone rurale par Foreman et al. en 2000, alors qu'en général les insecticides sont plus fréquents en zone urbaine étant également utilisés intensivement dans un cadre non-agricole. Cet insecticide doit être principalement utilisé en agriculture. Le chlorfenvinphos a pu être détecté dans deux échantillons en phase particulière à Strasbourg au printemps 2002 et 2003 bien que d'après nos données il n'ait pas été commercialisé en Alsace, toutefois il est possible que les agriculteurs aient utilisé des stocks plus anciens. La phosalone avait été détectée de façon importante en 1994 par Sanusi (jusqu'à  $11,5 \text{ ng.m}^{-3}$ ). Dans le cadre de notre étude, cet insecticide ne semble pas avoir été utilisé, une seule trace ayant été détectée à Geispolsheim.



Parmi les aryloxyacides, le MCPP et le 2,4 MCPA ont été détectés très fréquemment et au niveau des trois sites. Ces herbicides ont été mesurés le plus souvent en zone urbaine, ils sont en effet employés par le service des espaces verts de la communauté urbaine de Strasbourg. Cependant, les concentrations mesurées sont très faibles et inférieures à la limite de quantification.

### **2.11 Les composés non détectés**

Sur les 26 produits phytosanitaires recherchés, 10 n'ont jamais été détectés : le dichlorvos, le mévinphos, le phosmet, le bromoxynil, l'azinphos méthyl, l'azinphos éthyl, le chlorotoluron, l'isoproturon, le 2,4 D et le triadimefon. Plusieurs facteurs peuvent expliquer l'absence de ces produits dans l'atmosphère. Tout d'abord une utilisation moins systématique que les herbicides et à des doses beaucoup plus faibles (7 de ces composés non pas été appliqués du tout dans la région). Les caractéristiques physico-chimiques (notamment la pression de vapeur) peuvent également justifier le peu de résidus dans l'atmosphère. Ceux-ci n'étant pas persistants, il est cohérent qu'ils ne soient pas présents dans l'atmosphère.

Le fait que le 2,4 D et l'isoproturon (qui ont été appliqués) ne soient pas détectés réside dans les difficultés méthodologiques présentées dans le chapitre IV. Les quantités appliquées en triadimefon ont été extrêmement faibles en Alsace et notre limite de détection trop élevée pour pouvoir le détecter dans l'air, à des niveaux de concentration probablement inférieurs à ceux des autres molécules étudiées.

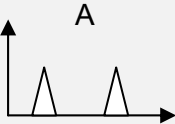
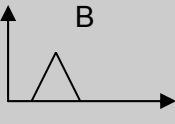
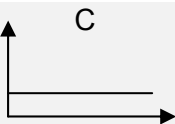
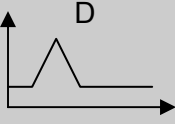
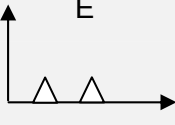


## II) Concentration dans la phase liquide

### 1 Bilan global de la contamination des précipitation

Dubus et al. (2000) ont fait le bilan de toutes les études européennes concernant la contamination des eaux de pluie par les pesticides dans les années 1990, ce qui a abouti à une proposition de classement associant le type de déposition à un type de transport (Tableau 5.10).

Tableau 5.10 : Tableau récapitulatif du type de transport suivant le type de déposition (Dubus et al., 2000)

Type de déposition	Période de l'année	Concentration	Type de Transport	Exemples de produits phytosanitaires
	Pendant les applications	Intermédiaire à élevée (10-max ng.L <sup>-1</sup> )	Transport local (< 1 km)	Chlorfenvinphos, phosalone, diflufénicanil
	Pendant la saison de traitement	Intermédiaire à élevée (10-max ng.L <sup>-1</sup> )	moyen à longue distance (1 à 1000 km)	Atrazine, Alachlore, métolachlore
	Tout au long de l'année	Faible (quelque ng.L <sup>-1</sup> à 10 ng.L <sup>-1</sup> )	Global	Lindane
	Tout au long de l'année	Faible à intermédiaire (quelque ng.L <sup>-1</sup> à 1000 ng.L <sup>-1</sup> )	Local	Diuron, Endosulfan
	Occasionnellement	Faible (quelque ng.L <sup>-1</sup> à 10 ng.L <sup>-1</sup> )	Local	Trifluraline, méthyl-parathion, MCP, 2,4 MCPA

Un comportement saisonnier des dépôts humides a été établi pour la plupart des produits phytosanitaires, les concentrations les plus élevées étant mesurées au moment des applications (A et B). La détection dans les précipitations peut durer de quelques jours à plusieurs mois pour les composés saisonniers.

Cependant, certains pesticides sont retrouvés tout au long de l'année (C et D), traduisant une contamination chronique du compartiment aérien. Il s'agit en général des composés persistants (lindane, endosulfan, diuron).

Le plus souvent les composés retrouvés dans l'air sont également retrouvés dans les pluies, mais l'absorption et la dissolution dans les précipitations des polluants dépend de leurs propriétés physico-chimiques (Equation 5.2). Les pesticides en phase gazeuse sont soustraits de l'atmosphère par dissolution dans les gouttes de pluie, tandis que les pesticides en phase particulaire sont lessivés par « wash out ». Ainsi, les dépôts humides des produits phytosanitaires dépendent du lessivage des phases gazeuse et particulaire. Les composés ayant une solubilité faible et une constante de Henry élevée sont lessivés moins efficacement. En effet, une constante de Henry élevée gêne les accès aux sites d'adsorption des particules, les pesticides étant alors plutôt dans la phase gazeuse (Huskes and Levsen 1997). Un enrichissement des composés dans les précipitations est ainsi observé pour les composés dont la constante de Henry est faible.

Certains auteurs utilisent un rapport de lessivage gazeux ( $W_g$ ) afin d'évaluer le lessivage de composés non polaires par la pluie (Lütke and Levsen, 1997).

$$W_g = \frac{C_{a,pluie}}{C_{g,air}} = \frac{RT}{H} \quad [5.1]$$

Dans cette équation  $C_{a,pluie}$  et  $C_{g,air}$  correspondent respectivement aux concentrations en  $M.L^{-3}$  du pesticide dissout dans les gouttes de pluie et à celles du pesticide gazeux dans l'atmosphère et  $H$  à la constante de Henry ( $Pa.m^3.mol^{-1}$ ).

La constante de Henry seule ne peut cependant suffire à prédire la répartition entre la phase liquide et la phase gazeuse car elle dépend de la température, cette dernière variant avec l'heure de la journée, la saison mais aussi les latitudes.

Les figures suivantes représentent la concentration en produits phytosanitaires dans les eaux de pluie collectées du 4 mars 2002 au 27 juillet 2003. Deux saisons successives de traitements au printemps vont ainsi pouvoir être comparées. La contamination des eaux de pluie tout au long d'une année a pu être mesurée et comparée en zone urbaine (Strasbourg) et en zone rurale (Erstein).

Les pesticides constituant la plus grande proportion de la concentration totale en produits phytosanitaires dans les eaux de pluie sont : l'atrazine, l'alachlore, le métolachlore, l'endosulfan le lindane, et le diuron. Les résultats obtenus pour chacun d'entre eux seront discutés dans le paragraphe suivant. Un classement des composés retrouvés dans notre étude a ensuite été fait en suivant le modèle proposé par Dubus et al. (2000) (Tableau 5.10).

Les concentrations obtenues en zone urbaine et en zone rurale sont comparées pour ces produits phytosanitaires. Il s'est avéré que, dans la plupart des cas, peu de différences ont été observées entre les deux sites. Les produits phytosanitaires soumis à divers mouvements horizontaux et verticaux se mélangent, se dispersent et se diluent dans la couche de mélange durant la semaine où les précipitations ont été cumulées. Les produits phytosanitaires peuvent également provenir de sites d'application plus éloignés. La contamination observée est alors plus régionale voire globale, ce qui explique le peu de différence entre les deux sites voisins séparés seulement de 30 km.

Toutes les dates ne seront pas présentées sur l'ensemble des histogrammes, la plupart des composés n'étant pas détectés hors des périodes d'application. Les résultats obtenus pour les produits phytosanitaires détectés sur les deux sites du 4 mars 2002 au 27 juillet 2003 se trouvent en Annexe 5. La pluviométrie variant d'une semaine à l'autre et d'un site à l'autre, les concentrations présentées ont été calculées en tenant compte de la hauteur de précipitation afin de pouvoir comparer les concentrations tout en tenant compte du phénomène de dilution.

$$C_{\text{pondérée}} = \frac{C_{\text{pluie}} * H_{\text{ech}}}{H_{\text{moyenne}}} \quad [5.2]$$

Où  $C_{\text{pluie}}$  représente la concentration mesurée dans l'échantillon de pluie ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ),  $H_{\text{ech}}$  la hauteur de précipitation de l'échantillon (mm) et  $H_{\text{moyenne}}$  la hauteur de précipitation moyenne calculée à partir de l'ensemble des précipitations annuelles (mm).

Les variations des niveaux de contamination des eaux de pluie en fonction du contexte environnemental et des activités agricoles voisines à nos lieux de prélèvement ont pu être déterminées et discutées. Elles ont difficilement pu être rattachées aux conditions climatiques, très variables au cours d'une semaine.

Ainsi, il a été remarqué que les facteurs principaux qui sous-tendent les variations observées sont les fréquences d'usage des pesticides dans la région et leurs propriétés physico-chimiques, notamment celles qui contrôlent leur passage dans le compartiment aérien.

## 2 Etude des variations spatio-temporelles des concentrations dans la phase liquide

### 2.1 L'atrazine

L'histogramme de l'atrazine (figure 5.10) présente très clairement un profil saisonnier en relation avec le commencement des traitements début avril, pour atteindre un maximum début mai et diminuer début juillet. Le même cycle a été observé les deux années pour les traitements au printemps. Par contre, une deuxième utilisation du produit en octobre n'a pas été observée.

Ce composé a une solubilité relativement élevée et une constante de Henry faible (Chapitre 1, tableau 1.2), ce qui favorise son lessivage par les pluies dans l'atmosphère et explique les concentrations importantes en atrazine retrouvées dans les eaux de pluie.

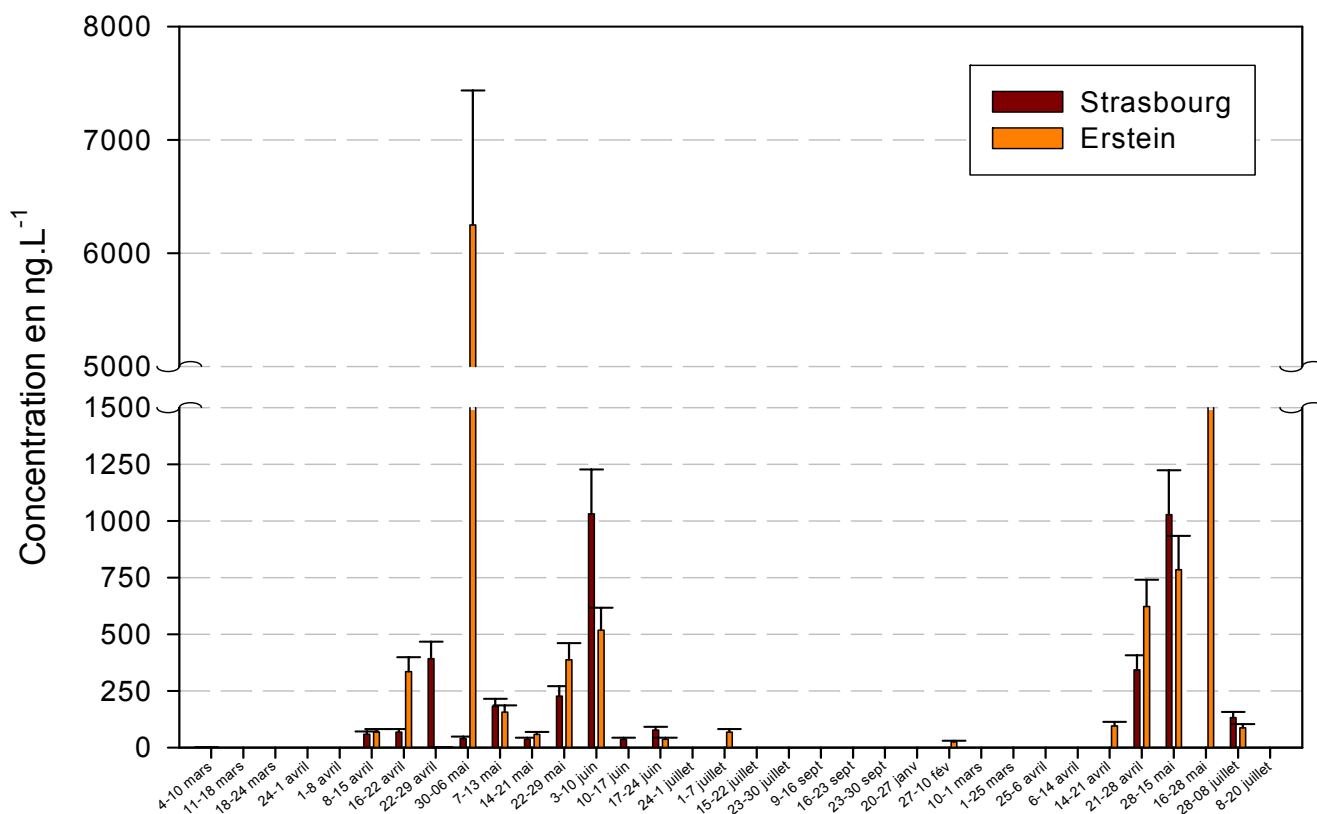


Figure 5.10 : Concentration en ng.L<sup>-1</sup> en Atrazine à Strasbourg et à Erstein du 4 mars 2002 au 20 juillet 2003

Les mêmes niveaux de concentrations ont été mesurés à Erstein et à Strasbourg, excepté à deux reprises où les concentrations obtenues en zone rurale sont plus importantes qu'en zone urbaine (6,25 µg.L<sup>-1</sup> du 30 avril au 6 mai 2002 et 1,5 µg.L<sup>-1</sup> du 15 au 28 mai 2003). Le premier pic correspond à la pleine période de traitement du maïs. Les collectes d'échantillons d'air n'avaient pas été possibles car, durant cette période, les événements pluvieux s'étaient succédés.

Les traitements principaux ont certainement eu lieu la semaine du 30 avril au 6 mai, ce qui explique la très forte concentration au niveau du site rural situé à proximité des zones d'application. La quantité de pesticides présents localement et lessivés sous les nuages est alors beaucoup plus importante à Erstein. De plus, les vents, observés cette semaine là et provenant des régions agricoles situées au sud de Strasbourg, ont rapporté les produits appliqués dans la plaine et notamment au niveau de la plaine d'Erstein (Chapitre 1, figure 1.2). L'échantillon de la zone urbaine du 15 au 28 mai 2003 a été perdu, ce qui explique le pic unique en zone rurale.

Les échantillons du 3 au 10 juin présentent une concentration supérieure au niveau du site urbain. Il se peut qu'il s'agisse d'un transport d'atrazine ayant été appliqué au nord de la région. L'atrazine avait déjà été détectée dans des régions éloignées des lieux d'application ou durant une période ne correspondant pas à des traitements. En effet, la proportion de pesticides en phase particulaire est moins sensible à la dégradation et peut être transportée sur des distances considérables (Dubus et al, 2000).

Afin de situer les niveaux de concentrations obtenus à Strasbourg, il convient de les comparer aux concentrations obtenues aux cours d'autres études (tableau 5.11).

Les concentrations mesurées au niveau du site urbain sont dans le même ordre de grandeur que dans les autres études, par contre le pic de concentration mesuré à Erstein est bien supérieur, ceci étant probablement dû à une application locale très proche du site.

## 2.2 La trifluraline

La trifluraline a été détectée à maintes reprises dans les pluies mais à des concentrations inférieures à la limite de quantification ( $<20 \text{ ng.L}^{-1}$ ). Les propriétés physico-chimiques de la trifluraline, solubilité faible et constante de Henry élevée (Chapitre 1, tableau 1.2), privilégient une répartition du composé plutôt en phase gazeuse, ce qui a pour conséquence un lessivage moins efficace par les pluies. Les résultats obtenus pour la trifluraline dans les différentes phases concordent bien avec la théorie.

Les résultats obtenus par Coupe et al. et Quaghebeur et al. sont du même ordre de grandeur que les nôtres (Tableau 5.11), seul Trevisan et al. ont détecté la trifluraline à de fortes concentrations dans les eaux de pluie :  $3\,440 \text{ ng.L}^{-1}$  en 1988 sur un site proche d'une forêt endommagée par la pollution (Vallombrosa, Italie).

Tableau 5.11 : Comparaison des concentrations (ng.L<sup>-1</sup>) des produits phytosanitaires dans les précipitations

	Trevisan et al, (1993) (Italie)	Chevreuil et al, (1996) (Région parisienne)	Coupe et al, (2000) (Mississippi)	Quaghebeur et al. (2004) (Belgique)	Sauret (2001) (concentration pondérée) (Strasbourg)	Notre étude (2002-2003) (concentration pondérée) (Strasbourg)	Notre étude (2002-2003) (concentration pondérée) (Erstein)
<b>Atrazine (min - max)</b>	150 1990	<LQ 400	6 96	/ 1300	<LQ 1181	36 1031	<LQ 6248
<b>Trifluraline</b>	50 3440	NR	<2 10	/ 53	NR	<LQ	<LQ
<b>lindane</b>	NR	14 350	ND	/ 1700	NR	<LQ 132	<LQ 174
<b>Endosulfan</b>	NR	NR	NR	/ 285	NR	<LQ 3667	<LQ 1506
<b>iprodione</b>	111 560	NR	ND	ND	<LQ 3249	<LQ 5590	<LQ 3327
<b>Métolachlore</b>	NR	NR	D	/ 1100	<LQ 1480	<LQ 122	<LQ 799
<b>Diuron</b>	NR	NR	NR	/ 6400	NR	<LQ 1025	<LQ 1317
<b>Méthyl parathion</b>	NR	NR	24 300	/ 45	NR	<LQ	<LQ
<b>Diflufénicanil</b>	NR	NR	NR	NR	<LQ 2894	<LQ 57	<LQ 762

NR : Non recherché, ND : Non Détecté, / : Minimum non connu, <LQ : inférieur à la limite de quantification



## 2.3 Le lindane

Le lindane est le composé le plus étudié dans la littérature, il est détecté en général dans 90 à 100 % des échantillons (Dubus et al, 2000). Dans le cadre de notre étude sur la contamination des eaux de pluie, il a été détecté plus épisodiquement : 23/41 échantillons à Strasbourg et 27/41 échantillons à Erstein et peu d'écart entre les concentrations sont observés (figure 5.11). Ce composé ne présente pas de pics saisonniers dus à une utilisation agricole locale.

Le lindane est peu soluble dans l'eau, plutôt volatil et peu dégradé par photolyse. Il possède ainsi un fort potentiel pour persister dans l'atmosphère. Il apparaît omniprésent dans l'air mais également dans les pluies, bien qu'à des concentrations très faibles en moyenne une dizaine de  $\text{ng.L}^{-1}$ . Le lindane est caractéristique du modèle C du tableau 5.10.

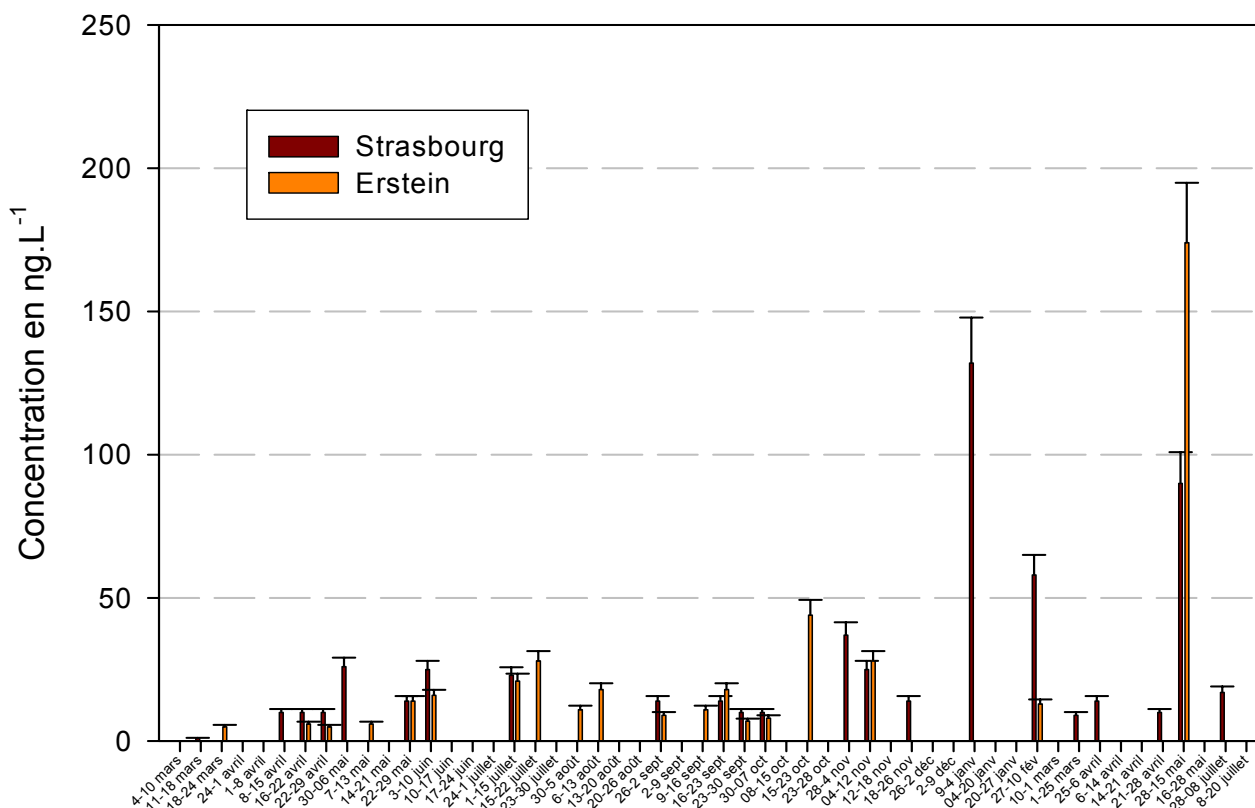


Figure 5.11 : Concentration en  $\text{ng.L}^{-1}$  en Lindane à Strasbourg et à Erstein du 4 mars 2002 au 20 juillet 2003

Cet insecticide est à la fois présent en zone urbaine et en zone rurale avec des concentrations du même ordre de grandeur. Dans quelques cas, il n'est retrouvé que sur un site. Les concentrations les plus importantes ont été mesurées la semaine du 28 avril au 15 mai 2003 ( $90 \text{ ng.L}^{-1}$  à Strasbourg et  $174 \text{ ng.L}^{-1}$  à Erstein). Durant cette période un rayonnement global important a été observé par Météo FRANCE ainsi que des températures plutôt élevées impliquant une volatilisation à partir du sol. Il peut également s'agir dans ce cas d'une « réactivation » suivie d'un transport local, des travaux de la terre pouvant également amener à un relargage important de composés persistants.

Un pic important a également été observé à Strasbourg du 9 décembre au 4 janvier ( $132 \text{ ng.L}^{-1}$ ). Cette période ne correspond pas à des travaux agricoles ni à une utilisation du lindane en agriculture, il se peut alors que la contamination provienne d'un transport global. Wania and Haugen (1999) ont étudié le  $\gamma$  HCH et le  $\alpha$  HCH dans les eaux de pluie de 1991 à 1995 en Norvège et ont mesurés des traces de  $\gamma$  HCH (correspondant au lindane) sous forme de bruit de fond toute l'année avec quelques pics au printemps dépassant les  $100 \text{ ng.L}^{-1}$ . Les concentrations obtenues par Chevreuil et al. en 1992 et 1993 sont également dans le même ordre de grandeur. En comparant ces résultats à ceux que nous avons obtenus, il apparaît que les mêmes niveaux de concentrations soient encore retrouvés dans l'atmosphère bien que nos prélèvements aient eu lieu 10 ans plus tard et que les interdictions de ce produit se soient succédées dans les différents pays d'Europe. Ceci montre bien la persistance importante du lindane dans les sols contaminés.

## 2.4 L'endosulfan

L'endosulfan fait parti des pesticides les plus détectés dans les précipitations lorsqu'il est recherché (Quaghebeur et al, 2004). Dans notre étude, il a été retrouvé dans 85% des échantillons de pluie et plus souvent que dans l'air. Ceci est contradictoire avec le fait que l'endosulfan est plutôt peu soluble et que sa constante de Henry est élevée.

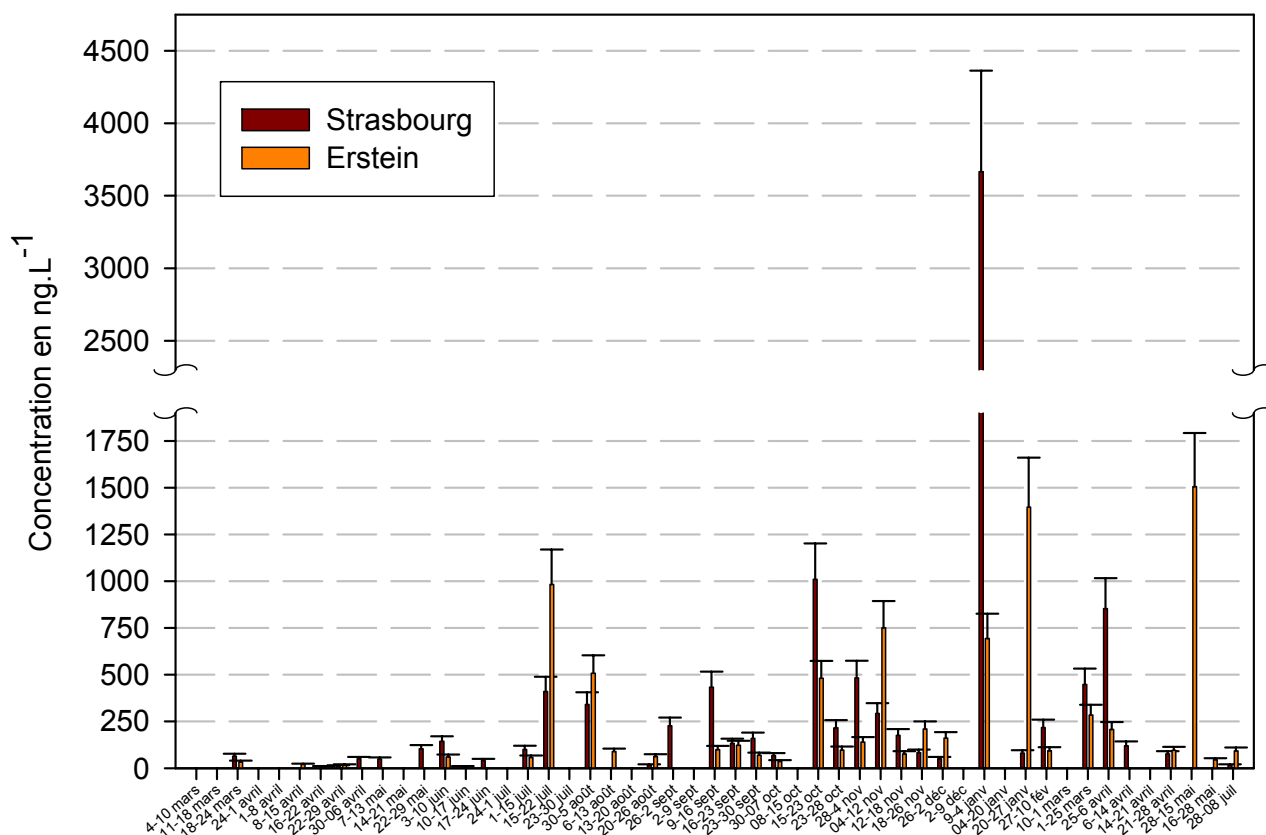


Figure 5.12 : Concentration en  $\text{ng.L}^{-1}$  en Endosulfan à Strasbourg et à Erstein du 4 mars 2002 au 20 juillet 2003

L'histogramme obtenu (Figure 5.12) a le même profil que celui du lindane mais les concentrations sont bien supérieures. Des concentrations élevées ont même pu être mesurées à Strasbourg la semaine du 9 décembre au 4 janvier ( $3667 \text{ ng.L}^{-1}$ ). Il ne s'agit pas d'une application locale étant donné qu'il n'est pas utilisé en Alsace et que la période ne correspond pas à l'utilisation courante de l'endosulfan.

Il se peut qu'il s'agisse dès lors d'un transport à longue distance ou inter régional (l'endosulfan étant très utilisé en Champagne). Ainsi, Magdic et al. (1996) ont trouvés des concentrations d'endosulfan dans des échantillons de neige et de glaces en Arctiques allant de  $22$  à  $136 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Ceci tend à confirmer le fait que l'endosulfan est très persistant dans l'atmosphère et peut être transporté loin des lieux d'application.

## 2.5 L'Alachlore

De la même façon qu'il avait été détecté dans l'air, l'alachlore a été retrouvé dans les pluies. L'alachlore a une constante de Henry faible mais une solubilité élevée. Ces propriétés physico-chimiques favorisent la présence de l'alachlore en phase aqueuse (Chapitre 1, tableau 1.2). De plus, les composés dont la constante de Henry est faible sont lessivés plus facilement. La catégorie de déposition observée est du type B (Tableau 5.10). Des pics de concentration importants sont observés pendant les périodes de traitement (figure 5.13).

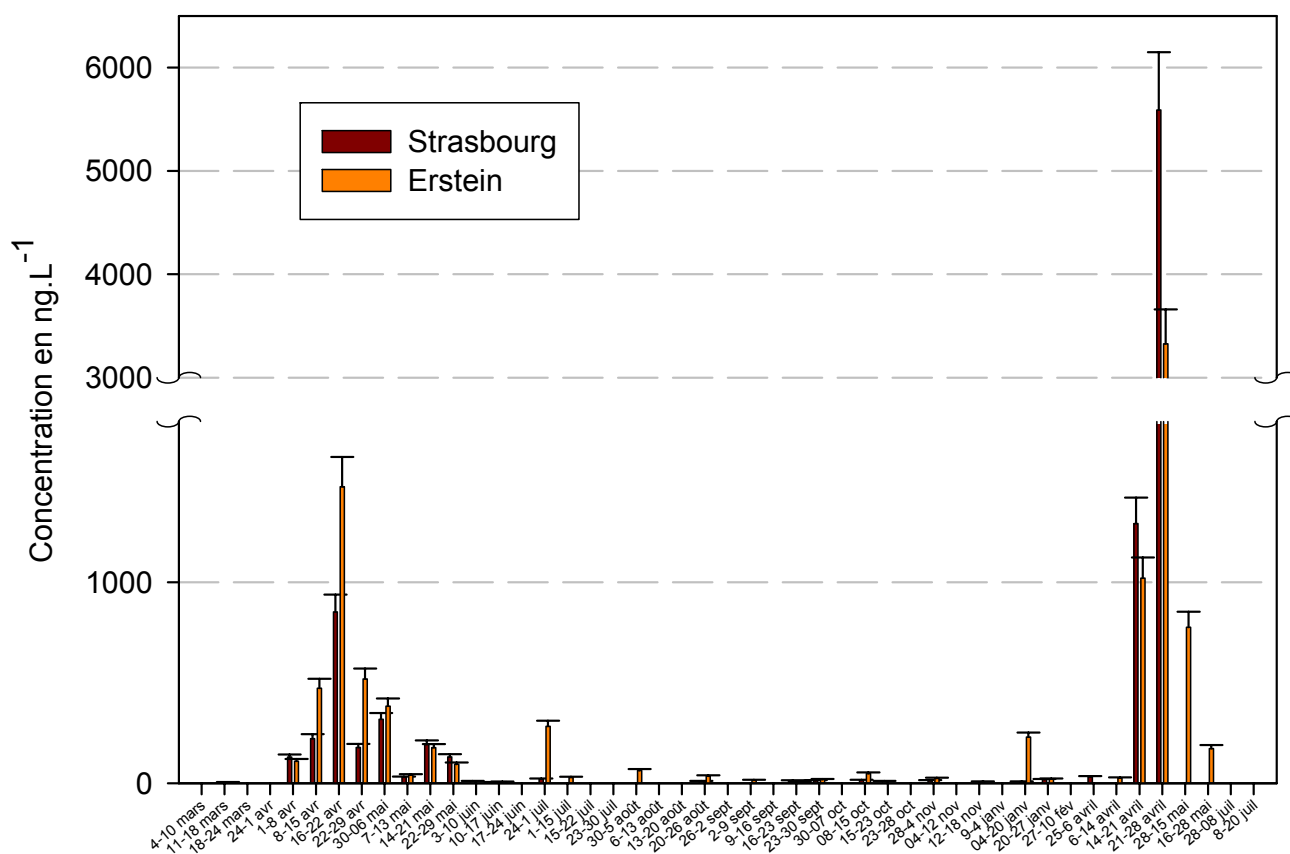


Figure 5.13 : Concentration en  $\text{ng.L}^{-1}$  en alachlore à Strasbourg et à Erstein du 4 mars 2002 au 20 juillet 2003

Un regroupement des traitements a pu être remarqué en 2003 avec des pics plus importants mais sur une période plus courte qu'en 2002 où les traitements paraissent plus étalés dans le temps. Pour une majorité d'échantillons, les concentrations mesurées sont supérieures en zone urbaine. De nombreuses traces ont été détectées en hiver. Pour les traces observées en octobre et novembre, il peut s'agir des traitements de désherbage des céréales d'hiver, mais il se peut aussi qu'on observe une volatilisation à partir du sol. Certains pics (24 juin-1 juillet 2002) peuvent provenir d'une application plus tardive dans une autre région suivie d'un transport. Les pics les plus importants ont été mesurés la semaine du 21 au 28 avril 2003 (3327 ng.L<sup>-1</sup> à Erstein et 5590 ng.L<sup>-1</sup> à Strasbourg). Il est étonnant que la concentration soit supérieure au niveau du site urbain. Cette semaine seuls deux évènements pluvieux ont été notés les 26 et 27 avril (environ 4 mm). Les composés ont ainsi pu se concentrer dans l'atmosphère avant d'être lessivés, d'où les pics importants obtenus. L'alachlore apparaît plutôt persistant dans les pluies où un bruit de fond peut être retrouvé pratiquement durant toute l'année.

## 2.6 Le métolachlore

Les mêmes résultats ont été obtenus pour l'alachlore et le métolachlore. La détection dans les pluies commence en avril et continue jusqu'en juillet, ce qui correspond bien à la période de traitement et à une utilisation locale (figure 5.14). Les concentrations mesurées demeurent toutefois inférieures à celle de l'alachlore avec un maximum de 799 ng.L<sup>-1</sup> à Erstein la semaine du 21 au 28 avril 2003. Le métolachlore a été détecté de façon plus importante en zone urbaine, mais plus faiblement que l'alachlore, il semblerait alors qu'il soit transporté moins facilement que l'alachlore.

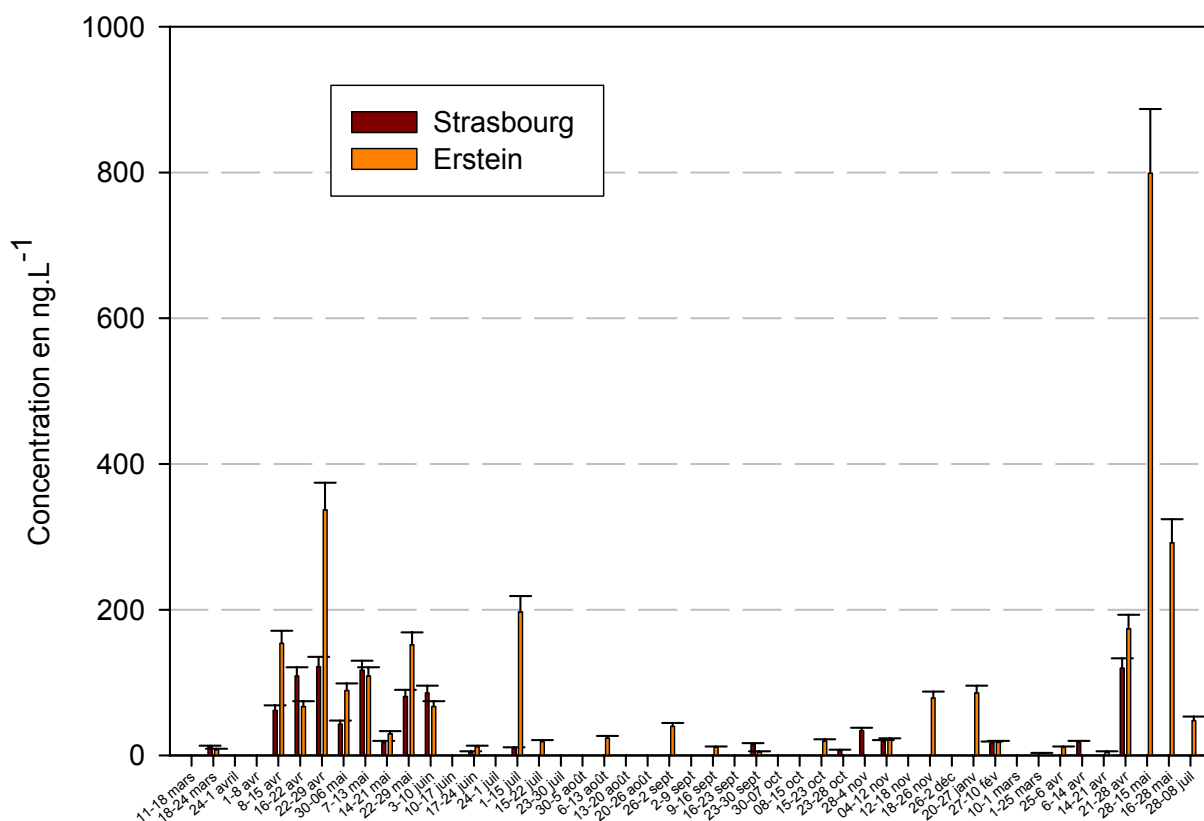


Figure 5.14 : Concentration en ng.L<sup>-1</sup> en métolachlore à Strasbourg et à Erstein du 4 mars 2002 au 20 juillet 2003

## 2.7 Le diuron

En ce qui concerne le diuron, aucun phénomène saisonnier n'est observé (Figure 5.15). Il a été détecté dans presque tous les échantillons de pluie de Strasbourg (40/41) avec un maximum de  $1025 \text{ ng.L}^{-1}$  la semaine du 16 au 23 septembre 2002 et dans 38 échantillons sur 41 à Erstein avec un maximum de  $1317 \text{ ng.L}^{-1}$  la semaine du 15 au 23 octobre. Il est également détecté dans de nombreux échantillons d'air, ce qui implique une persistance du diuron dans l'air ou sur le sol. Ce résultat peu être expliqué par le fait que le diuron a une constante de Henry très faible ( $5,1 \times 10^{-5} \text{ Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$ ) et comme nous l'avons déjà indiqué auparavant, ceci implique un transfert plus important dans les gouttes de pluie et donc un dépôts plus important par les précipitations.

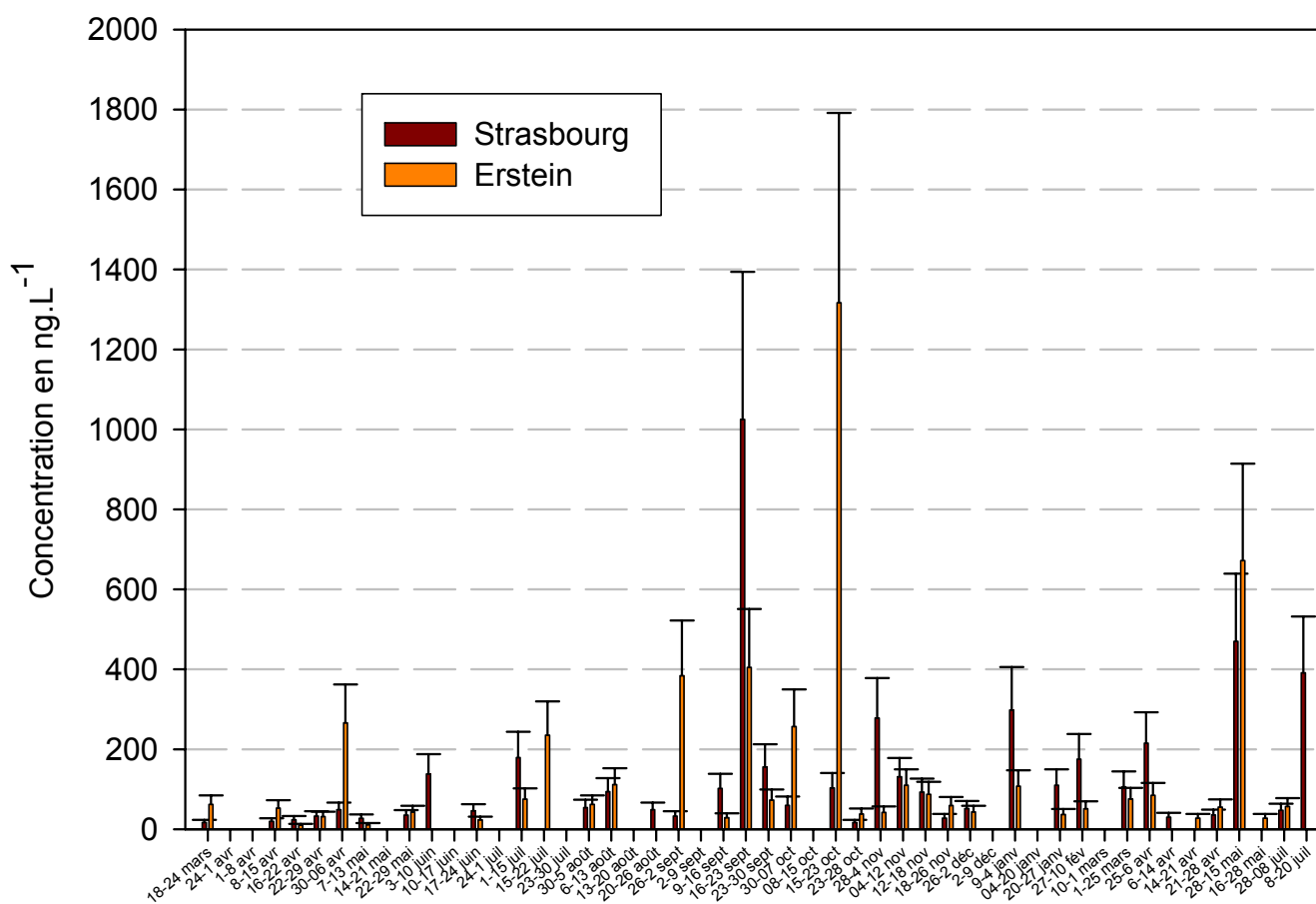


Figure 5.15 : Concentration en  $\text{ng.L}^{-1}$  en Diuron à Strasbourg et à Erstein du 4 mars 2002 au 20 juillet 2003

La somme totale de diuron mesurée du 4 mars 2002 au 20 juillet 2003 est de  $4721 \text{ ng.L}^{-1}$  à Strasbourg et de  $5025 \text{ ng.L}^{-1}$  à Erstein. Par conséquent, les dépôts totaux de cet herbicide « urbain » ont le même ordre de grandeur sur les deux sites. Quaguebeur et al (2004) ont mesuré des concentrations annuelles totales en diuron de  $1467 \text{ ng.L}^{-1}$  à Gent (site urbain), de 23,4 à Ostend (site urbain), de 0,8 à Blankaart (site rural), de 32,3 à Kessel Lo (site urbain) et de 4,4 à Bokrijk (site rural) en 2001.

Les résultats obtenus pour le diuron sont très variables suivant les sites, souvent supérieurs en zone urbaine mais pas systématiquement.

Le profil de l'histogramme du diuron correspond bien au cas D du tableau 5.10. Des concentrations plus élevées ont été mesurées pouvant provenir d'une application locale, et des traces sont retrouvées toute l'année provenant d'un transport global.

## **2.8 Les produits détectés très épisodiquement**

Le méthyl-parathion a été détecté à deux reprises : la première fois du 3 au 6 juin 2002 à Strasbourg et la seconde fois à Geispolsheim du 21 au 28 avril 2003. Les concentrations retrouvées étaient inférieures aux limites de quantification. Il n'avait pas été retrouvé dans l'air dans les mêmes périodes. Coupe et al (1998) avaient mesuré des proportions importantes de méthyl-parathion (jusqu'à  $22,9 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) dans les eaux de pluie et également la même semaine dans l'air. Cet insecticide faisait alors parti des plus appliqués dans l'état de Mississippi. Ils ont également remarqué que les concentrations les plus importantes se trouvaient lorsque les hauteurs de précipitation étaient faibles. Ceci est dû au phénomène de concentration. Il semble que le méthyl-parathion soit facilement lessivé par les précipitations, mais lorsqu'il ne pleut pas, il peut persister dans l'atmosphère et être transporté hors de son lieu d'application, ce qui est concordant avec le fait qu'il ait été retrouvé en zone urbaine.

Le diflufénicanil a été détecté dans 31% des échantillons mais le plus souvent dans des concentrations inférieures aux limites de détection. Il a été retrouvé de façon plus systématique dans l'air. En effet, en raison d'une faible solubilité et d'une constante de Henry élevée (Chapitre 1, tableau 1.2), il a moins d'affinité avec la phase aqueuse. On peut tout de même remarquer deux pics intéressants à Erstein : le premier ( $101 \text{ ng.L}^{-1}$ ) correspondant à une application en automne la semaine du 4 au 11 novembre 2002 et le second du 28 avril au 15 mai 2003 ( $762 \text{ ng.L}^{-1}$ ) correspondant à un traitement au printemps. Or, les prélèvements d'air effectués les 28 et 29 avril 2003 avaient déjà révélés des concentrations importantes dans l'air à Geispolsheim ( $1\,534 \text{ pg.m}^{-3}$ ), un lessivage local du diflufénicanil est donc observé puisqu'il n'a pas été détecté dans l'échantillon de Strasbourg. Ce composé a donc tendance à rester à proximité de son lieu d'application et le transport est plutôt faible.

Le chlorfenvinphos et la phosalone ont été détectés à respectivement 2 et 4 reprises à Erstein et à Strasbourg dans des concentrations non négligeables. Durant la période du 28 avril au 15 mai 2003,  $187 \text{ ng.L}^{-1}$  de phosalone et  $157 \text{ ng.L}^{-1}$  de chlorfenvinphos ont été mesurés à Erstein. Quelques traces non quantifiables ont également été détectées à Strasbourg dans la même période.

Quelques traces de chlorfenvinphos avaient été détectées à Strasbourg les 14 et 15 avril 2003 et quelques traces de phosalone les 24 et 25 avril 2003 à Erstein. Il semblerait que des stocks de ces deux insecticides aient été utilisés de façon ponctuelle.

Les aryloxyacides (MCP, 2,4 MCPA) ont été détectés dans l'air mais n'ont pas pu être quantifiés, les concentrations dans l'air étant très faibles et les limites de détection pas assez basses. Alors que dans les pluies, les concentrations mesurées ont été assez élevées et le MCP, 2,4 MCPA et le 2,4 D ont pu être quantifiés. Les concentrations maximales en MCP et 2,4 MCPA ont été mesurées à Erstein du 28 avril au 15 mai (904 et 746 ng.L<sup>-1</sup>). Ces herbicides ont été plus couramment détectés au printemps, aussi bien à Strasbourg qu'à Erstein, la provenance de cette contamination est alors difficile à expliquer.

Le 2,4 D a été détecté de façons très éparses, la concentration maximale est de 527 ng.L<sup>-1</sup> du 23 au 28 octobre 2002 à Erstein. Cependant, le doute persiste sur ce composé, la méthode n'étant pas assez sélective.





### III) Etude de la répartition entre les différentes phases

Lorsque les pesticides vont se retrouver dans l'atmosphère, ils vont se distribuer entre les phases aqueuse, gazeuse et particulaire de façon à atteindre un équilibre. Cet équilibre de partition dépend des propriétés physiques et chimiques de chaque pesticide mais aussi des conditions climatiques telles que la température, l'humidité et la concentration des particules en suspension dans l'air. Ces facteurs déterminent la durée de vie dans l'atmosphère des pesticides, en influant sur les vitesses de réaction et sur les processus de déposition sur les surfaces.

Les pesticides subsistent dans l'air sous forme de vapeur ou adsorbés sur des particules.

- ✚ Les pesticides en phase gazeuse peuvent être soustraits de l'atmosphère par dissolution dans les précipitations ou par adsorption sur le sol ou les plantes (dépôts secs).
- ✚ Les pesticides en phase particulaire peuvent être lessivés par les pluies ou déposés par temps sec sur le sol, l'eau ou la végétation.

Ainsi, les retombées des pesticides dépendent de leur répartition entre la phase gazeuse et la phase particulaire. La distance que peuvent atteindre les pesticides lors d'un transport par le vent dépend également de la distribution entre les phases.

Les répartitions entre la phase gazeuse et la phase particulaire de certains polluants tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) ou les polychlorobiphényles (PCBs) peuvent être assez bien décrites par des modèles théoriques (Sofuoglu et al, 2001). En ce qui concerne les pesticides, les corrélations entre la théorie et la répartition réelle observée dans l'atmosphère sont faibles. En effet, le plus souvent les concentrations des produits phytosanitaires dans l'atmosphère sont trop faibles pour estimer la répartition gaz-particule. C'est pourquoi nous avons choisi d'étudier les influences des facteurs climatiques sur la répartition entre les phases gazeuse et particulaire pour les 4 composés les plus présents dans l'atmosphère.

# 1 La répartition entre les phases gazeuses et particulaire

La présence de pesticides en phase gazeuse s'explique par les phénomènes de volatilisation au moment de l'épandage et de volatilisation à partir du sol ou des plantes après l'application [Chapitre 2]. Les pesticides sous forme particulaire peuvent être formés par adsorption des pesticides gazeux sur des particules. L'équilibre entre ces deux phases a souvent été décrit dans la littérature (Bidleman et al, 1986, Hoff et al, 1992, Hart et al, 1992, Pankow et al, 1993 Sanusi et al, 1999). Plusieurs paramètres peuvent influencer cet équilibre, telles que la concentration totale en particule dans l'atmosphère, la pression de vapeur saturante du composé étudié, les caractéristiques physiques des particules, la température ambiante ou l'humidité relative de la masse d'air.

Dans toutes les études menées sur la répartition entre les deux phases et conduites sur le terrain, un système de pompage est utilisé pour les prélèvements d'air et deux types de pièges sont employés pour séparer les composés en phases gazeuse et particulaire [chapitre 3]. Le plus souvent, les concentrations mesurées avec le filtre et avec la résine (ou la PUF) sont représentées respectivement par F ( $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ) et par A ( $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

Les difficultés liées aux artefacts lors des prélèvements peuvent fausser les résultats. Ainsi lorsque les concentrations en particule sont faibles dans l'atmosphère, la charge du filtre est faible et les composés sous forme gazeuse peuvent s'y adsorber facilement surestimant ainsi la quantité F et sous-estimant la quantité A. Le phénomène contraire peut également être observé lorsque le débit de pompage est trop élevé ou la durée de prélèvement trop longue, les composés peuvent se désorber des particules fixées sur le filtre et s'adsorber sous forme gazeuse sur la résine.

Malgré ces difficultés, quelques résultats intéressants ont été obtenus (Hart et al, 1992).

## 1.1 Considérations théoriques

### 1.1.1 Modèle de Langmuir

En considérant que la surface totale de la particule est supérieure à la surface recouverte par le composé, l'équation d'adsorption « simplifiée » de Langmuir peut être considérée (équation 5.3)

$$\Theta_A = b_A \cdot P_0 \quad [5.3]$$

Cette équation est l'isotherme linéaire d'adsorption de Langmuir pour l'adsorption d'une unique couche de substance sur une surface homogène, avec  $\Theta_A$  qui est le rapport de la surface de la particule couverte par un composé A et de la surface totale de la particule, et  $b_A$  est le rapport du taux d'adsorption et du taux de désorption du composé A (en  $\text{Pa}^{-1}$ ), et  $P_0$  qui est la pression de vapeur du composé A (en Pa).

### 1.1.2 Modèle empirique de Yamasaki et al, 1982

En partant de l'équation de Langmuir, Yamasaki et al (1982) en ont déduit une expression de la répartition entre les phases particulaire et gazeuse (K) d'un composé, à une température donnée. Elle peut être décrite par l'équation 5.4 :

$$K = \frac{A \times \text{TPS}}{F} \quad [5.4]$$

Avec A la concentration atmosphérique en phase gazeuse ( $\text{ng.m}^{-3}$ ), F la concentration atmosphérique en phase particulaire ( $\text{ng.m}^{-3}$ ) et TPS la concentration Totale des Particules en Suspension ( $\text{ng.m}^{-3}$ ).

Il a également été montré que la température influençait de façon importante K et que l'on pouvait alors décrire la répartition en tenant compte de la température en suivant l'équation 5.5 :

$$\log K = \log \left[ \frac{A \times \text{TPS}}{F} \right] = \frac{m}{T} + b \quad [5.5]$$

Dans cette équation T représente la température (K) et m et b sont des constantes de régression avec m négatif.

Ces constantes varient selon le climat, le type d'appareil de prélèvement et l'environnement (rural ou urbain).

L'humidité relative a été introduite dans l'équation de Yamasaki, par Pankow et al, (1993) selon l'équation 5.6:

$$\log \left[ \frac{A \times \text{TPS}}{F} \right] \times \frac{1000}{T} = c \text{HR} + d \quad [5.6]$$

Où HR est l'humidité relative atmosphérique et c et d des constantes.

### 1.1.3 Equation de Clausius Clapeyron

Il est connu que la concentration dans l'air de composé organique semi-volatile varie fortement avec la température. Ainsi, à température élevée, la concentration dans l'air de ces composés augmente indiquant que la volatilisation à partir du sol est un facteur important quant à leur transport. Des études récentes ont montré que ce comportement est cohérent avec la théorie sur l'équilibre entre la phase liquide et vapeur décrite par l'équation de Clausius-Clapeyron (Hoff et al, 1998 ; Cortes et al, 1998 ; Sofuoglu et al, 2001 ; Sitaras et al, 2004). L'équation de Clausius-Clapeyron (équation 5.7) rend compte de la variation de la pression d'équilibre avec la température dans une situation où deux phases d'une même substance coexistent en équilibre (liquide-vapeur et solide-vapeur).

$$\ln P = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{const} \quad [5.7]$$

Dans cette équation  $P$  est la pression d'équilibre du composé dans la phase gazeuse (atm),  $\Delta H$ , son enthalpie de vaporisation ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et  $R$  la constante des gaz parfait.

Ainsi, il a été montré qu'une variation de température de 11 à 34 °C pouvait avoir une influence de 2 à 18% sur la concentration en phase gazeuse de substances organochlorés (Sofuoglu et al, 2001). Les pentes des équations de Clausius-Clapeyron obtenues peuvent également apporter des informations sur le type de transport des composés organiques semi-volatils (Wania et al, 1998). En effet, les pentes sont élevées lorsque la dépendance avec la température est élevée. Or, l'évaporation à partir de sol a lieu préférentiellement en été, lorsque les températures sont élevées, le transport est alors plutôt local. Lorsque les composés proviennent d'un transport lointain, ils ont été transportés dans des masses d'air, souvent au-dessus des océans, ils sont alors indépendants des variations de température, la pente obtenue par le tracé des équations de Clausius-Clapeyron est alors faible.

## 1.2 Etude des Influences individuelles des paramètres expérimentaux

Cette étude ne se fera que sur les principaux composés détectés à la fois en phase gazeuse et particulaire dans un nombre d'échantillons suffisants pour être représentatifs. De plus, ce sont les résultats obtenus la première année d'échantillonnage à Strasbourg qui seront utilisés car les durées de prélèvement étaient plus courtes limitant ainsi les artefacts et les fluctuations des conditions environnementales. Les 4 composés choisis présentent chacun un intérêt particulier : le lindane étant le composé rémanent, la trifluraline étant très volatile, l'alachlore et le métolachlore étant les composés dont les concentrations observées dans l'atmosphère sont les plus importantes.

### 1.2.1 Influence de la température

Afin d'étudier l'influence de la température sur la répartition gaz/particule, l'abondance relative du composé en phase gazeuse est tracée en fonction de la température (Figure 5.16). De manière générale, les 4 composés sont le plus souvent détectés en phase gazeuse notamment la trifluraline présente à 88% dans la phase gazeuse moyenne totale. Ceci peut être expliqué par une pression de vapeur supérieure à  $10^{-4}$  Pa pour les 4 composés (Chapitre 1, tableau 1.2).

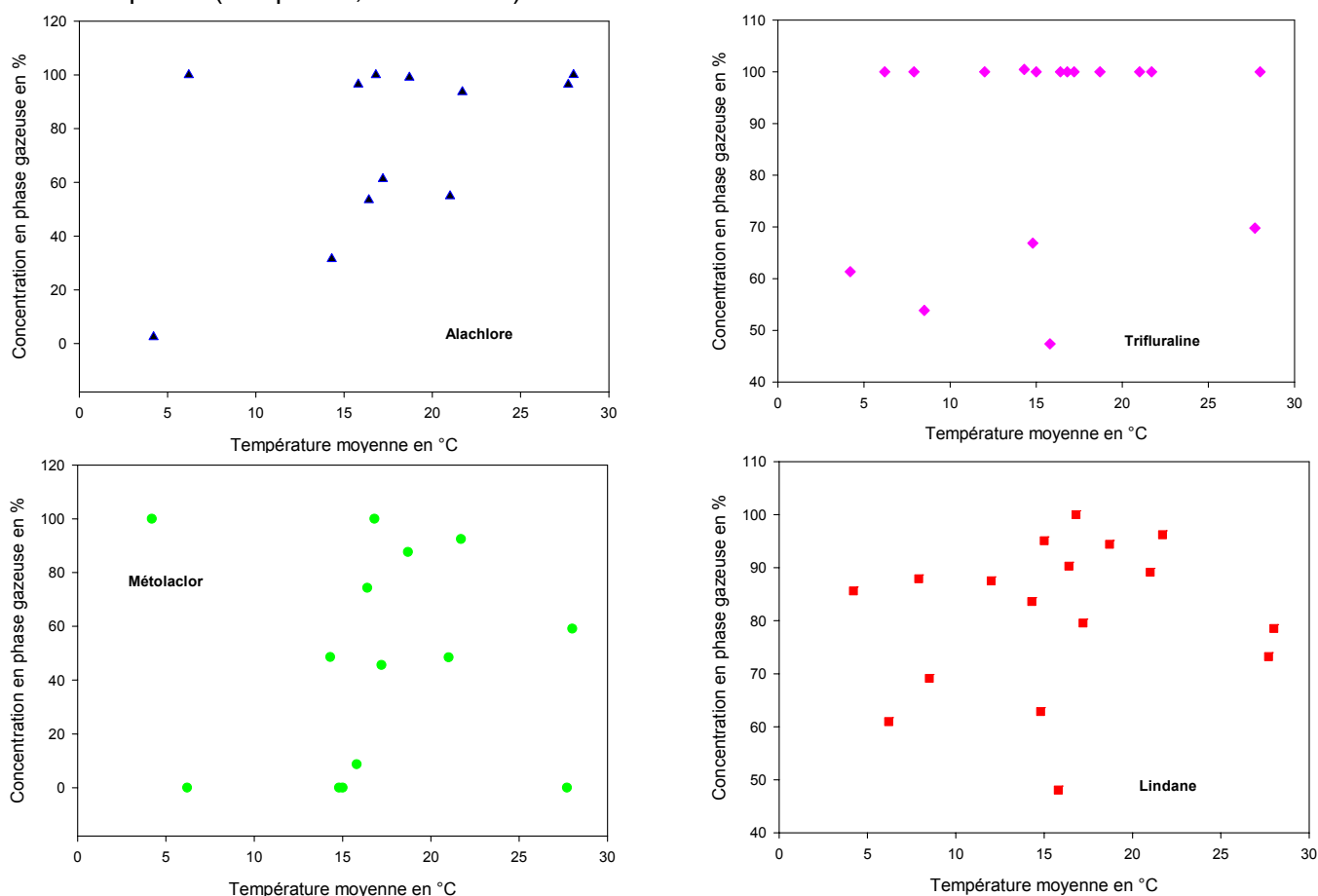


Figure 5.16: Evolution des % de concentration en phase gazeuse par rapport à la concentration totale en fonction de la température (en °C) durant l'échantillonnage

Le même type de graphique avait été obtenu par Sanusi et al (1999). La température a peu d'effet sur la répartition gaz-particule des composés choisis. La trifluraline essentiellement en phase gazeuse reste sous cette forme quelque soit la température. Le lindane détecté aussi bien en phase gazeuse qu'en phase particulaire ne semble pas non plus influencé par la température. Seuls, l'alachlore et le métochlor paraissent plus sensibles à la température, la proportion en phase gazeuse augmentant avec la température.

La méthode d'échantillonnage choisie n'est pas « idéale » pour l'étude de la répartition gaz-particule, en effet, les fluctuations de la température importantes entre le jour et la nuit, peuvent expliquer le peu de corrélation obtenu entre la température et la concentration en phase gazeuse.

### 1.2.2 Influence de l'humidité

L'évolution des concentrations en pesticides en phase gazeuse en fonction de l'humidité relative moyenne pendant les prélèvements est présentée figure 5.17. Aucune corrélation n'est remarquée pour ces composés entre l'humidité et l'abondance de la phase gazeuse. Comme nous l'avons déjà indiqué auparavant [Chapitre 3, paragraphe 1.1.4], l'humidité peut impliquer un artéfact de piégeage ayant pour conséquence une surestimation de la phase particulaire (Bidleman et al, 1986). De plus, lorsque l'humidité est importante les particules sont partiellement hydratées, ce qui peut accroître les affinités des composés solubles pour la phase particulaire. Les résultats obtenus pour ces 4 composés ne semblent pas être influencés par l'humidité, pourtant les composés choisis ont des solubilités très différentes : l'alachlore et le métolachlore sont très solubles, respectivement 242 et 488 mg.L<sup>-1</sup>, tandis que la trifluraline est très peu soluble avec 0,184 mg.L<sup>-1</sup>, une différence de comportement aurait dû être remarquée lorsque que l'humidité est forte.

La surestimation de la phase particulaire lorsque l'humidité est forte apparaît négligeable. Pankow et al. (1993) avaient déjà montré que l'influence de l'humidité relative pouvait être négligée lorsque qu'elle était comprise entre 40 et 95%, ce qui correspond aux valeurs « normales » retrouvées dans l'atmosphère.

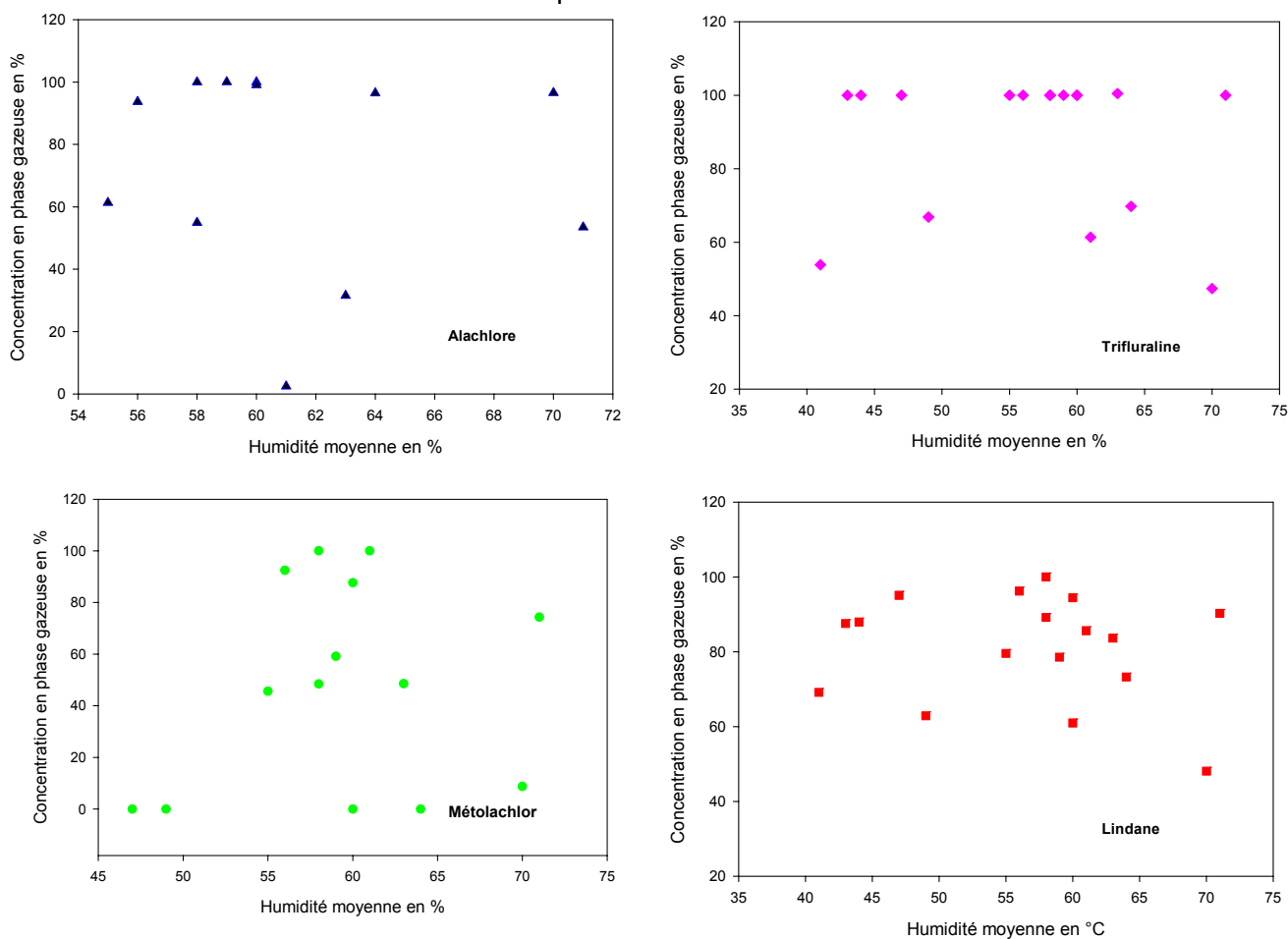


Figure 5.17 : Evolution des % de concentration en phase gazeuse par rapport à la concentration totale en fonction de l'humidité relative moyenne durant l'échantillonnage

### 1.2.3 Influence de la concentration en particule

Des études antérieures (Bidleman et al, 1986, Yamasaki et al, 1982) conduites sur des pesticides organochlorés et sur des HAP ont montré que la concentration en particule en suspension dans l'atmosphère pouvait avoir une influence sur le rapport gaz-particule.

L'évolution des concentrations en pesticides en phase gazeuse en fonction de la concentration en particule durant les prélèvements a été tracée et est présentée figure 5.18.

La trifluraline essentiellement sous forme gazeuse n'est pas influencée par la concentration en particule. Le lindane à la fois en phases particulaire et gazeuse ne semble pas affecté par les variations de la concentration en particule en suspension dans l'atmosphère. La concentration en particule ne semble pas non plus avoir un impact déterminant sur la répartition entre la phase gazeuse et particulaire de l'alachlore et du métolachlore.

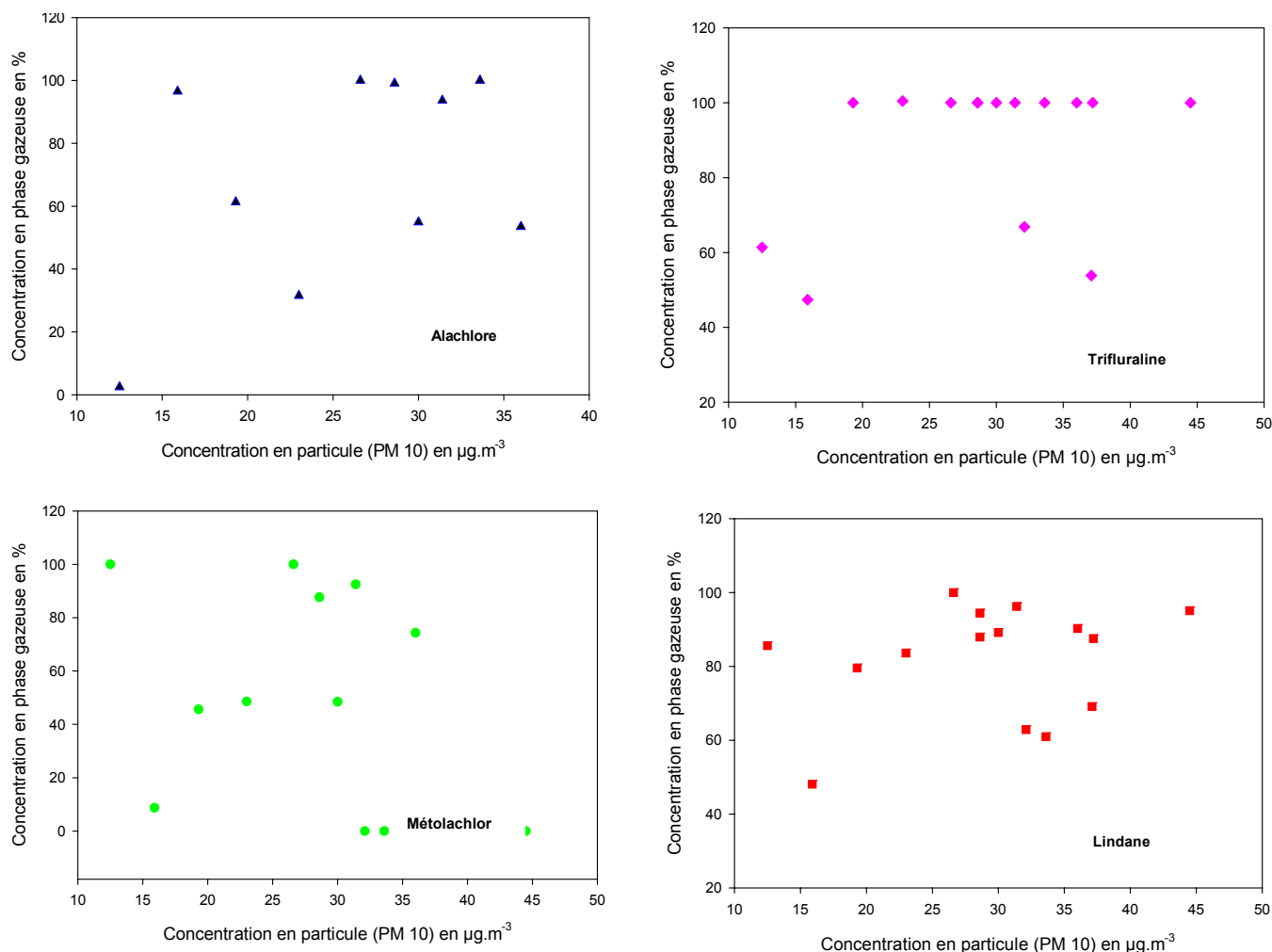


Figure 5.18 : Evolution des concentrations en phase gazeuse en fonction de la concentration en particule (PM 10 ; Donnée ASPA) en µg.m<sup>-3</sup> durant l'échantillonnage

### 1.2.4 Influence combinée de la température et de la concentration en particule

La température, l'humidité et la concentration en particule en suspension dans l'atmosphère ne semblent pas influencer de façon individuelle la répartition gaz-particule pour les 4 composés. Ce résultat laisse à penser que la répartition gaz-particule résulte de l'action combinée de plusieurs facteurs, comme l'ont montré Yamasaki et al. (1982). Nous allons donc utiliser l'équation 5.5 pour observer l'influence combinée de la température et de la concentration en particule en suspension dans l'atmosphère, en traçant  $\text{Log}(A^*TPS/F)$  en fonction de  $1000/T$  (figure 5.19).

Les coefficients de régression obtenus pour les droites de régression ne sont pas très élevés puisqu'ils atteignent à peine 0,31 pour le métolachlore et la trifluraline. Cependant, la tendance est assez bien représentée et on peut tout de même distinguer schématiquement un type de comportement.

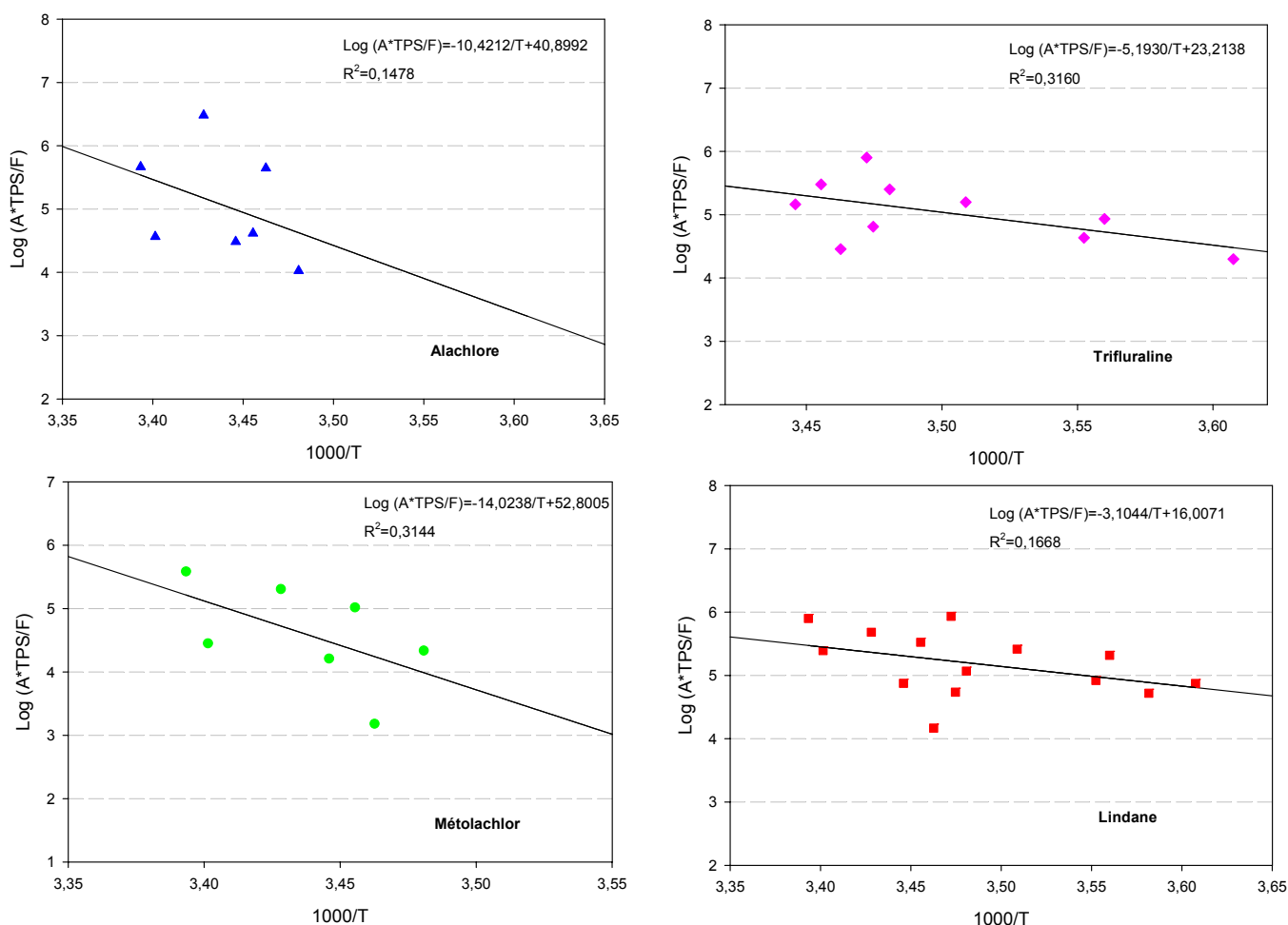


Figure 5.19 : Evolution des concentrations en phase gazeuse en fonction de la concentration en particule (PM 10 ; Donnée ASPA) en  $\mu\text{g.m}^{-3}$  durant l'échantillonnage



En premier lieu, les 4 composés ont tous une pente négative, ce qui signifie que les concentrations en phase gazeuse croissent lorsque la concentration en particule décroît et la température augmente. Plus cette pente est importante, plus les effets de la température et de la concentration en particule sont importants. Pankow et Bidleman, 1992 ont montré que cette pente augmente avec la volatilité des composés. Les 4 composés choisis ont une pression de vapeur du même ordre de grandeur et élevée, ce qui implique qu'ils soient plutôt volatils et que les pente soient plutôt élevées (Tableau 5.12).

Tableau 5.12 : Pressions de vapeur, pentes et coefficients de corrélation obtenus figure 5.19 d'après l'équation 5.5

Composés	Pression de vapeur saturante solide à 25°C (mPa)	Pentes obtenues (figure 5.19)	Coefficients de corrélation (figure 5.19)
<b>Aalachlore</b>	2,1	-10,42	0,148
<b>Trifluraline</b>	6,1	-5,19	0,316
<b>Métolachlore</b>	4,2	-14,02	0,314
<b>Lindane</b>	5,6	-3,10	0,167

Les mauvaises corrélations obtenues peuvent provenir de différents phénomènes (Sanusi et al, 1999):

- ✚ Lorsque des pesticides liés à la phase particulaire ne s'échangent pas avec la phase gazeuse, impliquant alors un déséquilibre entre les deux phases.
- ✚ Les pesticides, émis récemment, n'ont pas encore atteint l'équilibre dans l'atmosphère et sont plus en phase gazeuse.
- ✚ Des artéfacts lors de l'échantillonnage dont nous avons déjà discutés précédemment
- ✚ De l'ensemble des erreurs de mesures

Pour tenir compte de l'humidité relative, le même type de tracé a été effectué selon l'équation 5.6. Afin d'observer l'influence combinée de la température, de la concentration en particule en suspension et de l'humidité relative, nous avons tracé le  $\text{Log}(A \cdot \text{TPS}/F) \cdot 1000/T$  en fonction de l'humidité relative. Les figures obtenues n'ont pas été présentées car les coefficients de corrélation obtenus sont plus faibles que ceux de la figure 5.19 et elles n'apportent pas d'informations supplémentaires.

### 1.2.5 Influence de la température en utilisant l'équation de Clausius Clapeyron

L'influence de la température sur la concentration en phase gazeuse est étudiée en traçant  $\ln P$  en fonction de  $1/T$ , en effet on peut estimer :

$$\ln P = m\left(\frac{1}{T}\right) + b \quad [5.8]$$

La pression partielle de chaque composé est calculée en utilisant la loi des gaz parfait et la concentration du composé en phase gazeuse.

$$P = \frac{R \times T \times C_g}{M} \quad [5.9]$$

Où  $P$  est la pression partielle,  $R=8,32 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ,  $T$  la température en K,  $C_g$  la concentration en phase gazeuse en  $\text{g.m}^{-3}$  et  $M$  la masse molaire en  $\text{g.mol}^{-1}$ .

Les coefficients de corrélation obtenus sont très faibles : de 0,007 pour le métolachlore à 0,408 pour l'alachlore (figure 5.20). Considérant la quantité de paramètres intervenant sur la répartition entre les phases particulaire et gazeuse il n'est pas étonnant de trouver une si faible corrélation. Dans le cadre d'études sur le terrain, l'équilibre exact entre l'atmosphère et la surface n'existe pas, l'équation de Clausius Clapeyron n'est alors plus valable et ceci peut expliquer le manque de linéarité obtenu. Il se peut aussi que les composés n'aient pas encore atteint l'équilibre, les prélèvements ayant eu lieu pendant la période d'application et dès lors seule la phase gazeuse est collectée. Ceci est notamment le cas du métolachlore et de l'alachlore qui proviennent d'applications récentes. Les variations de la température entre le jour et la nuit, la dégradation des pesticides peuvent être d'autres facteurs importants pouvant fausser les résultats ....

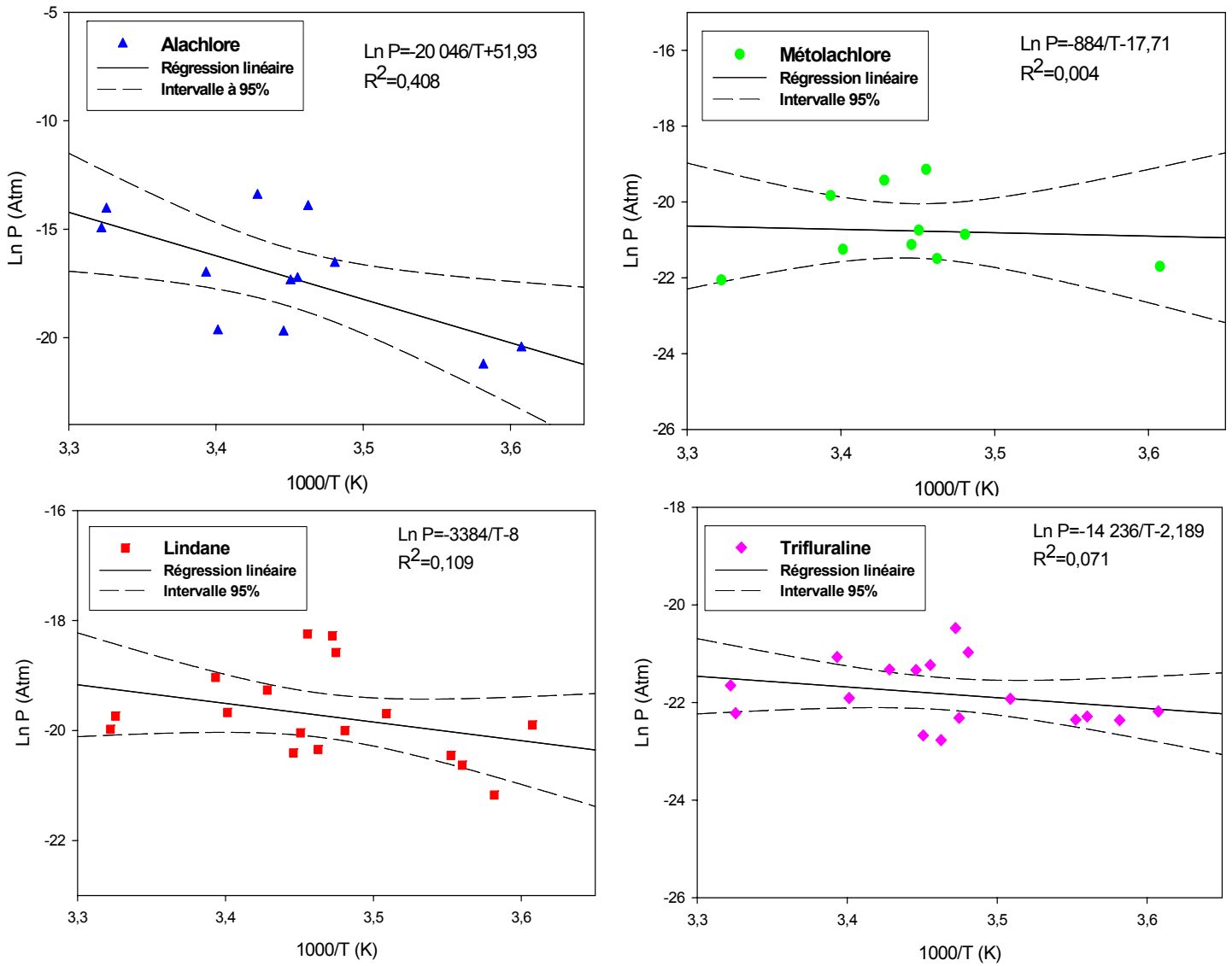


Figure 5.20 :  $\ln P$  en fonction de la température en K durant l'échantillonnage

Cependant, une pente négative est observée pour les 4 composés, ce qui indique que la concentration en phase gazeuse augmente lorsque la température augmente, ceci n'avait pas pu être déterminé clairement avec l'équation 5.5.

Plus la pente est élevée plus l'influence de la température est importante, ainsi l'alachlore composé volatil est effectivement le plus influencé par la température (-20 046). D'après ce résultat, l'alachlore proviendrait d'un transport local, ce qui confirme notre hypothèse. Les pentes obtenues pour la trifluraline et le lindane sont dans le même ordre de grandeur que celles obtenues par Sofuoglu et al, 2001, pour les organochlorés. Ce type de coefficient indique que la contribution d'un transport à longue distance à leur répartition dans la phase gazeuse est importante. Ceci est en accord avec les hypothèses qui ont été faites pour le lindane dans la partie précédente. La linéarité obtenue pour le métolachlore est trop faible pour pouvoir tirer une quelconque conclusion.

## **2 La répartition air/eau**

Le but de notre étude n'était pas de rechercher la répartition des produits phytosanitaires entre l'air et l'eau ce qui explique que des prélèvements d'air et de pluie n'ont pas été effectués avec la même durée de prélèvement. De plus, avec les pompes à haut volume dont nous disposons, il n'est pas possible d'effectuer des prélèvements inférieurs à 24h, de ce fait il aurait fallu qu'il pleuve en continue pendant au minimum 24h pour estimer cette répartition.

### 3 Conclusion

Par rapport au nombre de pesticides recherchés dans l'atmosphère, seul un petit nombre a pu être détecté de façon régulière dans les échantillons d'air. Il s'agit le plus souvent des herbicides dont les quantités épandues sont importantes. Ainsi, un phénomène saisonnier a pu être déterminé pour ces composés, essentiellement présents dans l'air lors des applications. Nous avons également pu montrer que la contamination au niveau de la zone rurale était alors beaucoup plus importante qu'en zone urbaine.

La comparaison des concentrations des produits phytosanitaires détectés dans les précipitations a également montré l'influence des quantités appliquées et des propriétés physico-chimiques des pesticides sur les niveaux de contamination.

Le plus souvent, les composés détectés dans l'air, le sont aussi dans les pluies. Il existe donc un lien entre les niveaux de contamination des pluies et ceux de l'atmosphère. Ainsi, les principaux composés retrouvés dans l'air et dans les pluies sont : l'atrazine, l'alachlore, le métolachlore, le lindane, l'endosulfan et le diuron. Seuls, le diflufénicanil et la trifluraline sont détectés dans l'air mais à de très faibles concentrations dans les pluies, en raison de leurs propriétés physico-chimiques.

Certains facteurs environnementaux et certaines pratiques agricoles qui influencent l'évolution spatio-temporelle des niveaux de contamination ont pu être identifiés.

Dans cette dernière partie, nous avons pu observer que la répartition entre les phases gazeuse et particulaire des produits phytosanitaires variait avec de nombreux paramètres. Il est alors difficile de prévoir les niveaux de déposition de ces pesticides ainsi que leur durée de vie dans l'atmosphère.



## Conclusion générale

---

Ce travail de thèse avait pour objectif d'étudier les transports locaux des pesticides, épanchés sur les différentes cultures du Bas-Rhin, vers la zone urbaine de Strasbourg. Pour ce faire des niveaux de contamination ont été évalués sur différents sites représentatifs dans l'air et dans les eaux de pluie.

Afin d'évaluer ces concentrations, une méthodologie allant de la collecte des échantillons en passant par l'extraction et l'analyse par CG/MS/MS a été développée pour la détection de 26 produits phytosanitaires dans l'air et les eaux de pluie. Cette méthodologie avait déjà été utilisée et validée dans le cadre d'autres études au laboratoire mais elle a été adaptée et optimisée aux impératifs de notre étude (pesticides différents, sites de prélèvement différents...).

Ainsi, nous avons dû passer par le développement de 4 méthodes d'analyse différentes car une séparation des pesticides en deux groupes a été nécessaire, certains composés nécessitant une étape de dérivation avant le passage en chromatographie gazeuse. De plus, les extractions sont différentes dans l'air et dans l'eau, l'extraction des pesticides piégés sur les filtres et la résine se faisant au Soxhlet et l'extraction des pesticides des eaux de pluie se faisant par SPME.

L'optimisation de ces méthodes d'analyse a été faite de manière minutieuse car les seuils de détection doivent être les plus bas possible pour permettre la détection de ces composés le plus souvent à l'état de trace dans l'atmosphère.

La technique d'analyse des pesticides dans l'air, mis en œuvre dans le cadre de cette thèse, va permettre la détection de 26 produits phytosanitaires à des limites de quantification très basses. Les composés les plus intéressants comme le lindane, l'alachlore ou le métolachlore ont pu être quantifiés jusqu'à  $2,5 \text{ pg.m}^{-3}$ . De plus, la méthode de CG/MS/MS étant hautement spécifique, elle nous a permis d'atteindre un degré de certitude élevé en ce qui concerne l'identification des molécules.

Après optimisation, les limites de quantification dans les eaux de pluies sont également très basses, notamment pour certains pesticides du premier groupe :  $5 \text{ ng.L}^{-1}$  pour le lindane, l'alachlore et le métolachlore. En associant la dérivation à la SPME pour l'extraction des eaux de pluie des pesticides du deuxième groupe, une nouvelle approche a été développée permettant d'utiliser la SPME et la chromatographie en phase gazeuse pour l'analyse combinée des aryloxyacides et des PUHs. Les limites de quantifications restent cependant élevées pour l'analyse de ces produits phytosanitaires à l'état de traces dans les eaux de pluie.

Les prélèvements d'air ont pu être effectués deux années successives sur le site urbain mais malheureusement, ils n'ont eu lieu en parallèle sur les trois sites que pendant une période de traitements de mars 2003 à juin 2003.

Une des difficultés de ce travail a été de cibler ces périodes de traitements. Ainsi, en ce qui concerne les herbicides, les informations obtenues par la chambre d'agriculture nous ont permis de collecter les échantillons à une période proche des principales applications sur les céréales mais malheureusement les dates (et les heures) précises des différents traitements n'étaient pas connues. Pour les autres types de pesticides, les périodes de traitement étaient méconnues car plus épisodiques et plus étalées dans le temps, il est alors fort possible que nous soyons passé à côté de certaines applications malgré le fait que les prélèvements aient été effectués sur une plus longue période.

Les prélèvements effectués, nous ont tout de même permis de comparer la contamination urbaine deux années successives mais aussi de comparer les niveaux de concentrations sur plusieurs sites stratégiques.

Une grande partie des produits sélectionnés n'a pas été détectée dans l'atmosphère du fait que ces produits n'ont pas été utilisés ou très peu. De ce fait, nous avons pu constater que les concentrations dans l'atmosphère sont le plus souvent fonction des quantités appliquées, mais aussi que les propriétés physico-chimiques tels que les durées de vie dans l'atmosphère sont un facteur déterminant quant à la persistance de ces composés dans l'environnement. Ainsi, deux catégories de pesticides ont été mises à jour : les composés saisonniers uniquement présents pendant les périodes de traitements et les composés rémanents très peu utilisés, voire interdits depuis des années et qui peuvent être transportés sur de longues distances.



La contamination de l'atmosphère par les produits phytosanitaires à Strasbourg est dans l'ensemble plus faible que celle observée aux niveaux des stations d'influence rurale. En ce qui concerne les herbicides, le même profil a été distingué sur les différents sites que ce soit dans l'air ou dans les précipitations : avec une pollution qui augmente progressivement à partir du mois de mars jusqu'à la fin du mois du juin, puis chute et ne présente ensuite que des pollutions résiduelles probablement liées à des réémissions à partir du sol.

Les niveaux de concentration des résidus de pesticides émis tout au long de l'année sont faibles par rapport à d'autres polluants tels que les COV ou les HAPs. Cependant, les pics de pollution au printemps peuvent atteindre des niveaux égaux voir supérieurs. Ainsi, un maximum de  $270 \text{ ng.m}^{-3}$  d'alachlore a été mesuré dans l'air en juin 2002 et  $6000 \text{ ng.L}^{-1}$  pour l'atrazine dans les eaux de pluie. Lorsque qu'on connaît la toxicité des produits phytosanitaires, il devient impératif de prendre cette pollution en compte, de telles concentrations ayant inévitablement un impact sur l'environnement. Trevisan et al, avaient d'ailleurs déjà impliqué les pesticides dans le déclin des forêts en Italie en 1993.

Afin de mesurer l'exposition des populations, il faudrait se doter de moyens de surveillance et d'alerte sur le devenir dans l'environnement des substances et de leurs produits de transformation. Ceci n'étant pas sans difficultés, le panel de matières actives sur le marché étant très large et renouvelé régulièrement, de nouveaux produits apparaissant sur le marché chaque année.

La dernière partie de ce travail a concerné l'étude de la partition des pesticides entre les phases gazeuse et particulaire atmosphériques. D'une façon générale, les pressions de vapeur élevées sont favorables à la prédominance de la phase gazeuse, pouvant aller jusqu'à une quasi exclusivité de la phase gazeuse pour les pesticides les plus volatils comme la trifluraline. L'étude des paramètres météorologiques susceptibles d'influer sur l'abondance relative des pesticides gazeux et particulaires, a montré que l'humidité relative ainsi que la concentration en particules en suspension dans l'atmosphère avait un effet négligeable et que la température pouvait avoir une influence modérée.

Il serait intéressant d'approfondir cette étude en réalisant d'autres campagnes de prélèvement au niveau d'autres sites stratégiques plus éloignés les uns des autres et plus éloigné des zones de cultures, tout en cernant mieux les pesticides les plus dangereux et les plus utilisés. Ceci pourrait alors permettre une meilleure compréhension des phénomènes de transport des produits phytosanitaires à une plus grande échelle que celle que nous avons définie par le placement de nos préleveurs.

Il serait également intéressant de prendre en compte les métabolites des pesticides qui sont souvent plus toxiques que les composés précurseurs.

Il doit également être possible d'améliorer les expérimentations sur le terrain en minimisant le temps de prélèvement. Ainsi des tests sur d'autres types de pièges sont en cours de réalisation afin de limiter les pertes de charges et d'améliorer l'adsorption des pesticides sur ces pièges. Il sera alors également possible d'approfondir l'étude concernant la répartition des pesticides entre les différentes phases.

## Bibliographie

**Agarwal S., Aggarwal S.G., Singh P.**, 2004 "Quantification of ziram and zineb residues in fog-water samples" *Talanta*, In Press, Corrected Proof

**Aguilar C., Penalver S., Pocurull E., Borrull F., Marce R.M.**, 1998 "Solid-phase microextraction and gas chromatography with mass spectrometric detection for the determination of pesticides in aqueous samples", *Journal of Chromatography A*, 795, pp: 105-115

**Alpendurada**, 2000 "Solid-phase microextraction: a promising technique for sample preparation in environmental analysis" *Journal of Chromatography A*, 889, pp: 3-14

**Arthur C.L., Pawliszyn J.**, 1990 "Solid Phase Microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers", *Analytical Chemistry*, 62, pp: 2145-2148

**Atkinson R., Guicherit R., Hites R. A., Palm, W.-U., Seiber J. N., de Voigt P.**, 1999 "Transformation of pesticides in the atmosphere: a state of the art." *Water, Air and Soil Pollution*, 11, pp: 219-243.

**Atlas E., Giam C.S.**, 1988 "Global transport of organic pollutants: Ambient concentrations in the remote marine atmosphere." *Science*, 211, pp: 163-165

**Bakan G., Ariman S.**, 2004 "Persistent organochlorine residues in sediment along the coast of mid-black sea region of turkey", *Marine Pollution Bulletin*, 48, pp: 1031-1039

**Bedos C., Flura D., Rousseau M.F., Masson S., Cellier P., Barriuso E.**, 2001, "Pesticide volatilization flux : a semi-field system", The eight Symposium on the Chemistry and Fate of Modern Pesticides, Denmark, août 2001.

**Bedos C., Cellier P., Clavet R., Barriuso E. Gabrielle B.**, 2002 a, "Mass transfert of pesticides into atmosphere by volatilization from soil and plants: overview" *Agronomie*, 22 pp: 21-33

**Bedos C., Rousseau-Djabri M.-F., Flura D., Masson S., Barriuso E. ,Cellier P.**, 2002 b " rate of pesticide volatilization from soil: an experimental approach with a wind tunnel system applied to trifluralin" *Atmospheric Environment*, 36, pp: 5917-5925

**Beltran J., Lopez F.J., Hernandez F.**, 2000 "Solid-phase micro-extraction in pesticide residue analysis", *Journal of Chromatography A*, 885 pp: 389-404

**Benoit P., Barriuso E., Calvet R.**, 1992, " Effets des Matières Organiques sur la Stabilisation des Pesticides dans le Sol. ", 22<sup>ème</sup> Congrès du GFP, pp: 64-72.

**Berrada H., Font G., Molto J.C.**, 2000 "Indirect analysis of urea herbicides from environmental water using solid-phase microextraction," *Journal of Chromatography A*, 890, pp: 303-312

**Bertrand M.J., Ahmed A.W., Sarrasin B., Mallet V.N.**, 1987 "Gas chromatographic and mass spectrometric determination of chlorophenoxy acids and related herbicides as their (cyanoethyl)dimethylsilyl derivatives", *Analytical Chemistry*, 59, pp: 1302-1306

**Bidleman T.F., Billings W.N., Foreman W.T.**, 1986, "Vapor-Particle partitioning of semivolatile organic compounds: estimates from field collections", *Environmental Science and Technology*, 20, pp: 361-367

**Bidleman T.F.**, 1988 "Atmospheric processes: Wet and dry deposition of organic compounds are controlled by their vapour-particle partitioning" *Environmental Science and Technology*, 22, pp: 361-367.

**Billings W.N., Bidleman T.F.**, 1967 "High volume collection of chlorinated hydrocarbons in urban air using three solid adsorbent" *Atmospheric Environment*, 17, pp: 383-391

**Black R.M., Muir B.**, 2003 "Derivatisation reactions in the chromatographic analysis of chemical warfare agents and their degradation products" *Journal of Chromatography A*, 1000, pp: 253-281

**Boucharat C., Desauzier V., Le Cloirec P.**, 1998 "Experimental design for the study of two derivatization procedures for simultaneous GC analysis of acidic herbicides and water chlorination by-product", *Talanta*, 47, pp: 311-323

**Briand O., Bertrand F., Seux R., Millet M.**, 2002 a "Comparison of different sampling techniques for the evaluation of pesticide spray drift in apple orchards", *The Science of The Total Environment* 288, 3, pp: 99-213

**Briand O., Millet M., Bertrand F., Clément M., Seux R.**, 2002 b "Assessing the transfer of pesticides to the atmosphere during and after application. Development of a multiresidue method using adsorption on Tenax and thermal desorption-GC/MS." *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 374, pp: 848-857

**Briand O., Millet M., Bertrand F., Cellier P., Bedos C., Seux R.**, 2003, "Atmospheric concentrations and volatilisation fluxes of two herbicides applied on maize", *Fresenius environmental bulletin*, 12, pp: 675-677

**Briand O.**, 2004 "Influence des facteurs environnementaux et des pratiques agricoles sur les variations spatio-temporelles des niveaux de contamination de l'atmosphère par les pesticides", Thèse soutenue le 6 novembre 2004 à l'Université de Rennes, 297

**Buchholz K.D., Pawliszyn J.**, 1994 "Optimization of solid-phase micro-extraction conditions for determination of phenols" *Analytical Chemistry*, 66, pp: 160-167

**Burkhard N., Guth J.A.**, 1981 "Rate of Volatilization of Pesticides from Soil Surfaces; Comparison of Calculated Results with those Determined in a Laboratory Model System" *Pesticide Science* 12, pp: 37-44.

**Buser H.R.**, 1990 "Atrazine and other s-triazine herbicides in lakes and in rain in Switzerland", *Environmental Science and Technology*, 24, pp: 1049-1058

**Carabias-Martinez R., Garcia-Hermida C., Rodriguez-Gonzalo E., Soriano-Bravo F.E., Hernandez-Mendez J.**, 2003, "Determination of herbicides, including thermally labile phenylureas, by solid-phase micro-extraction and gas chromatography-mass spectrometry", *Journal of Chromatography A*, 1002, pp: 1-12

**Catalina M.I., Dallüge J., Vreuls R.J.J., Brinkman U.A.Th.**, 2000 "Determination of chlorophenoxy acid herbicides in water by in situ esterification followed by in-vial liquid-liquid extraction combined with large-volume on-column injection and gas chromatography-mass spectrometry" *Journal of Chromatography A*, 877, pp: 153-166

**Chan C.H., Perkin L. H.**, 1989 "Monitoring of trace organic contaminants in atmospheric precipitation." *Journal of Great Lakes Research*, 15, pp: 465-475.

**Chan C.H., Bruce G., Karrison B.**, 1994 "Wet deposition of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls to the Great lakes." *Journal of Great Lakes Research*, 20, pp : 546-550.

**Charnay M.-P.**, 2001, "Respiromètre clos": Etudes de la biodégradation des pesticides, Rapport de l'INRA : dispositifs pour l'étude du comportement des pesticides dans l'environnement Montpellier, pp : 93-98

Disponible sur <http://www.inra.fr/Internet/Departements/EA/travaux/Barriuso.pdf>

**Chau A.S.Y., Terry K.**, 1976 "Analysis of pesticides by chemical derivatization. III. GC characteristics and conditions for the formation of pentafluorobenzyl derivatives of ten herbicidal acids." *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 59, pp: 633-636

**Chérif S. Wortham H.**, 1997 "A new laboratory protocol to monitor the volatilization of pesticides from soil" *International Journal of Environmental. Analytical Chemistry*, 68, pp: 199-212

**Cherif S.**, 1997, "Etude en laboratoire des cinétiques de volatilisation des pesticides épandus sur un sol et application à un modèle théorique." Thèse soutenue à l'Université Louis Pasteur Strasbourg, 192 pages.

**Chevreuil M., Chesterikoff A. Létolle R., Granier L.**, 1989 "Atmospheric pollution and fallout by PCBs and organochlorine pesticides (Ile de France)." *Water, Air and Soil Pollution*, 43, pp: 73-83.

**Chevreuil M., Garmouma M., Teil M.-J., Chesterikoff A.**, 1996 "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" *The Science of the Total Environment* 182, pp: 25-37

**Clay S.A., Koskinen W.C.**, 1990, "Characterisation of Alachlor and Atrazine Desorption from Soils. ", *Weed Science*, 38, pp: 74-80.

**Coquet Y., Barriuso E.**, 2002. "Spatial variability of pesticide adsorption within the topsoil of a small agricultural catchment" *Agronomie*, 22, pp: 389-398.

**Cortes D.R., Basu I., Sweet C.W., Brice K.A., Hoff R.M., Hites R.A.**, 1998 "Temporal trends in gas-phase concentrations of chlorinated pesticides measured at the shores of the Great Lakes" *Environmental Science and Technology*, 32, pp: 1920-1927

**Courde L., Reuter S., Chaussod R., Andreux F.**, 2001 "La dégradation des herbicides est-elle influencée par le cuivre accumulé dans les sols ? ", *Actes du 30 congrès du GFP*, pp: 69-77

**Coupe R.H., Manning M.A., Foreman W.T., Goolsby D.A. Majewski M.S.**, 1998 "Occurrence of pesticides in rain and air in urban and agricultural areas of Mississippi." *The science of the Total Environment*, 248, pp: 227-240

**Cotterill E.G.**, 1992 "Determination of the sulfonylurea herbicides, chlorosulfuron and metsulfuron-methyl in soil water and plant material by GC of their pentafluorobenzyl derivatives" *Pesticide Science*, 34, pp: 291-296

**Cross J.V., Walklate P.J., Murray R.A., Richardson G.M.**, 2001 "Spray deposits and losses in different sized apple trees from an axial fan orchard sprayer: 1. Effects of spray liquid flow rate" *Crop Protection*, 20, pp: 13-30

**Cserhati T., Forgacs E.**, 1998 "Phenoxyacetic acids: separation and quantitative determination" *Journal of Chromatography B*, 717, pp: 157-178

**Deger A.B., Gremm T.J., Frimmel F.H., Mendez L.**, 2003 " Optimization and application of SPME for the gas chromatographic determination of endosulfan and its major metabolites in the  $\text{ng.L}^{-1}$  range in aqueous solutions" *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 376, pp: 61-68

**Dickerson R.R., Huffman G.J., Luke W.T., Nunnermacker L.J., Pickering K.E., Leslie A.C.D., Linsey C.G., Slinn W.G.N., Kelly T.J., Daum P.H., Delany A.C., Greenberg J.P., Zimmermann P.R., Boatman J.F., Ray J.D., Stedman D.H.**, 1987 "Thunderstorms-An Important mechanism in the transport of air pollutants" *Science*, 235, pp: 460-465

**Ding G., Novak J.M., Herbert S., Xing B.**, 2002 "Long-term tillage effects on soil metolachlor sorption and desorption behaviour", *Chemosphere*, 48, pp: 897-904

**Dörfler U., Feicht E.A., Scheunert I.**, 1997 "s-triazine residues in groundwater", *Chemosphere*, 35, pp: 99-106

**Doskey P.V., Andren A.W.**, 1979, "High-volume sampling of airborne polychlorobiphenyls with amberlite xad-2 resin" *Analytica Chimica Acta*, 10, pp: 129-137

**Dubus I.G., Hollis J.M., Brown C.D.**, 2000 "Pesticides in rainfall in Europe", *Environmental Pollution*, 110, pp: 331-344

**Dugay J., Miege C., Hennion M.-C.**, 1998 "Effect of various parameters governing solid-phase microextraction for the trace-determination of pesticides in water", *Journal of Chromatography A*, 795, pp: 27-42

**Durand G, Barcelo D**, 1991 "Confirmation of chlorotriazine pesticides, their degradation products and organophosphorus pesticides in soil samples using gas chromatography-mass spectrometry with electron impact and positive- and negative-ion chemical ionization" *Analytica Chimica Acta*, 243, pp: 259-271

**Eisenrich S. J., Looney B.B., Thorston J. D.**, 1981 "Airborne organic contaminants in the Great Lakes ecosystem." *Environmental Science and Technology*, 15, pp: 30-38

**Eisert R., Levsen K.**, 1995 "Determination of pesticides in aqueous Samples by Solid-phase microextraction in-Line coupled to gas Chromatography-Mass Spectrometry" *American Society for Mass Spectrometry*, 6, pp: 1119-1130

**Farenhorst A., Topp E., Bowman B.T., Tomlin A.D.**, 2000 "Earthworms and the dissipation and distribution of atrazine in the soil profile" *Soil Biology and Biochemistry*, 32, pp: 23-33

**Floesser-Muller H., Schwack W.**, 2001 "Photochemistry of organophosphorus insecticides" *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 172, pp: 129-228

**Foreman W.T., Majewski M.S., Goolsby D.A., Wiebe F.W., Coupe R.H.**, 2000 "Pesticides in the atmosphere of the Mississippi River Valley, part II- air", *The Science of the total Environment*, 248, pp: 213-216

**Forman S., Novák J., Tykva R., Kás J., Wimmer Z., Ruml T.**, 2002 "Evaluation of toxicity of pesticides and their biodegradation products using human cells", *Chemosphere*, 46, pp: 209-217

**Gaynor J.D., MacTavish D.C., Labaj A.B.**, 1998 "Atrazine and metolachlor residues in brookston C1 following conventional and conservation tillage culture" *Chemosphere*, 36, pp: 3199-3210

**Gennaro M.C., Marengo E., Gianotti V., Maurino V.**, 2001 "New strategies for the determination of phenylurea pesticides by gas chromatography with hot splitless inlet systems", *Journal of Chromatography A*, 910, pp: 79-86

**Gerecke A.C., Tixier C., Bartels T., Schwarzenbach R.P., Müller S.R.**, 2001 "Determination of phenylurea herbicides below 1 ng/L using solid-phase extraction, derivatisation, and solid-phase micro-extraction -gas chromatography-mass spectrometry", *Journal of Chromatography A*, 930, pp: 9-19

**Glotfelty D.E., Taylor A.W., Turner B.C, Zoller W.H.**, 1984, "Volatilization of Surface-Applied Pesticides from Fallow Soil." *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 32, pp: 639-643

**Glotfelty D.E., Leech M.M., Jersey J., Taylor A.W.**, 1989 "Volatilization and Wind Erosion of Soil Surface Applied Atrazine, Simazine, Alachlor and Toxaphene. ", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 37, pp: 638-643

**Glotfelty D.E., Majewski M. S., Seiber J.N.**, 1990 "Distribution of several organophosphorus insecticides and their oxygen analogs in a foggy atmosphere", *Environmental Science and Technology*, 24, pp: 353 - 357



**Gonçalves C., Alpendurada M.F., 2002** "Comparison of three different poly(dimethylsiloxane)-diinylbenzene fibres for the analysis of pesticide multiresidues in water samples: structure and efficiency", *Journal of Chromatography A*, 963 pp: 19-26

**Gonçalves C., Alpendurada M.F., 2004** "Solid-phase micro-extraction-gas chromatography-(tandem) mass spectrometry as a tool for pesticide residue analysis in water samples at high sensitivity and selectivity with confirmation capabilities" *Journal of Chromatography A*, 1026, pp: 239-250

**Granier L., Chevreuil M., 1997** "Behaviour and spatial and temporal variations of polychlorinated biphenyls and lindane in the urban atmosphere of the Paris area (France)" *Atmospheric Environment*, 31, pp: 3787-3802

**Grass B., Wenclawiak B.W., Rüdell H., 1994,** "Influence of air velocity, air temperature, and air humidity on the volatilisation of trifluralin from soil" *Chemosphere*, 28, pp: 491-499

**Grover R., 1989** "Magnitude and source of airborne residues of herbicides in Saskatchewan." *Principles of health and safety in agriculture*, Edition J.A. Dosman and D.W. Cockcroft, CRC press, Boca Raton, Florida, pp:222-225

**Gryniewicz M., Polkowska Z., Gorecki T., Namiesnik J., 2003** "Pesticides in precipitation from an urban region in Poland (Gdansk-Sopot-Gdynia Tricity) between 1998 and 2000" *Water, Air, and Soil Pollution*, 149, pp: 3-16

**Gu J.G., Fan Y., Gu J.D., 2003** "Biodegradability of Atrazine, Cyanazine and Dicamba under methanogenic condition in three soils of China" *Chemosphere*, 52, pp: 1515-1521

**Guillard C., Fischer M., Herrmann J-M., Agüera A., Tejedor A., Piedra L., Fernandez-Alba A., 2001,** "Analyse des metabolites de degradation photocatalytique de divers pesticides dans les eaux de la région d'Almeria (Espagne) ", *Actes du 30<sup>ème</sup> congrès du groupe français des pesticides*, pp : 29-37

**Haenel H.-D., Siebers J., 1995** "Lindane volatilization under field condition: estimation from residue disappearance and concentration measurements in air", *Agricultural and Forest Meteorology*, 76, pp: 237-257

**Harrad S., Mao H., 2004** "Atmospheric PCBs and organochlorine pesticides in Birmingham, UK: concentrations, sources, temporal and seasonal trends" *Atmospheric Environment*, 38, 10, pp: 1437-1445

**Hart K., Isabelle L.M., Pankow J.F., 1992,** "High-volume Air Sampler for particle and Gas Sampling. 1. Design and gas sampling performance", *Environmental Science and Technology*, 26, pp: 1048-1052.

**Heimbach F.**, 1997, "Field tests on the side effects of pesticides on earthworms: Influence of plot size and cultivation practices" *Soil Biology and Biochemistry*, 29, pp: 671-676

**Henriksen T., Svensmark B., Lindhardt B., Julher R.K.**, 2001 "Analysis of acidic pesticides in situ derivatisation with alkylchloroformate and solid-phase microextraction (SPME) for GC-MS", *Chemosphere*, 44, pp: 1531-1539

**Hernandez F., Beltran J., Lopez F.J., Gaspar J.V.**, 2000 "Use of Solid-phase Microextraction for the quantitative determination of herbicides in soil and water samples" *Analytical Chemistry*, 72, pp: 2313-2322

**Hesketh N., Jonesa M.N., Tipping E**, 1996 "The interaction of some pesticides and herbicides with humic substances" *Analytica Chimica Acta*, 327, pp: 191-201

**Hewitt A.J.**, 2000, "Spray drift: impact of requirements to protect the environment" *Crop Protection*, 19, pp: 623-627

**Hill B.D. , Harker K.N. , Hasselback P. , Moyer J.R. , Inaba D.J. , Byers S.D.**, 2002 "Phenoxy herbicides in Alberta rainfall: Potential effects on sensitive crops", *Canadian Journal of Plant Science*, 82, pp: 481-484

**Hoff R. M., Muir D. C. G., Grift N. P.**, 1992, "Annual cycle of polychlorinated biphenyls and organohalogen pesticides in air in Southern Ontario. 1. Air concentration data" *Environmental Science and Technology*, 26, pp: 266-275.

**Hoff R. M., Brice K.A., Halsall C.J.**, 1998 "Nonlinearity in the slopes of Clausius-Clapeyron plots for SVOCs" *Environmental Science and Technology*, 32, pp: 1793-1798

**Huskes R., Levsen K.**, 1997 "Pesticides in rainwater" *Chemosphere*, 35, pp: 3013-3024

**Isensee A.R., Sadeghi A.M.**, 1995 "Long-term effect of tillage and rainfall on herbicide leaching to shallow groundwater" *Chemosphere*, 30, pp: 671-685

**Joshi S.C., Mathur R., Gajraj A., Sharma T.**, 2003 "Influence of methyl parathion on reproductive parameters in male rats" *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 14, pp: 91-98

**Jury W.A., Farmer W.J., Spencer W.F.**, 1983 "Behavior Assessment Model for Trace Organics in Soil : I. Model Description." *Journal of Environmental Quality*, 12, pp: 558-564.

**Kaupp H., Umlauf G.**, 1992 "Atmospheric gas-particle partitioning of organic compounds: comparison of sampling methods." *Atmospheric Environment*, 26A, pp: 2259-2267

**Kelley J.R., Duggan J.M.**, 2003 "Gastric cancer epidemiology and risk factors" *Journal of Clinical Epidemiology*, 56, pp: 1-9

**Klöpffer W.**, 1992 "Photochemical degradation of pesticides and other chemicals in the environment: a critical assessment of the state of the art" *The Science of The Total Environment*, 123/124, pp: 145-159

**Kwok E.S.C., Atkinson R.**, 1995 "Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: an update" *Atmospheric Environment*, 29, pp: 1685-1695.

**Lambropoulou D.A., Konstantinou I.K., Albanis T.A.**, 2000 "Determination of fungicides in natural waters using solid-phase microextraction and gas chromatography coupled with electron-capture and mass spectrometric detection" *Journal of Chromatography A*, 893, pp: 143-156

**Lambropoulou D.A., Albanis T.A.**, 2001 "Optimization of headspace solid-phase microextraction conditions for the determination of organophosphorus insecticides in natural waters" *Journal of Chromatography A*, 922, pp: 243-255

**Lambropoulou D.A., Albanis T.A., Sakkas V.A., Dimitra G., Hela D.G.**, 2002 "Application of solid-phase microextraction in the monitoring of priority pesticides in the Kalamas River (N.W. Greece)" *Journal of Chromatography A*, 963, pp: 107-116

**Le Bissonais Y., Papy F.**, 1997 "Les effets du ruissellement et de l'érosion sur les matières en suspension dans l'eau" INRA Editions, pp: 265-281

**Lecomte V., Barriuso E., Bresson L.M., Koch C., Le Bissonais Y.**, 2001 "Mobilisation des pesticides par le ruissellement érosif : influence de l'état structural de surface du sol" *Actes du 30 congrès du GFP*, pp: 69-77

**Lee M., Lee R., Lin Y., Chen C., Hwang B.**, 1998 "Gas-Phase Postderivatization following Solid-Phase microextraction for determining acidic herbicides in water" *Analytical Chemistry*, 70, pp: 1963-1968

**Leitis E., Crosby D.G.**, 1974 "Photodecomposition of Trifluralin" *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 22, pp: 842-848

**Letey J., Farmer W.J.**, 1974 " Movement of Pesticides in Soil" In *Pesticides in Soil and Water*, Guenzi W.D. (Eds), Soil Science Society of America Journal, Madison, Wisc., Chapter 4, pp. 67-97

**Levario-Carillo M., Amato D., Ostrosky-Wefman P., Gonzales-Horta C., Corona Y., Sanin L.H.,** 2004 "Relation between pesticide exposure and intrauterine growth retardation" *Chemosphere*, 55, pp: 1421-1427

**Lie E., Bernhoft A., Riget F., Belikov S.E., Boltunov A.N., Derocher A.E., Garner G.W., Wiig Ø., Skaare J.U.,** 2003, "Geographical distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in polar bears (*Ursus maritimus*) in the Norwegian and Russian Arctic", *The Science of The Total Environment*, 306, pp: 159-170

**Ligocki M.P., Leuenberger C., Pankow J.F.,** 1985 "Trace organic compounds in rain. III : Particle scavenging of neutral organic compounds" *Atmospheric Environment*, 19, pp: 1619-1629

**Liska I., Slobodnik J.,** 1996 "Comparison of gas and liquid chromatography for analysing polar pesticides in water samples" *Journal of Chromatography A*, 733, pp: 235-258.

**Lord H., Pawliszyn J.,** 2000 "Evolution of solid-phase microextraction technology" *Journal of Chromatography A*, 885, pp: 153-193

**Louch D., Motlagu S., Pawliszyn J.,** 1992 "Dynamics of organic compound extraction from water using liquid-coated fused silica fibers" *Analytical Chemistry*, 64, pp: 1187-1199

**Lütke J., Levsen K.,** 1997 "Phase partitioning of phenol and nitrophenols in clouds" *Atmospheric Environment*, 31, pp: 2649-2655

**Mackay D., Paterson S.,** 1982 "Fugacity revisited" *Environmental Science and Technology*, 16, pp. 645A-660A

**Magdic S., Boyd-Boland A., Jinno K., Pawliszyn J.B.,** 1996 "Analysis of organophosphorus insecticides from environmental samples using solid-phase microextraction" *Journal of Chromatography A*, 776, pp: 219-228

**Mahaut T., Deleu R., Rasquin B., Schiffers B.,** 2001 "Comparaison de la toxicité directe et des effets sublétaux de 4 pesticides à l'égard de différents stades de développement d'*Adalia bipunctata* (Coleoptera, coccinellidae) " *Actes du 30<sup>ème</sup> congrès du groupe français des pesticides*, pp : 183-189

**Majewski M.S., Glotfelty D.E., Sieber J.N.,** 1989 "A Comparison Of The Aerodynamic And The Theoretical- profil-Shape Methods For Measuring Pesticide Evaporation From Soil" *Atmospheric Environment*, 23, pp: 929-938.

**Majewski M.S., Desjardins R., Rochette P., Pattey E., Seiber J., Glotfelty D.,** 1993 "Field Comparison of an Eddy Accumulation and an Aerodynamic-Gradient System for Measuring Pesticide Volatilization Fluxes" *Environmental Science and Technology*, 27, pp: 121-128.

**Majewski M.S., Capel P.D.,** 1995 "Pesticides in the atmosphere, distribution, trends, and governing factors." Chelsea, Michigan, Ann Arbor Press

**Majewski M.S.,** 1999 "Micrometeorologic methods for measuring the post-application volatilization of pesticides" *Water, Air and Soil Pollution*, 115, pp: 83-113.

**Majewski M.S., Foreman W.T., Goolsby D.A.,** 2000 "Pesticides in the atmosphere of the Mississippi Valley, part I-Rain" *The science of the Total Environment*, 248, pp: 201-212

**Marcheterre L., Choudhry G., Webster G.R.B,** 1988 "Environmental photochemistry of Herbicides." *Review of Environmental Contamination and Toxicology*, pp: 103-120.

**Mercader J., Montoya A.,** 1997 "A monoclonal antibody-based ELISA for the analysis of azinphos-methyl in fruit juices" *Analytica Chimica Acta*, 347, pp: 95-101

**Meyer A., Chrisman J., Moreira J.C., Koifman S.,** 2003 "Cancer mortality among agricultural workers from Serrana Region, state of Rio de Janeiro, Brazil", *Environmental Research*, 93, pp: 264-271

**Millet M.,** 1994 "Etude de la composition chimique des brouillards, et analyse des pesticides dans les phases liquide, gazeuse, et particulaire de l'atmosphère" Thèse soutenue le 17 novembre 1994 à l'université de Strasbourg, 204 pages

**Mun R.P., Young B.W., Boger D.V.,** 1999 "Atomisation of dilute polymer solutions in agricultural spray nozzles" *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 83, pp: 163-178

**Nilsson T., Baglio D., Galdo-Miguez I., Madsen J.O., Facchetti S.,** 1998 "Derivatisation/solid-phase microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry for the analysis of phenoxy acid herbicides in aqueous samples" *Journal of Chromatography A*, 826, pp: 211-216.

**Nopper-Jaunky A.,** 2000 "Etude de la volatilisation des pesticides incorporés dans un sol agricole : études expérimentales et modélisation " Thèse soutenue à l'Université Louis Pasteur Strasbourg, 269 pages.

**Ollers S., Singer H.P., Fassler P., Muller S.R.,** 2001 "Simultaneous quantification of neutral and acidic pharmaceuticals and pesticides at the low-ng/L level in surface and waste water" *Journal of Chromatography A*, 911, pp: 225-234

**Oehme M., Mano S.**, 1984 "The long-range transport of organic pollutants to the Arctic" *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 319, pp: 141-146

**Palm W.U., Zetzsch C.**, 1996, "Investigation of the photochemistry and quantum yields of triazines using polychromatic irradiation and UV-spectroscopy as analytical tool." *International Journal of Environment Analytical Chemistry*, 36, pp: 313-329

**Pankow J.F., Storey J.M.E., Yamasaki H.**, 1993, "Effects of relative humidity on gas/particle partitioning of semivolatile organic compounds to urban particulate matter" *Environmental Science and Technology*, 27, pp: 2220-2226.

**Paris-Palacios S., Biaganti-Risbourg S., Vernet G.**, 2001 "Perturbations hépatiques induites par la procymidone chez le gardon : approches biochimique et structurale" *Actes du 30<sup>ème</sup> congrès du groupe français des pesticides*, pp : 167-174

**Park J.-S., Wade T.L. Sweet S.**, 2001 "Atmospheric deposition of organochlorine contaminants to Galveston Bay, Texas" *Atmospheric Environment*, 35, pp: 3315-3324

**Patria L., Griseau M., Merlet N., Dore M.**, 1994, " Etude des phénomènes d'adsorption/désorption de quelques pesticides sur des sédiments des fossés de drainage du marais poitevin. ", 24<sup>ème</sup> Congrès du GFP

**Pena F., Cardenas S., Gallego M., Valcarcel M.**, 2002 "Analysis of phenylurea herbicides from plants by GC/MS", *Talanta*, 56, pp: 727-734

**Poulard M., Briand O., Seux R., Millet M.**, 2000 "Développement d'une méthode de prélèvement et d'analyse par désorption thermique couplée à la CPG/MS, après dérivatisation directe sur le Tenax de quelques herbicides présents dans l'atmosphère", *Actes du XXX<sup>ème</sup> congrès du Groupe Français des Pesticides*, Reims (F), Presses Universitaires de Reims Ed., pp : 21-29

**Pruger J.H., Hatfield J.L., Sauer T.J.**, 1999, "Field-Scale Metolachlor Volatilization Flux Estimates from Broadcast and Banded Application Methods in Central Iowa". *Journal of Environmental Quality*, 28, pp: 75-81.

**Quaghebeur D., De Smet B., De Wulf E., Steurbaut W.**, 2004 "Pesticides in rainwater in Flanders, Belgium: results from the monitoring program 1997-2001" *Journal of Environmental Monitoring*, 6, pp: 182-190

**Rasmussen B.-F.**, 1996, "Contamination by persistent chemicals in food chain and human health" *The Science of The Total Environment*, 188, pp: 545-560

**Rastrelli L., Totaro K., De Simone F.,** 2002 "Determination of organophosphorus pesticide residues in Cilento (Campania, Italy) virgin olive oil by capillary gas chromatography", *Food Chemistry*, 79, pp: 303-305

**Roche H., Buet A., Jonot A., Ramade F.,** 2000 "Organochlorine residues in european eel (*anguilla anguilla*), crusian carp (*Carassius carssius*), and catfish (*Ictalurus nebulosus*) from Vaccares lagoon (Frensh National Reserve of Camargue)- Effects on some physiological parameters" *Aquatic Toxicology*, 48, pp: 443-449

**de Rossi C., Bierl R., Riefstahl J.,** 2003 "Organic pollutants in precipitation : monitoring of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in the region of Trier (Germany)" *Physics and Chemistry of the Earth*, 28, pp: 307-314

**Rousseau S., Hartmann A., Soulas G.,** 2001 "Etudes de souches isolées dégradant l'atrazine", *Actes du 30<sup>ème</sup> congrès du groupe français des pesticides*, pp : 78-85

**Rüdel H.,** 1997 "Volatilisation of pesticides from soil and plant surfaces" *Chemosphere*, 35, pp: 143-152.

**Sampedro M.C., Martin O., Lopez de Armentia C., Goicolea M.A., Rodriguez E., Gomez de Balugera Z., Costa-Moreira J., Barrio R.J.,** 2000 "Solid-phase micro-extraction for the determination of systemic and non volatiles pesticides in river water using gas chromatography with nitrogen-phosphorous and electron-capture detection", *Journal of Chromatography A*, 893, pp: 347-358

**Sanchez-Pena L.C., Reyes B.E., Lopez-Carrillo L., Recio R., Moran-Martinez J., Cebrian M.E., Quintanilla-Vega B.,** 2004 "Organophosphorus pesticide exposure alters sperm chromatin structure in Mexican agriculture workers", *Toxicology and Applied Pharmacology*, 196, pp: 108-113

**Sanders P.F., Seiber J.N.,** 1983 "A chamber for measuring volatilization of pesticides for model soil and water disposal systems" *Chemosphere*, 12, pp: 999-1012

**Sanusi A.,** 1996 "Comportement physico-chimique et transport des pesticides particuliers et gazeux dans l'atmosphère" Thèse soutenue le 14 octobre 1996 à l'université de Strasbourg, 224 pages

**Sanusi A., Millet M., Mirabel P., Wortham H.,** 1999, "Gas-particle partitioning of pesticides in atmospheric samples" *Atmospheric Environment*, 33, pp: 4941-4951

**Sauret N., Millet M., Herckes P., Mirabel P., Wortham H.,** 2000 "Analytical method using gas chromatography and ion trap mass tandem spectrometry for the determination of *S*-triazine and their metabolites in the atmosphere." *Environmental Pollution*, 110, pp: 243-252.

**Sauret N.**, 2002 "Etude de la distribution des produits de protection des plantes entre les 3 phases atmosphériques : incidences sur la contamination des écosystèmes" Thèse soutenue le 22 mars 2002 à l'université de Strasbourg, 212 pages

**Scheyer A., Morville S., Mirabel P., Millet M.**, 2002, "Analysis of some organochlorine pesticides in the atmosphere of an urban area: Strasbourg", Poster, SETAC Europe 12<sup>th</sup> Annual Meeting, Vienne, Autriche 21-24 mai 2002

**Scheyer A., Morville S., Richert J., Mirabel P., Millet M.**, 2003 "Atmospheric trace levels of pesticides in urban area during active treatment period" Pesticide in air, plant, soil & water system, Présentation orale et Proceedings au XII Symposium Pesticides Chemistry, Piacenza (I), 04-06 June 2003, pp:811-821

**Scheyer A., Morville S., Briand O., Mirabel P., Millet M.**, 2003 "A multiresidue method for the analysis of pesticides in the atmosphere using ion trap GC-MS/MS by direct injection or after derivatisation with PFBBr", Poster, SETAC Europe 13<sup>th</sup> Annual Meeting Hamburg, Allemagne 27 avril - 1 Mai 2003.

**Scheunert I., Mansour M., Dörfler U. Schroll R.**, 1993 "Fate of pendimethalin, carbofuran and diazinon under abiotic and biotic conditions" The Science of The Total Environment, 132, Issues 2-3, pp: 361-369

**Seiber J.N., Wilson B.W., Mc Chesney M.M.**, 1993 "Air and fog deposition residues of four organophosphate insecticides used on dormant orchards in the San Joaquin Valley, California." Environmental Science and Technology, 27, pp: 2236-2243

**Seiber J.N., Woodrow J.E.**, 1995 "Origin and Fate of Pesticide in Air". 8<sup>th</sup> international congress of pesticide chemistry. Eds : Ragsdale N.N., Kearney Ph.c., Plimmer J.R., Washington D.C., pp: 157-172.

**Siebers J., Haenel H.-D., Gottschild D.**, 1993 "Untersuchungen zur verflüchtigung von lindan unter freilandbedingungen-bestimmung aus konzentrationsmessungen in luft und aus rückstandsmessungen." Nach. Dtsch. Pflanzenschutzdienstes (Braunschweig), 45, pp: 240-246

**Siebers J., Binner R., Wittich K-P.**, 2003 "Investigation on downwind short-range transport of pesticides after application in agricultural crops" Chemosphere, 51, pp: 397-407

**Simon D., Helliwell S., Robards K.**, 1998 "Analytical chemistry of chlorpyrifos and diuron in aquatic ecosystems" Analytica Chimica Acta, 360, pp: 1-16

**Sitaras I.E., Bakeas E.B., Siskos P.A.**, 2004 "Gas/particulate partitioning of seven polycyclic aromatic hydrocarbons in a heavy traffic urban area" The Science of the Total Environment, 327, pp: 249-264



**Sofuoglu A., Odabasi M., Tasdemir Y., Khalili N.R., Holsen T.M., 2001** "Temperature dependence of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbon and organochlorine pesticide concentrations in Chicago air" *Atmospheric Environment*, 35, pp: 6503-6510

**Spark K.M., Swift R.S. 2002,** "Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption" *The Science of the Total Environment*, 298, pp: 147-161

**Spencer W.F., Cliath M.M., 1969,** "Vapor density of dieldrin." *Environmental Science and Technology*, 3, pp: 670-674.

**Spencer W.F., 1970** "Distribution of Pesticides between Soil, Water and Air". *Pesticides in the soil : Ecology, Degradation, and Movement.*" Michigan State Univ., East Lansing, pp: 120-128.

**Spencer W.F., Cliath M.M., 1973** "Pesticide Volatilization As Related To Water Loss From Soil" *Journal of Environmental Quality* 2, pp: 284-289.

**Spencer W.F., Farmer W.J., Cliath M.M., 1973** "Pesticide volatilization", *Residue Reviews*, 49, pp: 1-47.

**Spencer W.F., Cliath M.M., Jury W.A., Lian-Zhong-Zhang, 1988** "Volatilization Of Organic Chemicals from Soil as Related to Their Henry's Law Constants". *Journal of Environmental Quality* 17, pp: 504-509.

**Su P.-G., Huang S.-D., 1999** "Determination of organophosphorus pesticides in water by solid-phase micro-extraction" *Talanta*, 49, pp: 393-402

**Stehmann C., Waard M.A., 1996** "Factors influencing activity of triazole fungicides towards *botrytis cinerea*," *Crop Protection*, 15, pp: 39-47

**Taylor A.W., 1978** "Post-Application Volatilization of Pesticides Under Field Conditions" *Journal of the Air Pollution Control Association*, 28, pp: 922-927.

**Taylor A.W., Spencer W.F., 1990** "Volatilization and Vapor transport processes". *Pesticides in the Soil Environment Soil Science Society of America Book Series*, n°2, Madison, WI, USA- pp: 213-269

**Trautner F., Huber K. and Niessner R., 1992** " Appearance and concentration ranges of atrazine in spring time cloud and rainwater from the Vosges France" *Journal of aerosol Science*, 23, pp: 999-1002

**Trevisan M., Montepiani C., Ragozza L. Bartoletti C., Ioannilli E., Del Re A.A.M., 1993** "Pesticides in Rainfall and air in Italy" *Environmental pollution* 80, pp: 31-39

**Unsworth J.B., Wauchope R.D., Klein A.W., Dorn E., Zeeh B., Yeh S.M., Akerblom M., Racke K.D., Rubin B., 1999** "Significance of the long range transport of pesticides in the atmosphere" *IUPAC, Pure and Applied Chemistry*, 71, pp: 1359-1383

**Van der Werf H.M.G., 1996** "Assessing the impact of pesticides in the environment" *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 60, pp: 81-96.

**Vassilakis I., Tsipi D., Scoullou M., 1998** "Determination of a variety of chemical classes of pesticides in surface and ground water by off-line solid-phase extraction, gas chromatography with electron-capture and nitrogen-phosphorus detection and high-performance liquid chromatography with post column derivatization and fluorescence detection" *Journal of Chromatography A*, 823, pp: 49-58

**Viel J.F., Challier B., Pitard A., Pobel D., 1998** "Brain Cancer Mortality among French Farmers: The Vineyard Pesticide Hypothesis" *Archives of environmental Health*, 53, pp: 65-70

**Waite D.T., Sproull J.F., Quiring D.V., Cessna A.J., 2002,** "Dry atmospheric deposition and deposition velocities of dicamba, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and gamma-1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane" *Analytica Chimica Acta*, 467, pp: 245-252

**Wania F., Haugen J.-E., Lei Y.D., Mackay D., 1998** "Temperature dependence of atmospheric concentrations of semivolatile organic compounds", *Environmental Science and Technology*, 32, pp: 1013-1021.

**Wania F., Haugen J.-E., 1999** "Long term measurements of wet deposition and precipitation scavenging of hexachlorocyclohexanes in Southern Norway" *Environmental Pollution*, 105, pp: 381-386

**Waymann B., Rudel H., 1995** "Influence of air velocity, application dose, and test area size on the volatilization of lindane" *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 58, pp: 371-378

**Weber J.B., Wilkerson G.G., Reinhardt C.F., 2004** "Calculating pesticide sorption coefficient ( $K_d$ ) using selected soil properties" *Chemosphere*, 55, pp: 157-166

**Winer A.M., Atkinson R., 1990** "Atmospheric reactions pathways and lifetimes for Organosphorus compounds." *Long Range Transport of Pesticides*. D. A. Kurtz. Chelsea, Michigan, Lewis Publishers, pp: 115-126.

**Wittlinger R., Ballschmiter K., 1987** "Global baseline pollution studies XI: congener specific determination of polychlorinated biphenyls (PCB) and occurrence of alpha and gamma-hexachlorocyclohexane (HCH), 4,4'-DDE and 4,4'-DDT in continental air." *Chemosphere*, 16, pp: 2497-2513

**Woodrow J.E., Seiber J.N., Crosby D.G., Moilanen K.W., Soderquist C.J., Mourer C.**, 1977 "Airborne and surface, residues of parathion and its conversion products in a treated plum orchard environment, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 6, pp: 175-191

**Woodrow J.E., Crosby D.G., Mast T., Moilanen K.W., Seiber J.N.**, 1978 "Rates of transformation of trifluralin and parathion vapors in air" *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 26, pp: 1312-1316

**Yamasaki H., Kuwata K., Miyamoto H.**, 1982 "Effects of ambient temperature on aspects of airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons." *Environmental Science and Technology*, 16, pp: 189 -194.

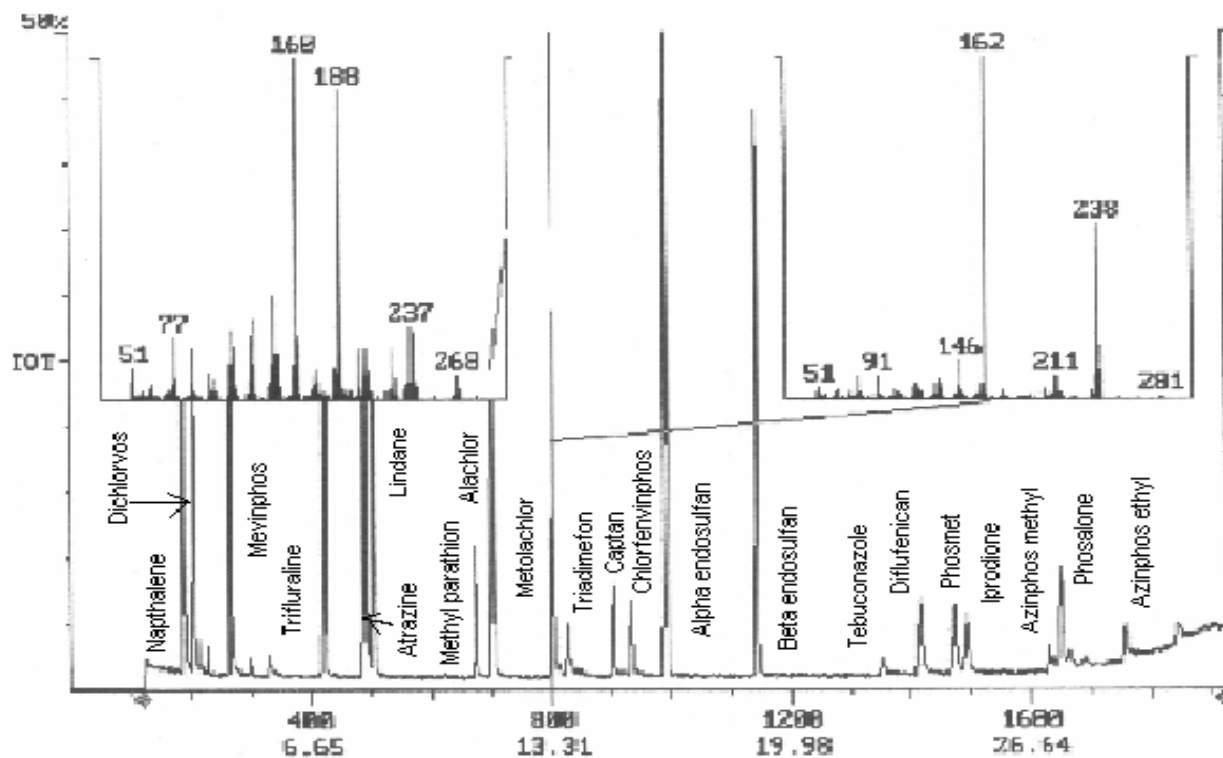
**Yeo H.-G., Choi M., Sunwoo Y.**, 2004 "Seasonal variations in atmospheric concentrations of organochlorine pesticides in urban and rural areas of Korea" *Atmospheric Environment*, 38, pp: 4779-4788



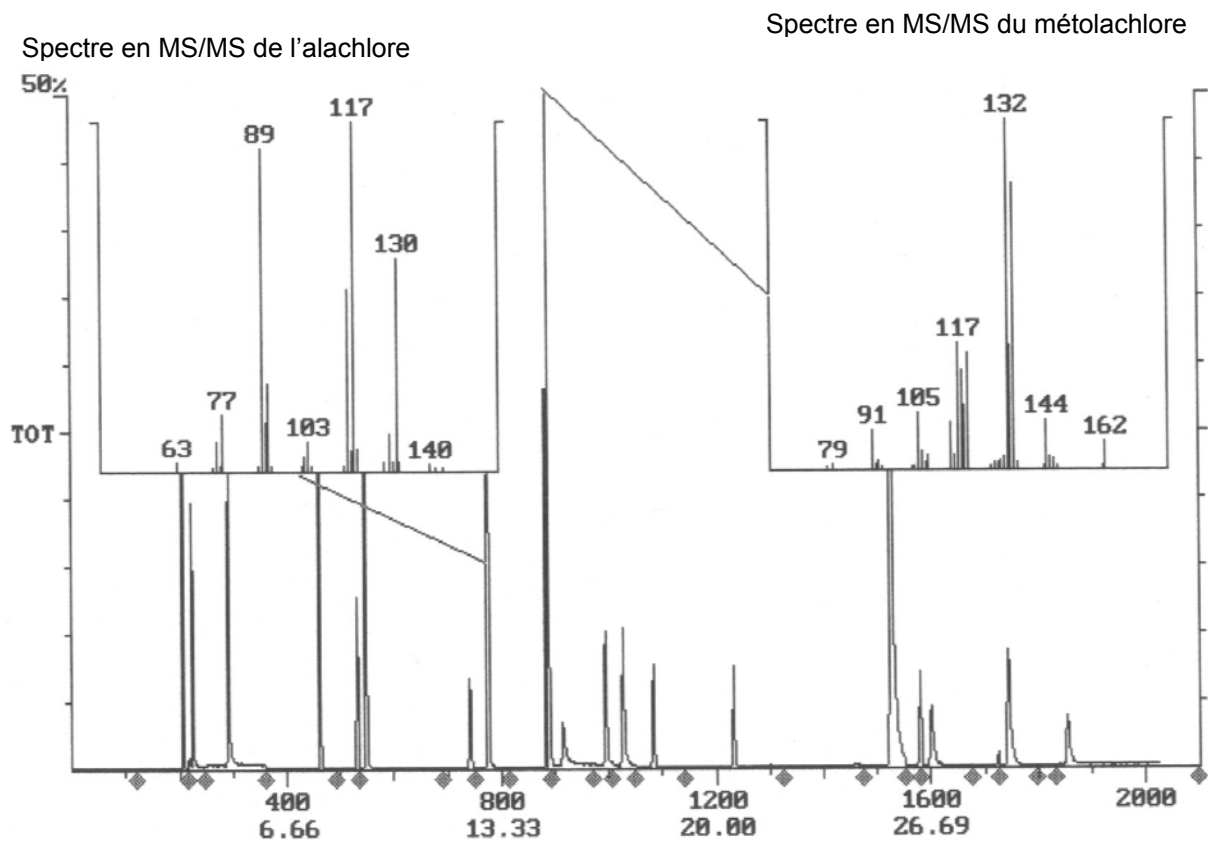
# **Annexe 1**

Chromatogrammes





Annexe 1.1 : Chromatogramme en masse simple des pesticides du groupe I et spectre de masse simple de l'alachlore et du métolachlore



Annexe 1.2 : Chromatogramme en MS/MS des pesticides du groupe I et spectre de MS/MS de l'alachlore et du métolachlore

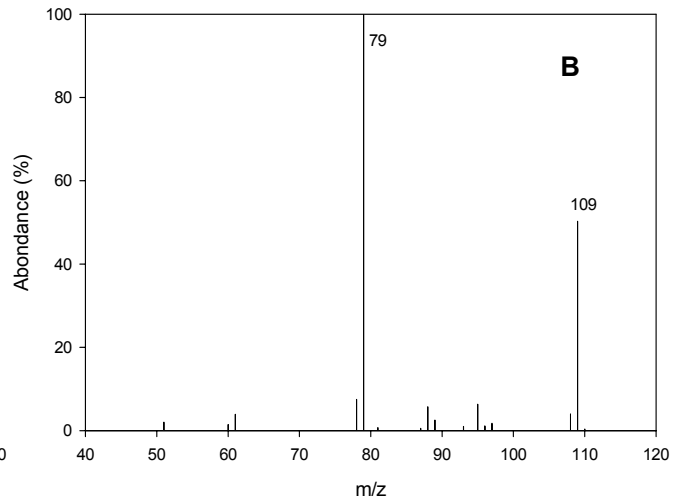
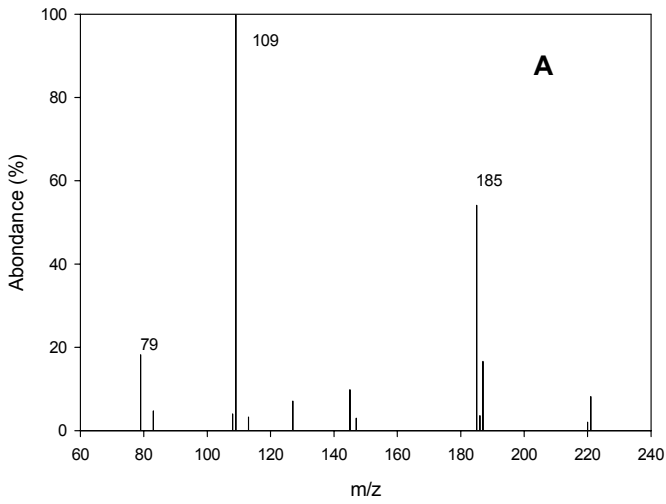




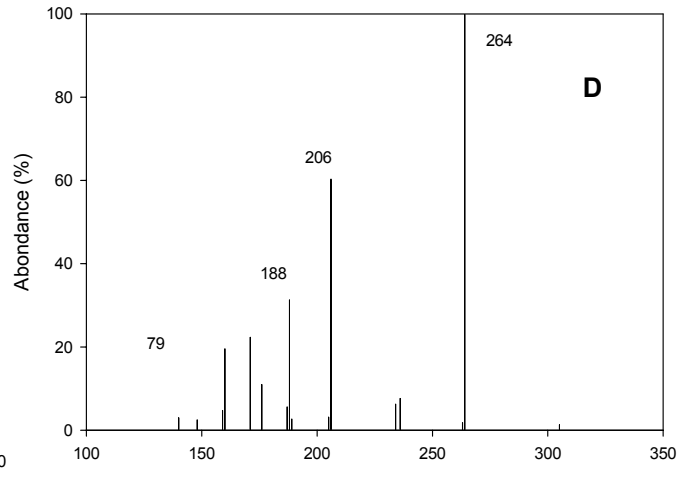
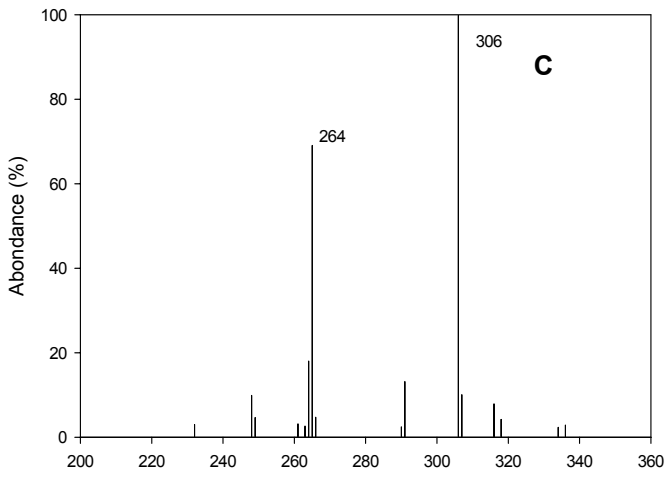
# **Annexe 2**

Spectres de masse

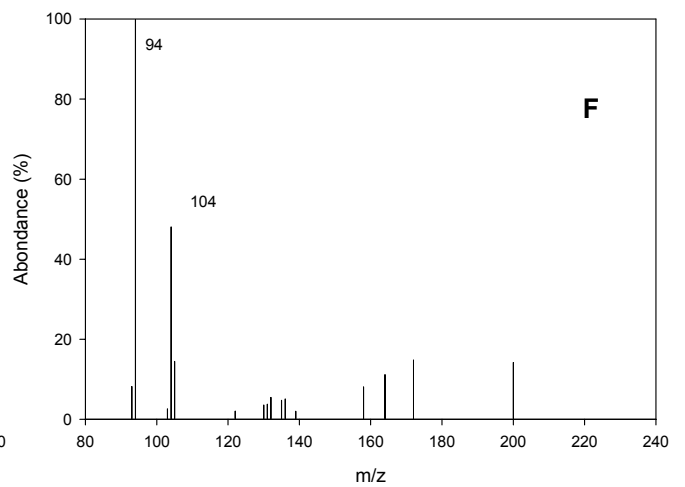
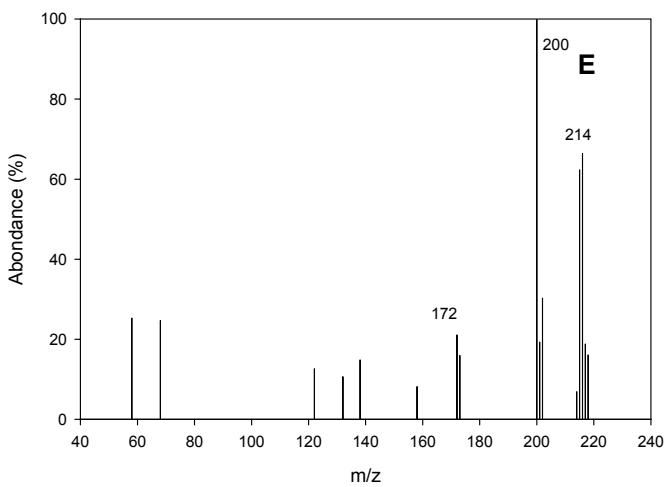




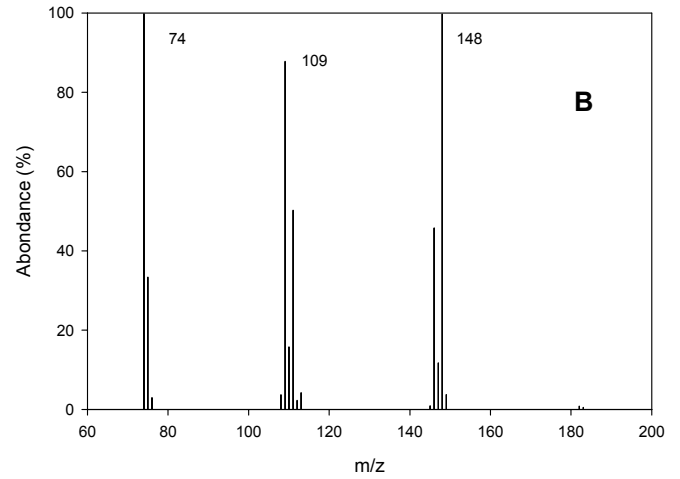
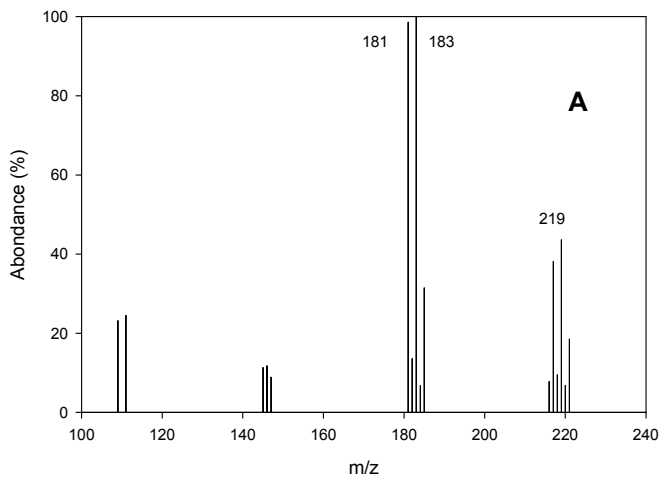
Annexe 2.1 : Spectre de masse du dichlorvos A) MS simple, B) MS/MS



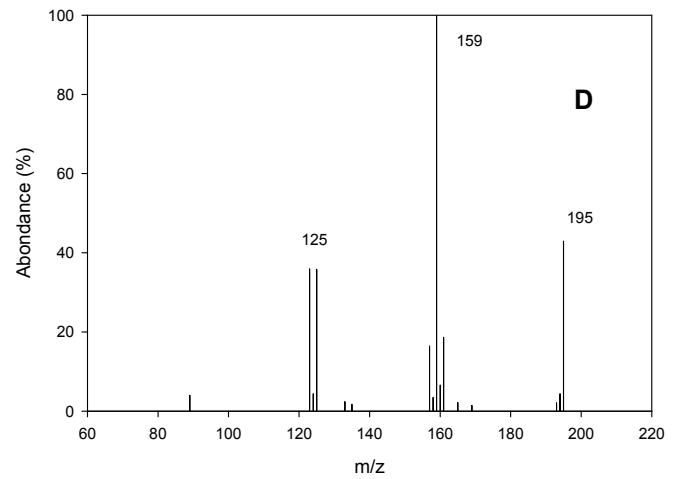
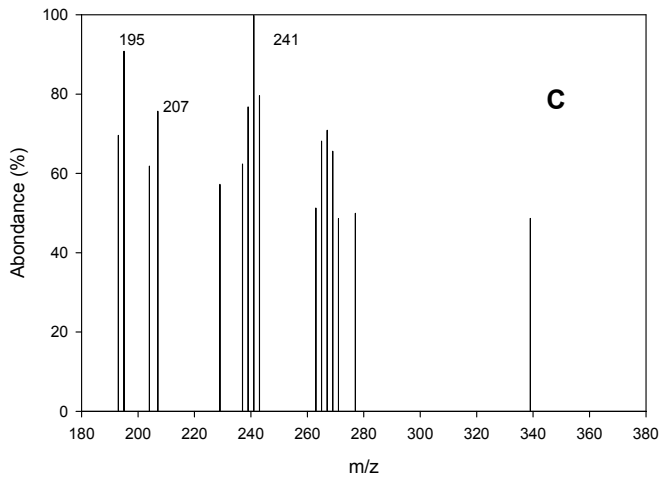
Annexe 2.2 : Spectre de masse de la trifluraline C) MS simple, D) MS/MS



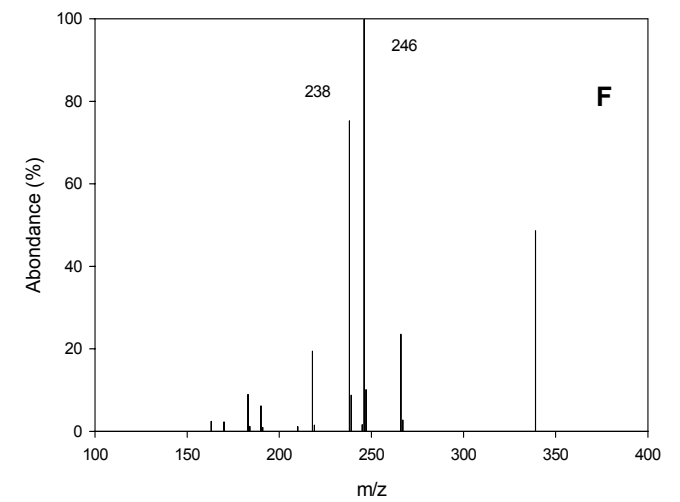
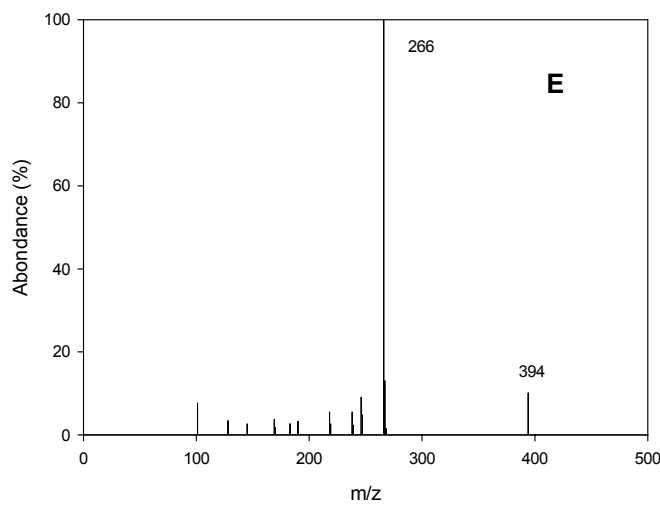
Annexe 2.3 : Spectre de masse de l'atrazine E) MS simple, F) MS/MS



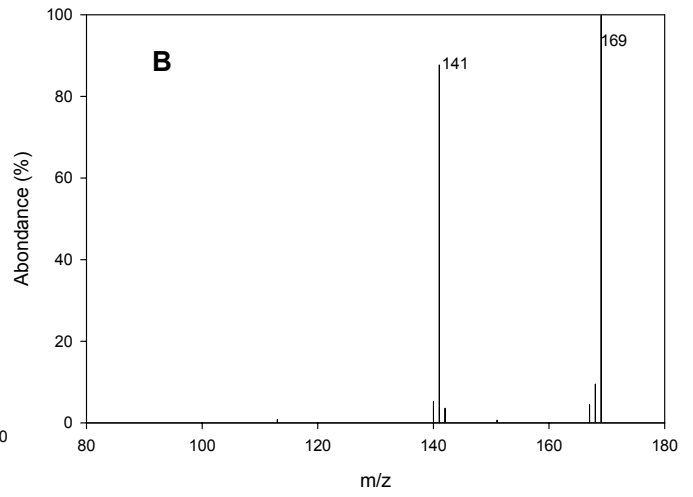
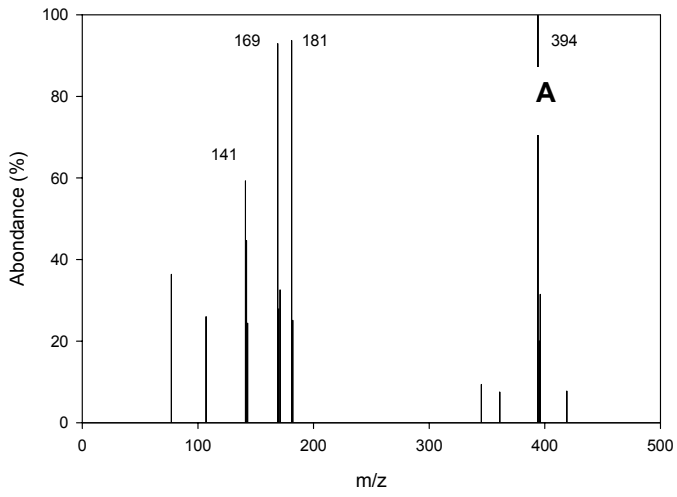
Annexe 2.4 : Spectre de masse du Lindane A) MS simple, B) MS/MS



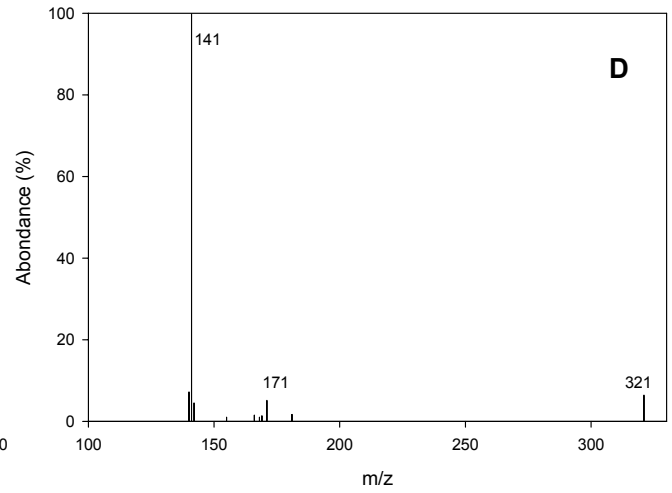
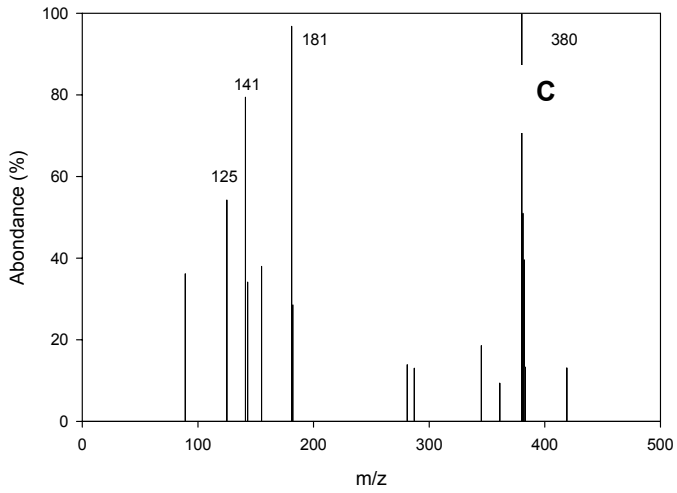
Annexe 2.5 : Spectre de masse de l'endosulfan C) MS simple, D) MS/MS



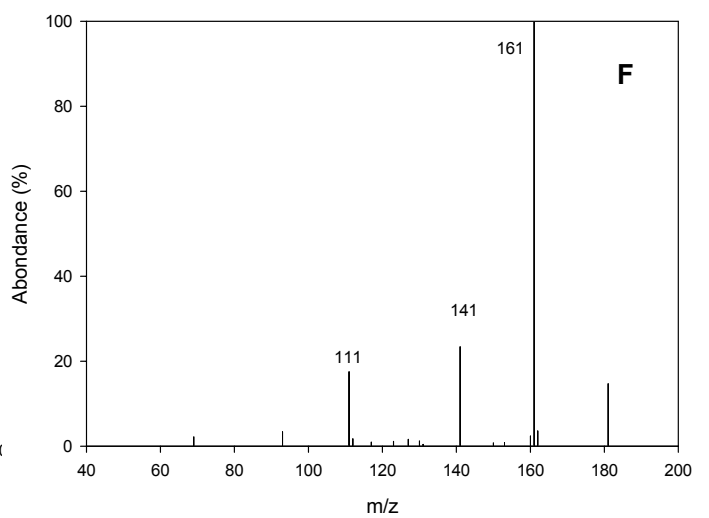
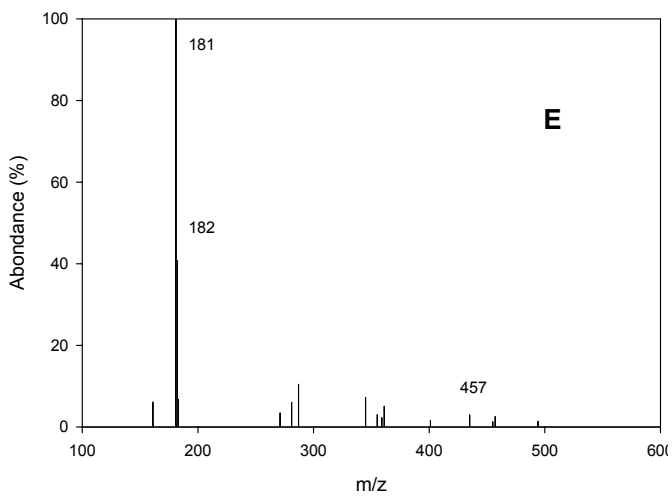
Annexe 2.6 : Spectre de masse du diflufenicanil E) MS simple, F) MS/MS



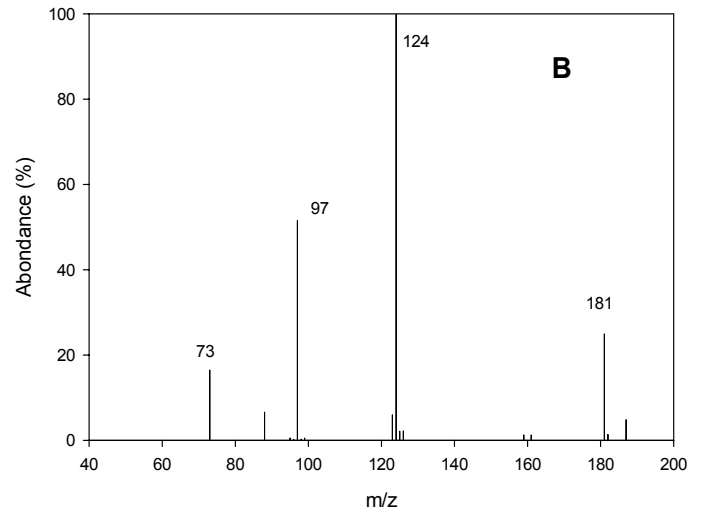
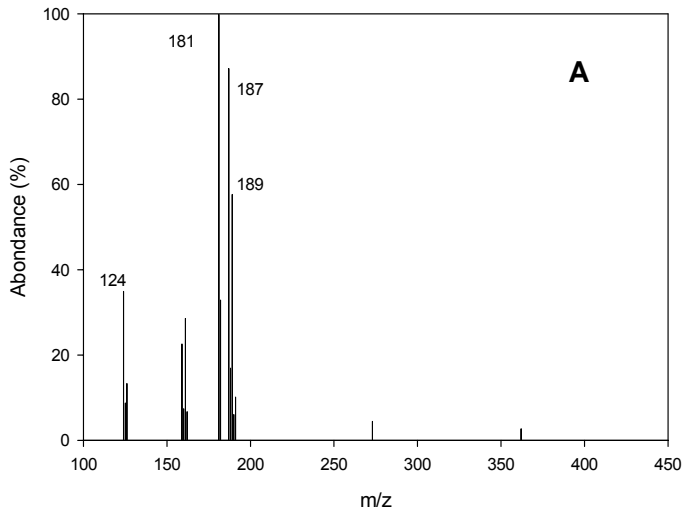
Annexe 2.7 : Spectre de masse du MCPP dérivatisé A) MS simple, B) MS/MS



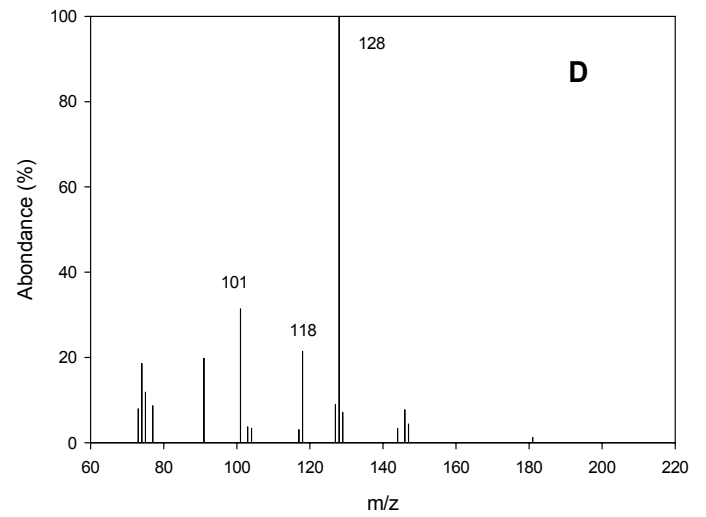
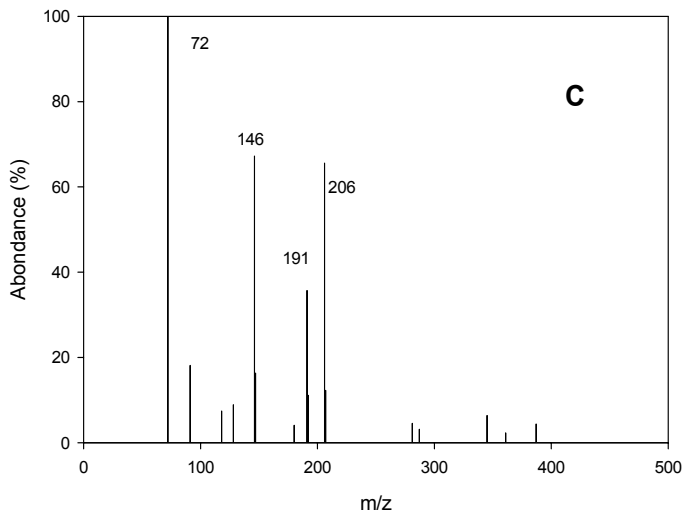
Annexe 2.8 : Spectre de masse du MCPA dérivatisé C) MS simple, D) MS/MS



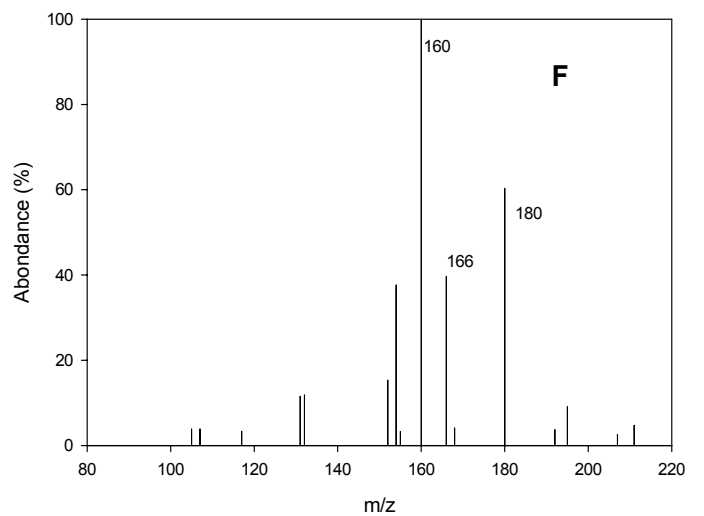
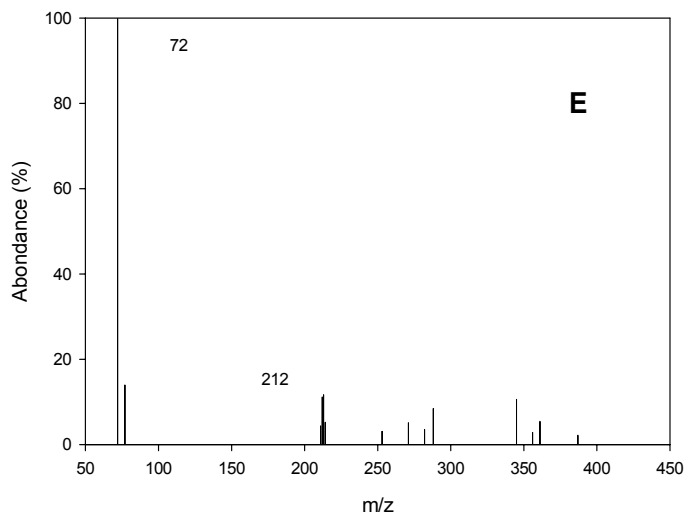
Annexe 2.9 : Spectre de masse du bromoxynil dérivatisé E) MS simple, F) MS/MS



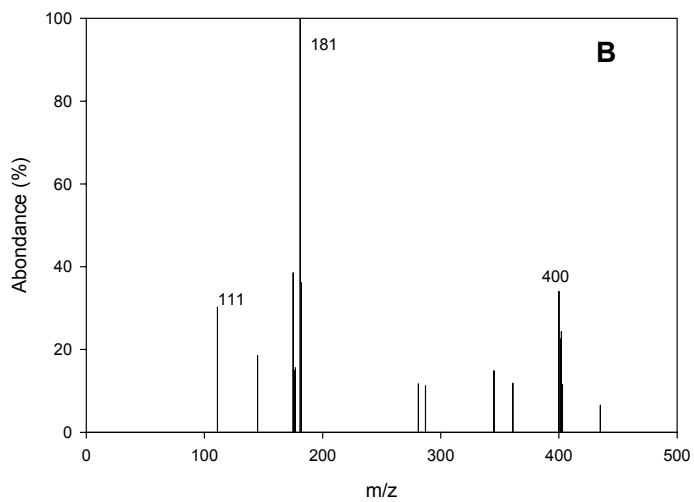
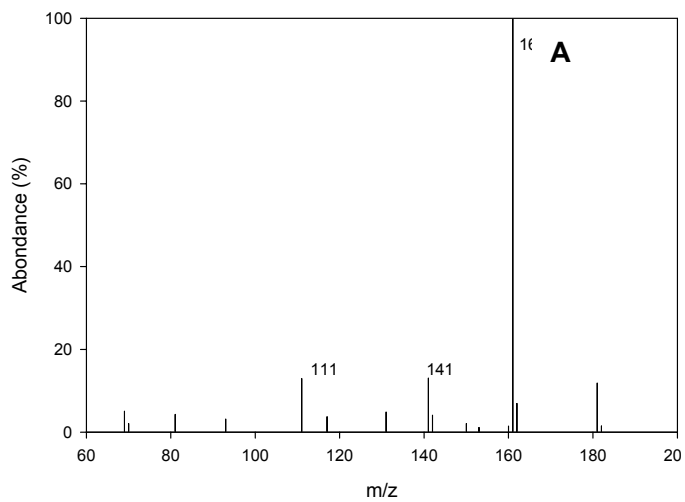
Annexe 2.10 : Spectre de masse du diuron dérivatisé A) MS simple, B) MS/MS



Annexe 2.11 : Spectre de masse de l'isoproturon dérivatisé C) MS simple, D) MS/MS



Annexe 2.12 : Spectre de masse du chlorotoluron dérivatisé E) MS simple, F) MS/MS



Annexe 2.13 Spectre de masse du 2,4 D dérivatisé A) MS simple, B) MS/MS

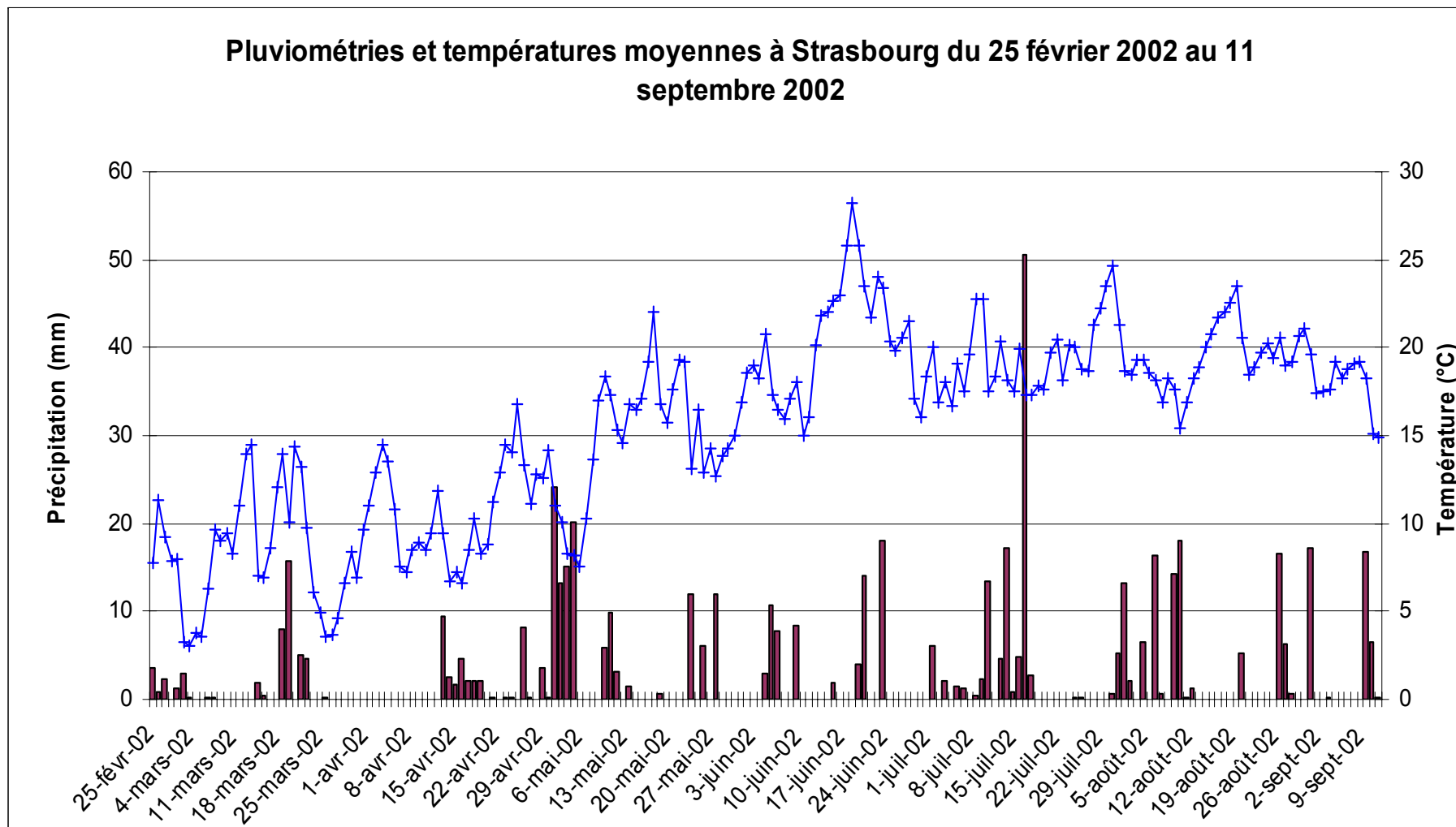




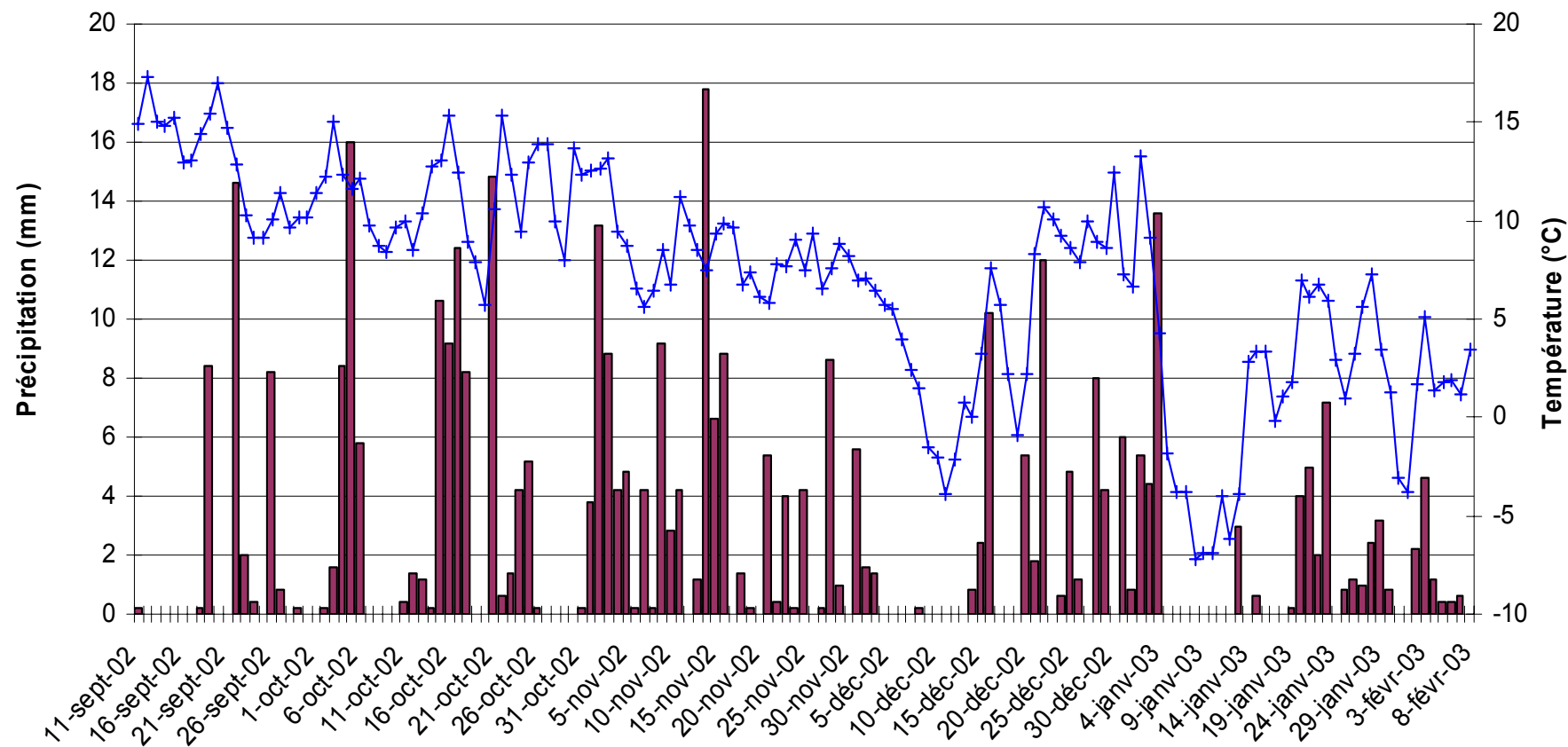
## **Annexe 3**

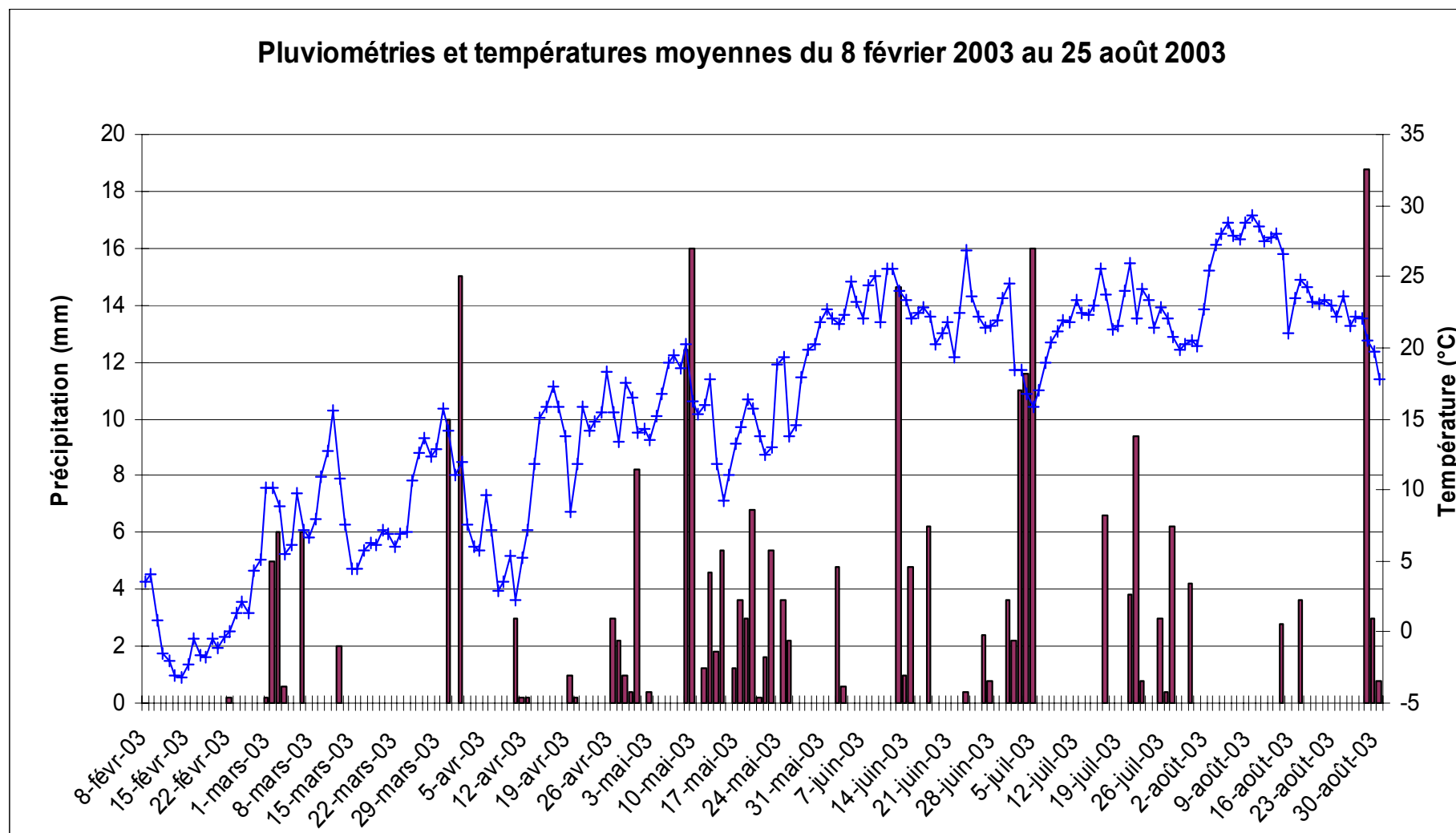
Pluviométrie et température moyenne





**Pluviométries et températures moyennes à Strasbourg du 11 septembre 2002 au 8 février 2003**







## **Annexe 4**

Concentration des pesticides dans l'air





Annexe 4 : Les niveaux de concentration des produits phytosanitaires dans l'air

STRASBOURG 2002		24-25 mars	27-28 mars	02-03 avril	03-04 avril	04-05 avril	05-08 avril	08-09 avril	24-25 avril	14-15 mai	15-16 mai	16-17 mai	21-22 mai	22-23 mai	29-30 mai	30-31 mai
Trifluraline	Particule	0,021		0,014	<LQ	<LQ	<LQ	0,024	<LQ	<LQ				0,020	<LQ	
	Gaz	0,034	0,028	0,029	0,179	0,042	0,030	0,028	0,084	0,075	0,076	0,097	0,042	0,018	0,109	0,020
	<b>Total</b>	<b>0,055</b>	<b>0,028</b>	<b>0,043</b>	<b>0,179</b>	<b>0,042</b>	<b>0,030</b>	<b>0,052</b>	<b>0,084</b>	<b>0,075</b>	<b>0,076</b>	<b>0,097</b>	<b>0,042</b>	<b>0,038</b>	<b>0,109</b>	<b>0,020</b>
Lindane	Particule	0,048	0,051	0,610	0,072	0,049	0,019	0,073	0,155	0,042	0,031	0,025	0,041	0,191	0,049	
	Gaz	0,288	0,080	1,033	1,399	0,344	0,137	0,163	1,439	0,165	0,515	0,641	0,340	0,177	0,251	0,238
	<b>Total</b>	<b>0,336</b>	<b>0,131</b>	<b>1,643</b>	<b>1,472</b>	<b>0,393</b>	<b>0,156</b>	<b>0,235</b>	<b>1,594</b>	<b>0,207</b>	<b>0,546</b>	<b>0,667</b>	<b>0,382</b>	<b>0,368</b>	<b>0,300</b>	<b>0,238</b>
Alachlore	Particule	5,990		0,119	6,175				3,083	0,189	1,522	0,302	0,256	3,529	15,522	
	Gaz	0,150	0,067						3,540	0,299	161,582	4,456	0,311	97,947	7,144	3,170
	<b>Total</b>	<b>6,140</b>	<b>0,067</b>	<b>0,119</b>	<b>6,175</b>				<b>6,623</b>	<b>0,488</b>	<b>163,104</b>	<b>4,758</b>	<b>0,567</b>	<b>101,475</b>	<b>22,666</b>	<b>3,170</b>
Alpha endosulfan	Particule			0,138		0,065	0,021	0,038	0,117	0,024			0,054	0,145		
	Gaz			0,068	0,258	0,046		0,032	0,339	<LQ	0,078	0,105	0,042			
	<b>Total</b>	<b>0,024</b>		<b>0,206</b>	<b>0,258</b>	<b>0,111</b>	<b>0,021</b>	<b>0,069</b>	<b>0,455</b>	<b>0,024</b>	<b>0,078</b>	<b>0,105</b>	<b>0,095</b>	<b>0,145</b>		
Beta endosulfan	Particule			0,099		0,032	<LQ	0,030	0,080	0,027			0,059	0,038		
	Gaz			0,053	0,078											
	<b>Total</b>			<b>0,152</b>	<b>0,078</b>	<b>0,032</b>	<b>&lt;LQ</b>	<b>0,030</b>	<b>0,080</b>	<b>0,027</b>			<b>0,059</b>	<b>0,038</b>		
Métolaclor	Particule		0,021	0,013	0,028				0,198	0,094	0,060	0,023	0,073	0,572	0,110	
	Gaz	0,046							0,573	0,078	0,428	0,282	0,069	0,055	0,104	0,115
	<b>Total</b>	<b>0,046</b>	<b>0,021</b>	<b>0,013</b>	<b>0,028</b>				<b>0,771</b>	<b>0,172</b>	<b>0,488</b>	<b>0,305</b>	<b>0,142</b>	<b>0,626</b>	<b>0,214</b>	<b>0,115</b>
Diflufénicanil	Particule	0,077	0,237	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ					<LQ		
	Gaz		0,225		0,078	0,179	0,377	<LQ	0,314						0,211	0,072
	<b>Total</b>	<b>0,077</b>	<b>0,462</b>	<b>&lt;LQ</b>	<b>0,078</b>	<b>0,179</b>	<b>0,377</b>	<b>&lt;LQ</b>	<b>0,314</b>					<b>&lt;LQ</b>	<b>0,211</b>	<b>0,072</b>
Atrazine	Particule	0,026		<LQ	0,017				0,239	0,042	0,095	0,064	0,218	0,252	0,259	
	Gaz				0,031									0,026		
	<b>Total</b>	<b>&lt;LQ</b>		<b>&lt;LQ</b>	<b>0,048</b>				<b>0,239</b>	<b>0,042</b>	<b>0,095</b>	<b>0,064</b>	<b>0,218</b>	<b>0,278</b>	<b>0,259</b>	
Diuron	Particule	0,066	0,117	<LQ	0,056				0,102	<LQ	0,155	0,083	0,115		0,119	
	Gaz	0,492			0,614		<LQ	<LQ	0,420	0,120						
	<b>Total</b>	<b>0,558</b>	<b>0,117</b>	<b>&lt;LQ</b>	<b>0,669</b>		<b>&lt;LQ</b>	<b>&lt;LQ</b>	<b>0,522</b>	<b>0,120</b>	<b>0,155</b>	<b>0,083</b>	<b>0,115</b>		<b>0,119</b>	
MCPA	Particule	<LQ	<LQ		<LQ				<LQ	<LQ	<LQ	<LQ				
	Gaz	<LQ	<LQ							<LQ						
	<b>Total</b>	<b>&lt;LQ</b>	<b>&lt;LQ</b>		<b>&lt;LQ</b>				<b>&lt;LQ</b>	<b>&lt;LQ</b>	<b>&lt;LQ</b>	<b>&lt;LQ</b>				
Pas d'échantillon		<LQ=inférieure à la limite de quantification														

Annexe 4.1.1 : Concentration des produits phytosanitaires étudiés dans l'atmosphère (gaz et particule) en ng.m<sup>-3</sup> sur le site de Strasbourg

Annexe 4 : Les niveaux de concentration des produits phytosanitaires dans l'air

STRASBOURG 2002		17-18 juin	18-19 juin	19-juin
Trifluraline	Particule	0,013	<LQ	
	Gaz	0,030	0,053	<LQ
	<b>Total</b>	<b>0,043</b>	<b>0,053</b>	<b>&lt;LQ</b>
Lindane	Particule	0,114	0,067	
	Gaz	0,312	0,245	0,174
	<b>Total</b>	<b>0,426</b>	<b>0,312</b>	<b>0,174</b>
Alachlore	Particule	2,565	1,344	
	Gaz	83,878	33,646	3,715
	<b>Total</b>	<b>86,444</b>	<b>34,990</b>	<b>3,715</b>
Alpha endosulfan	Particule		0,066	
	Gaz			
	<b>Total</b>		<b>0,066</b>	
Métolaclor	Particule	0,052	0,021	
	Gaz		0,030	
	<b>Total</b>	<b>0,052</b>	<b>0,051</b>	
Diflufénicanil	Particule			
	Gaz	0,450	<LQ	
	<b>Total</b>	<b>0,450</b>	<b>&lt;LQ</b>	
Atrazine	Particule	0,101	0,075	
	Gaz		0,154	
	<b>Total</b>	<b>0,101</b>	<b>0,229</b>	
Diuron	Particule	0,049	0,252	
	Gaz			
	<b>Total</b>	<b>0,049</b>	<b>0,252</b>	
MCPA	Particule		<LQ	
	Gaz			
	<b>Total</b>		<b>&lt;LQ</b>	

STRASBOURG 2003		18-19 novembre	19-20 novembre	20-22 novembre	26-27 novembre	27-28 novembre
Trifluraline	Particule	0,037	<LQ		<LQ	
	Gaz	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
	<b>Total</b>	<b>0,037</b>	<b>&lt;LQ</b>	<b>&lt;LQ</b>	<b>&lt;LQ</b>	<b>&lt;LQ</b>
Lindane	Particule	0,191	0,029			0,089
	Gaz	0,043				
	<b>Total</b>	<b>0,235</b>	<b>0,029</b>			<b>0,089</b>
Alachlore	Particule	0,170				
	Gaz	0,152	2,015		0,088	
	<b>Total</b>	<b>0,323</b>	<b>2,015</b>		<b>0,088</b>	
Alpha endosulfan	Particule					0,176
	Gaz					
	<b>Total</b>					<b>0,176</b>
Métolaclor	Particule				0,031	0,016
	Gaz				0,010	
	<b>Total</b>				<b>0,041</b>	<b>0,016</b>
Diflufénicanil	Particule		0,047			
	Gaz		<LQ			
	<b>Total</b>		<b>0,047</b>			
Atrazine	Particule					
	Gaz		0,322			
	<b>Total</b>		<b>0,322</b>			
Diuron	Particule	<LQ	0,109			
	Gaz	0,192		0,049	0,509	
	<b>Total</b>	<b>0,192</b>	<b>0,109</b>	<b>0,049</b>	<b>0,509</b>	

Annexe 4.1.2 : Concentration des produits phytosanitaires étudiés dans l'atmosphère (gaz et particule) en ng.m<sup>-3</sup> sur le site de Strasbourg

Annexe 4 : Les niveaux de concentration des produits phytosanitaires dans l'air

STRASBOURG 2003		26-27 mars	31-01 avril	04-07 avril	14-15 avril	15-16 avril	24-25 avril	28-29 avril	16-17 mai	22-23 mai
Trifluraline	Particule	<LQ	<LQ		<LQ	<LQ	<LQ	0,037	<LQ	0,050
	Gaz	0,182	0,028	0,112	0,017	0,033	0,093	0,130	0,048	0,048
	<b>Total</b>	<b>0,182</b>	<b>0,028</b>	<b>0,112</b>	<b>0,017</b>	<b>0,033</b>	0,093	<b>0,167</b>	<b>0,048</b>	<b>0,098</b>
Lindane	Particule		0,012		0,090	0,051	0,028	0,070	0,059	0,127
	Gaz	0,400	0,104	0,259	0,158	0,289	0,744	0,179	0,231	0,168
	<b>Total</b>	<b>0,400</b>	<b>0,117</b>	<b>0,259</b>	<b>0,248</b>	<b>0,340</b>	<b>0,772</b>	<b>0,249</b>	<b>0,290</b>	<b>0,295</b>
Alachlore	Particule					0,263	0,132	3,542	0,470	0,443
	Gaz	3,487	0,164		1,059		2,156	1,577	0,713	0,679
	<b>Total</b>	<b>3,487</b>	<b>0,164</b>		<b>1,059</b>	<b>0,263</b>	<b>2,288</b>	<b>5,119</b>	<b>1,182</b>	<b>1,122</b>
Alpha endosulfan	Particule						0,037	0,036		
	Gaz									
	<b>Total</b>						<b>0,037</b>	<b>0,036</b>		
Beta endosulfan	Particule						<LQ			
	Gaz									
	<b>Total</b>						<b>&lt;LQ</b>			
Métolaclor	Particule	<LQ			0,017	0,033	0,039	0,442	0,177	0,162
	Gaz		0,029		0,014	0,089	0,327	0,169	0,159	0,262
	<b>Total</b>	<b>&lt;LQ</b>	<b>0,029</b>		<b>0,031</b>	<b>0,121</b>	<b>0,367</b>	<b>0,611</b>	<b>0,337</b>	<b>0,424</b>
Diflufénicanil	Particule	<LQ	<LQ			<LQ	<LQ	<LQ		<LQ
	Gaz	<LQ		<LQ	<LQ	0,076	0,096	0,045	<LQ	<LQ
	<b>Total</b>	<b>&lt;LQ</b>	<b>&lt;LQ</b>	<b>&lt;LQ</b>	<b>&lt;LQ</b>	<b>0,076</b>	<b>0,096</b>	<b>0,045</b>	<b>&lt;LQ</b>	<b>&lt;LQ</b>
Atrazine	Particule				0,029	0,127	<b>0,149</b>	0,457	0,252	0,245
	Gaz							0,231		0,325
	<b>Total</b>				<b>0,029</b>	<b>0,127</b>	<b>0,149</b>	<b>0,688</b>	<b>0,252</b>	<b>0,570</b>
Diuron	Particule	0,939			1,222	<LQ	1,431	<LQ	<LQ	
	Gaz	<LQ	<LQ	<LQ	0,312	0,048	0,067	0,082		<LQ
	<b>Total</b>	<b>0,939</b>	<b>&lt;LQ</b>	<b>&lt;LQ</b>	<b>1,534</b>	<b>0,048</b>	<b>1,498</b>	<b>0,082</b>	<b>&lt;LQ</b>	<b>&lt;LQ</b>
MCPA	Particule	<LQ					<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
	Gaz									
	<b>Total</b>	<b>&lt;LQ</b>					<b>&lt;LQ</b>	<b>&lt;LQ</b>	<b>&lt;LQ</b>	<b>&lt;LQ</b>

Annexe 4.1.3 : Concentration des produits phytosanitaires étudiés dans l'atmosphère (gaz et particule) en ng.m<sup>-3</sup> sur le site de Strasbourg

Annexe 4 : Les niveaux de concentration des produits phytosanitaires dans l'air

STRASBOURG 2002/2003			concentration (ng.m-3)	TOTAL
Methyl parathion	27-28 mars 02	Gaz	<LQ	<LQ
		particules	<LQ	
	26-28 mai 03	Gaz	<LQ	<LQ
		particules		
Mévinphos	02-03 avril 02	Gaz		<LQ
		particules	<LQ	
chlorfenvinphos	24-25 mars 02	Gaz		0,160
		particules	0,160	
	14-15 avril 03	Gaz	<LQ	0,059
		particules	0,059	
captane	22-23 mai 02	Gaz		2,657
		particules	2,657	
	26-27 mars 03	Gaz		0,546
		particules	0,546	
Tébuconazole	02-03 avril 02	Gaz	<LQ	<LQ
		particules		
	03-04 avril 02	Gaz	<LQ	<LQ
		particules		
	04-05 avril 02	Gaz	<LQ	<LQ
		particules		
	05-08 avril 02	Gaz	<LQ	<LQ
		particules		
	08-09 avril 02	Gaz	2,303	2,755
		particules	0,452	
	24-25 avril 02	Gaz	7,764	8,178
		particules	0,414	
14-15 mai 02	Gaz		<LQ	
	particules	<LQ		

STRASBOURG 2002/2003			concentration (ng.m-3)	TOTAL
iprodione	05-08 avril 02	Gaz	<LLQ	<LQ
		particules		
	24-25 avril 02	Gaz	<LQ	<LQ
		particules		
19-20 novembre 02	Gaz	<LQ	<LQ	
	particules	<LQ		
MCP	24-25 mars 02	Gaz	<LQ	<LQ
		particules		
	27-28 mars 02	Gaz		<LQ
		particules	<LQ	
	02-03 avril 02	Gaz		<LQ
		particules	<LQ	
	03-04 avril 02	Gaz	<LQ	<LQ
		particules	<LQ	
	24-25 avril 02	Gaz	<LQ	<LQ
		particules		
	15-16 avril 03	Gaz	<LQ	<LQ
		particules	<LQ	

Annexe 4.1.4 : Concentration des produits phytosanitaires trouvés de façon ponctuelle dans les échantillons en ng.m<sup>-3</sup> sur le site de Strasbourg

Annexe 4 : Les niveaux de concentration des produits phytosanitaires dans l'air

Geispolsheim 2002		17-18 juin	18-19 juin	19-juin
Trifluraline	Particule	2,368	0,331	0,178
	Gaz	4,514	2,025	5,291
	<b>Total</b>	<b>6,881</b>	<b>2,355</b>	<b>5,469</b>
Lindane	Particule	0,546	0,060	0,024
	Gaz	1,041	0,232	0,574
	<b>Total</b>	<b>1,587</b>	<b>0,292</b>	<b>0,598</b>
Alachlore	Particule	93,194	0,616	0,640
	Gaz	177,658	78,380	129,735
	<b>Total</b>	<b>270,85</b>	<b>79,00</b>	<b>130,37</b>
Alpha endosulfan	Particule			0,079
	Gaz			
	<b>Total</b>			<b>0,079</b>
Beta endosulfan	Particule	0,195		
	Gaz			
	<b>Total</b>	<b>0,195</b>		
Métolaclore	Particule	0,303	0,016	0,058
	Gaz	0,354		0,201
	<b>Total</b>	<b>0,657</b>	<b>0,016</b>	<b>0,259</b>
Diflufénicanil	Particule	0,334		
	Gaz	0,636		
	<b>Total</b>	<b>0,970</b>		
Atrazine	Particule	0,761	0,070	0,079
	Gaz	1,451	0,320	0,562
	<b>Total</b>	<b>2,213</b>	<b>0,389</b>	<b>0,641</b>
Diuron	Particule		0,492	0,185
	Gaz		0,080	0,091
	<b>Total</b>		<b>0,572</b>	<b>0,276</b>

Geispolsheim 2002		18-19 novembre	19-20 novembre	20-22 novembre	26-27 novembre	27-28 novembre
Trifluraline	Particule	<LQ	0,045	0,020	0,039	0,176
	Gaz		0,134	0,070	0,050	0,349
	<b>Total</b>	<b>&lt;LQ</b>	<b>0,179</b>	<b>0,090</b>	<b>0,089</b>	<b>0,525</b>
Lindane	Particule	0,046	0,054	0,028	0,087	0,068
	Gaz			0,095	0,147	
	<b>Total</b>	<b>0,046</b>	<b>0,054</b>	<b>0,123</b>	<b>0,235</b>	<b>0,068</b>
Alachlore	Particule			0,136	0,149	0,362
	Gaz		0,309		1,499	0,720
	<b>Total</b>		<b>0,309</b>	<b>0,136</b>	<b>1,649</b>	<b>1,082</b>
Métolaclor	Particule			0,150	0,145	0,473
	Gaz					0,942
	<b>Total</b>			<b>0,150</b>	<b>0,145</b>	<b>1,416</b>
Diflufénicanil	Particule	0,113		0,706		1,673
	Gaz					
	<b>Total</b>	<b>0,113</b>		<b>0,706</b>		<b>1,673</b>
Atrazine	Particule			0,305		1,882
	Gaz					
	<b>Total</b>			<b>0,305</b>		<b>1,882</b>
Diuron	Particule		0,051		0,720	
	Gaz	0,826			0,136	
	<b>Total</b>	<b>0,826</b>	<b>0,051</b>		<b>0,856</b>	

Annexe 4.2.1 : Concentration des produits phytosanitaires étudiés dans l'atmosphère (gaz et particule) en ng.m<sup>-3</sup> sur le site de Geispolsheim

Annexe 4 : Les niveaux de concentration des produits phytosanitaires dans l'air

Geispolsheim 2003		26-27 mars	31-01 avril	04-07 avril	14-15 avril	15-16 avril	24-25 avril	28-29 avril	16-17 mai	22-23 mai
Trifluraline	Particule	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,948	0,596	39,84847	0,102852
	Gaz	<LQ	0,036	0,068	0,072	0,045	9,180	0,073	24,838	<LQ
	<b>Total</b>	<b>&lt;LQ</b>	<b>0,036</b>	<b>0,068</b>	<b>0,072</b>	<b>0,045</b>	<b>10,129</b>	<b>0,668</b>	<b>64,686</b>	<b>0,103</b>
Lindane	Particule	0,022	<LQ	0,011	0,051	0,053	<LQ	0,137	0,65221	0,043858
	Gaz	0,013	0,128	0,125	0,239	0,251	0,328	0,051	0,333	0,185678
	<b>Total</b>	<b>0,035</b>	<b>&lt;LQ</b>	<b>0,135</b>	<b>0,290</b>	<b>0,304</b>	<b>&lt;LQ</b>	<b>0,187</b>	<b>0,985</b>	<b>0,230</b>
Alachlore	Particule				0,267	0,433	1,043	15,429	23,648	0,013891
	Gaz		0,359		0,887	0,653	8,130	4,525	7,303	0,742
	<b>Total</b>		<b>0,359</b>		<b>1,154</b>	<b>1,086</b>	<b>9,173</b>	<b>19,95</b>	<b>30,95</b>	<b>0,756</b>
Alpha endosulfan	Particule	0,016		0,014						
	Gaz		0,102				0,330	0,036		
	<b>Total</b>	<b>0,016</b>	<b>0,102</b>	<b>0,014</b>			<b>0,330</b>	<b>0,036</b>		
Métolaclor	Particule		0,011	0,007	0,035	0,013	0,513	2,004	6,341297	0,343643
	Gaz	0,009		0,079	0,160	0,126	3,922	0,570	1,392	0,097476
	<b>Total</b>	<b>0,009</b>	<b>0,011</b>	<b>0,086</b>	<b>0,195</b>	<b>0,140</b>	<b>4,435</b>	<b>2,575</b>	<b>7,733</b>	<b>0,441</b>
Diflufénicanil	Particule	<LQ	<LQ		0,049	<LQ		1,693	0,158	<LQ
	Gaz	<LQ	<LQ		0,076	<LQ	<LQ	<LQ	0,186	
	<b>Total</b>	<b>&lt;LQ</b>	<b>&lt;LQ</b>		<b>0,126</b>	<b>&lt;LQ</b>	<b>&lt;LQ</b>	<b>1,693</b>	<b>0,344</b>	<b>&lt;LQ</b>
Atrazine	Particule				0,182	0,295	0,957	26,091	22,032	1,577
	Gaz					0,298	2,441	0,977	2,985	0,225
	<b>Total</b>				<b>0,182</b>	<b>0,594</b>	<b>3,398</b>	<b>27,068</b>	<b>25,017</b>	<b>1,802</b>
Diuron	Particule	0,051	0,161	<LQ	<LQ	<LQ	0,081	<LQ	<LQ	0,103
	Gaz		<LQ	<LQ	0,117	<LQ	<LQ	0,140	0,164	
	<b>Total</b>	<b>0,051</b>	<b>0,161</b>	<b>&lt;LQ</b>	<b>0,117</b>	<b>&lt;LQ</b>	<b>0,081</b>	<b>0,140</b>	<b>0,164</b>	<b>0,103</b>
MCPA	Particule		<LQ				<LQ	<LQ		<LQ
	Gaz									
	<b>Total</b>						<b>&lt;LQ</b>	<b>&lt;LQ</b>		<b>&lt;LQ</b>

Annexe 4.2.2 : Concentration des produits phytosanitaires étudiés dans l'atmosphère (gaz et particule) en ng.m<sup>-3</sup> sur le site de Geispolsheim

GEISPOL SHEIM 2002/2003			concentration (ng.m-3)	TOTAL
Méthyl parathion	26-28 mai 03	Gaz		<LQ
		particules	<LQ	
Phosalone	24-25 avril 03	Gaz		<LQ
		particules	<LQ	
captane	31-01 avril 03	Gaz		<LQ
		particules	<LQ	
	16-17 mai 03	Gaz	0,855	0,855
		particules		
	22-23 mai 03	Gaz	0,781	0,781
		particules		
Tébuconazole	27-28 novembre 02	Gaz		<LQ
		particules	<LQ	
iprodone	17-18 juin 02	Gaz	0,244	0,372
		particules	0,128	
	18-19 novembre 02	Gaz		0,179
		particules	0,179	
	27-28 novembre 02	Gaz		0,661
		particules	0,661	
MCP P	15-16 avril 03	Gaz		<LQ
		particules	<LQ	
	24-25 avril 03	Gaz		<LQ
		particules	<LQ	
	28-29 avril 03	Gaz		<LQ
		particules	<LQ	

Annexe 4.2.3 : Concentration des produits phytosanitaires trouvés de façon ponctuelle dans les échantillons en ng.m<sup>-3</sup> sur le site de Geispolsheim

GAMBSHEIM 2002/2003			concentration (ng.m-3)	TOTAL
Méthyl parathion	28-29 avril 03	Gaz		<LQ
		particules	<LQ	
	26-28 mai 03	Gaz	<LQ	0,166
		particules	0,166	
iprodone	27-28 novembre 02	Gaz		0,192
		particules	0,192	
MCP P	28-29 avril 03	Gaz		<LQ
		particules	<LQ	

Annexe 4.2.4 : Concentration des produits phytosanitaires trouvés de façon ponctuelle dans les échantillons en ng.m<sup>-3</sup> sur le site de Gamsheim

Annexe 4 : Les niveaux de concentration des produits phytosanitaires dans l'air

GAMBSHEIM 2002		13-14 novembre	18-19 novembre	19-20 novembre	20-22 novembre	26-27 novembre	27-28 novembre
Trifluraline	Particule		0,081	<LQ	0,016	<LQ	0,012
	Gaz		0,008	<LQ	0,015	0,016	
	<b>Total</b>		<b>0,089</b>	<b>&lt;LQ</b>	<b>0,031</b>	<b>&lt;LQ</b>	
Lindane	Particule	0,036	0,075	<LQ	0,014	0,031	0,049
	Gaz	0,011	0,042				
	<b>Total</b>	<b>0,047</b>	<b>0,117</b>	<b>&lt;LQ</b>	<b>0,014</b>	<b>0,031</b>	<b>0,049</b>
Alachlore	Particule			0,063			0,161
	Gaz	0,048	0,160	0,107	0,125		
	<b>Total</b>	<b>0,048</b>	<b>0,160</b>	<b>0,170</b>	<b>0,125</b>		<b>0,161</b>
Métolaclor	Particule			0,064		0,030	0,165
	Gaz	0,007					
	<b>Total</b>	<b>0,007</b>		<b>0,064</b>		<b>0,030</b>	<b>0,165</b>
Diflufénicanil	Particule					0,208	0,213
	Gaz	<LQ			<LQ	<LQ	
	<b>Total</b>	<b>&lt;LQ</b>			<b>&lt;LQ</b>	<b>0,208</b>	<b>0,213</b>
Atrazine	Particule						0,625
	Gaz						
	<b>Total</b>						<b>0,625</b>

GAMBSHEIM 2003		26-27 mars	31-01 avril	04-07 avril	14-15 avril	15-16 avril	24-25 avril	28-29 avril	16-17 mai	22-23 mai
Trifluraline	Particule	<LQ	0,085	0,020		<LQ	0,050	0,183	0,020	0,015
	Gaz	<LQ	0,034	0,112		0,022	0,103	0,395	0,055	0,085
	<b>Total</b>	<b>&lt;LQ</b>	<b>0,119</b>	<b>0,132</b>	<b>0,000</b>	<b>0,022</b>	<b>0,153</b>	<b>0,578</b>	<b>0,075</b>	<b>0,100</b>
Lindane	Particule		0,094	0,030			0,051	0,115		0,042
	Gaz		0,054	0,092		0,119			0,073	
	<b>Total</b>		<b>0,147</b>	<b>0,123</b>		<b>0,119</b>	<b>0,051</b>	<b>0,115</b>	<b>0,073</b>	<b>0,042</b>
Alachlore	Particule						3,173	4,502	0,890	0,099697
	Gaz			0,723			2,867	5,291	0,715	
	<b>Total</b>			<b>0,723</b>			<b>6,040</b>	<b>9,793</b>	<b>1,605</b>	<b>0,100</b>
Métolaclor	Particule					0,071	2,058	0,713	1,243	0,569
	Gaz		0,035			0,016	1,772	1,073	0,396	0,397
	<b>Total</b>		<b>0,035</b>			<b>0,086</b>	<b>3,830</b>	<b>1,786</b>	<b>1,638</b>	<b>0,965</b>
Diflufénicanil	Particule		0,073			<LQ				
	Gaz		<LQ	<LQ		<LQ	0,102	0,310	<LQ	<LQ
	<b>Total</b>		<b>0,073</b>	<b>&lt;LQ</b>		<b>&lt;LQ</b>	<b>0,102</b>	<b>0,310</b>	<b>&lt;LQ</b>	<b>&lt;LQ</b>
Atrazine	Particule							1,572	2,017	1,608
	Gaz						3,349		0,915	
	<b>Total</b>						<b>3,349</b>	<b>1,572</b>	<b>2,931</b>	<b>1,608</b>
Diuron	Particule		<LQ	<LQ		<LQ	0,064	0,139	<LQ	
	Gaz		<LQ	0,603		<LQ	<LQ		<LQ	
	<b>Total</b>		<b>&lt;LQ</b>	<b>0,603</b>			<b>0,064</b>	<b>0,139</b>	<b>&lt;LQ</b>	
MCPA	Particule			<LQ			<LQ		<LQ	<LQ
	Gaz								<LQ	<LQ
	<b>Total</b>			<b>&lt;LQ</b>			<b>&lt;LQ</b>		<b>&lt;LQ</b>	<b>&lt;LQ</b>

Annexe 4.3.1 : Concentration des produits phytosanitaires étudiés dans l'atmosphère (gaz et particule) en ng.m<sup>-3</sup> sur le site de Gamsheim



# **Annexe 5**

Concentration des pesticides dans les pluies



Annexe 5 : Les niveaux de concentration des produits phytosanitaires dans les pluies

STRASBOURG	Hauteur (mm)	pH	Méthyl parathion	Atrazine	Trifluraline	Lindane	Alachlore	Métolaclor	Diflufénicanil	Endosulfan
04.03 au 10.03.02	2,7	7,2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	<LQ
11.03 au 18.03.02	1,8	/	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	<LQ
18.03 au 24.03.02	28,0	6,7	nd	nd	nd	nd	nd	12	nd	65
24.03 au 01.04.02	0,0									
01.04 au 08.04.02	0,0									
08.04 au 15.04.02	14,5	7,0	nd	59	nd	10	130	62	nd	nd
16.04 au 22.04.02	8,0	7,2	nd	68	nd	10	222	109	nd	nd
22.04 au 29.04.02	8,9	7,3	nd	392	nd	10	853	122	nd	13
30.04 au 06.05.02	69,0	7,9	nd	40	nd	26	178	43	nd	51
07.05 au 13.05.02	9,4	8,9	nd	181	nd	nd	318	117	nd	49
14.05 au 21.05.02	1,2	7,9	nd	36	nd	<LQ	30	18	nd	<LQ
22.05 au 29.05.02	20,8	6,5	nd	227	nd	14	194	81	nd	104
03.06 au 10.06.02	57,7	6,6	<LQ	1031	<LQ	25	131	86	<LQ	144
10.06 au 17.06.02	0,0		nd	36	nd	<LQ	10	<LD	nd	10
17.06 au 24.06.02	14,6	6,8	nd	77	nd	nd	5	5	nd	42
24.06 au 01.07.04	0,0									
01.07 au 14.07.02	53,0	5,1	nd	nd	nd	23	21	10	nd	101
15.07 au 22.07.02	56,4	5,4	nd	nd	<LQ	nd	nd	nd	<LQ	411
23.07 au 30.07.02	0,0		nd	nd	<LQ	nd	<LD	nd	nd	<LQ
30.07 au 05.08.02	18,5	6,1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	44	341
06.08 au 13.08.02	46,0	4,8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
13.08 au 20.08.02	0,0		nd							
20.08 au 26.08.02	7,8	6,4	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	18
26.08 au 02.09.02	8,9	7,2	nd	nd	<LQ	14	10	nd	nd	228
02.09 au 09.09.02	0,0		nd							
09.09 au 16.09.02	23,6	6,9	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	434
16.09 au 23.09.02	19,2	6,6	nd	nd	nd	14	nd	nd	nd	133
23.09 au 30.09.02	12,6	6,6	nd	nd	nd	10	13	15	<LQ	160
30.09 au 07.10.02	24,8	6,3	nd	nd	nd	10	14	nd	nd	68
07.10 au 15.10.02	0,0		nd							
15.10 au 23.10.02	35,8	7,1	nd	nd	nd	nd	15	nd	nd	1010
23.10 au 28.10.02	12,5	7,2	nd	nd	<LQ	nd	10	7	<LQ	216
28.10 au 04.11.02	25,4	7,0	nd	nd	nd	37	nd	34	nd	483

Annexe 5.1.1 : Concentration en ng.L<sup>-1</sup> des produits phytosanitaires dans les eaux de pluie du 04.03.02 au 04.11.02 à Strasbourg

<LQ : inférieur aux limites de quantification

nd : non détecté

Annexe 5 : Les niveaux de concentration des produits phytosanitaires dans les pluies

STRASBOURG	Hauteur (mm)	pH	iprodione	Diuron	MCPA	2,4 D	STRASBOURG	Hauteur (mm)	pH	Diuron	MCPP	MCPA
04.03 au 10.03.02	2,7	7,15	nd	<LQ	nd	13	04.11 au 12.11.02	25	6,693	131	nd	nd
11.03 au 18.03.02	1,8	/	nd	nd	nd	nd	12.11 au 18.11.02	33,7	6,408	93	nd	nd
18.03 au 24.03.02	28	6,73	nd	17	nd	nd	18.11 au 26.11.02	16,4	4,444	28	nd	nd
24.03 au 01.04.02	0						26.11 au 02.12.02	15	6,167	52	nd	nd
01.04 au 08.04.02	0						02.12 au 09.12.02	0	0			
08.04 au 15.04.02	14,5	6,995	nd	20	nd	nd	09.12 au 04.01.03	90	5,723	298	nd	663
16.04 au 22.04.02	8	7,176	nd	24	nd	nd	04.01 au 24.01.03	0	0			
22.04 au 29.04.02	8,9	7,26	<LQ	33	nd	483	20.01 au 27.01.03	18	5,058	110	nd	nd
30.04 au 06.05.02	69	7,908	nd	49	nd	nd	27.01 au 10.02.03	19,2	5,905	175	194	nd
07.05 au 13.05.02	9,4	8,9	nd	27	nd	nd	10.02 au 01.03.03	0	0			
14.05 au 21.05.02	1,2	7,85	nd	<LQ	nd	50	01.03 au 25.03.03	16,8	6,82	106	123	nd
22.05 au 29.05.02	20,8	6,54	nd	35	nd	nd	25.03 au 06.04.03	25,4	7,368	215	95	268
03.06 au 10.06.02	57,7	6,61	nd	138	nd	nd	06.04 au 14.04.03	3	/	30	<LQ	<LQ
10.06 au 17.06.02	0		nd	<LQ	nd	nd	14.04 au 21.04.03	0	0			
17.06 au 24.06.02	14,6	6,795	nd	46	nd	nd	21.04 au 28.04.03	4,2	7,167	36	56	<LQ
24.06 au 01.07.04	0						28.04 au 15.05.03	57,4	6,17	470	<LQ	731
01.07 au 14.07.02	53	5,077	nd	179	nd	nd	16.05 au 28.05.03	0	0			
15.07 au 22.07.02	56,4	5,417	nd	NQ	590	nd	28.05 au 08.07.03	80	6,53	47	nd	nd
23.07 au 30.07.02	0		nd	<LQ	nd	nd	08.07 au 20.07.03	16,4		391	nd	nd
30.07 au 05.08.02	18,5	6,065	nd	54	nd	nd						
06.08 au 13.08.02	46	4,75	nd	94	nd	nd						
13.08 au 20.08.02	0											
20.08 au 26.08.02	7,8	6,409	nd	49	nd	122						
26.08 au 02.09.02	8,9	7,158	nd	33	nd	nd						
02.09 au 09.09.02	0											
09.09 au 16.09.02	23,6	6,943	nd	102	nd	nd						
16.09 au 23.09.02	19,2	6,573	nd	1025	nd	nd						
23.09 au 30.09.02	12,6	6,568	nd	156	nd	nd						
30.09 au 07.10.02	24,8	6,34	nd	60	nd	nd						
07.10 au 15.10.02	0		nd	nd	nd	nd						
15.10 au 23.10.02	35,8	7,063	nd	103	nd	nd						
23.10 au 28.10.02	12,5	7,238	nd	17	nd	527						
28.10 au 04.11.02	25,4	7,031	nd	278	nd	nd						

Annexe 5.1.2 : Concentration en ng.L<sup>-1</sup> des produits phytosanitaires dans les eaux de pluie du 04..03.02 au 04.11.02 à Strasbourg et du 04.11.02 au 20.07.03

<LQ : inférieur aux limites de quantification

nd : non détecté

Annexe 5 : Les niveaux de concentration des produits phytosanitaires dans les pluies

STRASBOURG	Hauteur (mm)	pH	Atrazine	Lindane	Alachlore	Métolaclor	Diflufénicanil	Endosulfan	Phosalone	Chlorfen- vinphos	Méthyl parathion	Trifluraline
04.11 au 12.11.02	25	6,7	nd	25	14	19	<LQ	293	nd	nd	nd	nd
12.11 au 18.11.02	33,7	6,4	nd	nd	nd	nd	nd	176	nd	nd	nd	nd
18.11 au 26.11.02	16,4	4,4	nd	14	nd	nd	<LQ	84	nd	nd	nd	<LQ
26.11 au 02.12.02	15	6,2	nd	nd	6	nd	nd	51	nd	nd	nd	<LQ
02.12 au 09.12.02	0	0,0										
09.12 au 04.01.03	90	5,7	nd	132	nd	nd	nd	3667	nd	nd	nd	nd
04.01 au 24.01.03	0	0,0										
20.01 au 27.01.03	18	5,1	nd	nd	8	<LQ	<LQ	81	nd	nd	nd	<LQ
27.01 au 10.02.03	19,2	5,9	nd	58	19	17	21	218	nd	nd	nd	<LQ
10.02 au 01.03.03	0	0,0										
01.03 au 25.03.03	16,8	6,8	nd	9	nd	<LQ	<LQ	448	nd	nd	nd	nd
25.03 au 06.04.03	25,4	7,4	nd	14	10	nd	<LQ	854	nd	nd	nd	nd
06.04 au 14.04.03	3	/	nd	nd	32	18	nd	120	nd	nd	nd	nd
14.04 au 21.04.03	0	0,0										
21.04 au 28.04.03	4,2	7,2	342	10	1292	120	<LQ	77	<LQ	10	<LD	<LQ
28.04 au 15.05.03	57,4	6,2	1028	90	5590	nd	57	nd	<LQ	nd	nd	<LQ
16.05 au 28.05.03	0	0,0										
28.05 au 08.07.03	80	6,5	132	17	nd	<LQ	nd	18	nd	nd	nd	nd
08.07 au 20.07.03	16,4	0,0	nd	nd	nd	nd	<LQ	<LQ	nd	nd	nd	nd

Annexe 5.1.3 : Concentration en ng.L<sup>-1</sup> des produits phytosanitaires dans les eaux de pluie du 04.11.02 au 20.07.03 à Strasbourg

<LQ : inférieur aux limites de quantification

nd : non détecté

Annexe 5 : Les niveaux de concentration des produits phytosanitaires dans les pluies

ERSTEIN	Hauteur (mm)	pH	Méthyl parathion	Atrazine	Trifluraline	Lindane	Alachlore	Métolaclor	Diflufénicanil	Endosulfan
04.03 au 10.03.02	2,7	7,15	nd	<LQ	nd	nd	nd	nd	nd	<LQ
11.03 au 18.03.02	1,8	/	nd	nd	nd	nd	<LQ	<LQ	nd	<LQ
18.03 au 24.03.02	28	6,73	nd	nd	nd	5	5	8	nd	34
24.03 au 01.04.02	0									
01.04 au 08.04.02	0									
08.04 au 15.04.02	14,5	6,995	nd	68	nd	nd	110	154	<LQ	21
16.04 au 22.04.02	8	7,176	nd	335	nd	6	473	67	nd	10
22.04 au 29.04.02	8,9	7,26	nd	<LQ	nd	5	1476	337	nd	18
30.04 au 06.05.02	69	7,908	nd	6248	nd	nd	519	89	nd	nd
07.05 au 13.05.02	9,4	8,9	nd	156	nd	6	383	103	nd	nd
14.05 au 21.05.02	1,2	7,85	nd	58	nd	<LQ	41	30	nd	<LQ
22.05 au 29.05.02	20,8	6,54	nd	387	nd	14	177	152	nd	<LQ
03.06 au 10.06.02	57,7	6,61	<LD	518	nd	16	94	67	nd	61
10.06 au 17.06.02	0									
17.06 au 24.06.02	14,6	6,795	nd	36	nd	<LQ	7	12	nd	nd
24.06 au 01.07.04	0									
01.07 au 14.07.02	53	5,077	nd	68	nd	21	283	197	nd	58
15.07 au 22.07.02	56,4	5,417	nd	nd	<LQ	28	29	19	<LQ	983
23.07 au 30.07.02	0									
30.07 au 05.08.02	18,5	6,065	nd	nd	nd	11	nd	nd	nd	508
06.08 au 13.08.02	46	4,75	nd	nd	nd	18	64	24	56	89
13.08 au 20.08.02	0									
20.08 au 26.08.02	7,8	6,409	nd	nd	nd	<LQ	<LQ	<LQ	nd	63
26.08 au 02.09.02	8,9	7,158	nd	nd	nd	9	36	40	nd	<LQ
02.09 au 09.09.02	0									
09.09 au 16.09.02	23,6	6,943	nd	nd	nd	11	15	11	nd	100
16.09 au 23.09.02	19,2	6,573	nd	nd	nd	18	nd	<LQ	nd	123
23.09 au 30.09.02	12,6	6,568	nd	nd	nd	7	6	5	nd	70
30.09 au 07.10.02	24,8	6,34	nd	nd	nd	8	19	nd	nd	36
07.10 au 15.10.02	0									
15.10 au 23.10.02	35,8	7,063	nd	nd	nd	44	49	20	nd	482
23.10 au 28.10.02	12,5	7,238	nd	nd	nd	<LQ	<LQ	<LQ	nd	97
28.10 au 04.11.02	25,4	7,031	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	140

Annexe 5.2.1 : Concentration en ng.L<sup>-1</sup> des produits phytosanitaires dans les eaux de pluie du 04.03.02 au 04.11.02 à Erstein

<LQ : inférieur aux limites de quantification

nd : non détecté

Annexe 5 : Les niveaux de concentration des produits phytosanitaires dans les pluies

STRASBOURG	Hauteur (mm)	pH	iprodione	Diuron	MCPA	2,4 D
04.03 au 10.03.02	2,7	7,15	nd	<LQ	nd	13
11.03 au 18.03.02	1,8	/	nd	nd	nd	nd
18.03 au 24.03.02	28	6,73	nd	17	nd	nd
24.03 au 01.04.02	0					
01.04 au 08.04.02	0					
08.04 au 15.04.02	14,5	6,995	nd	20	nd	nd
16.04 au 22.04.02	8	7,176	nd	24	nd	nd
22.04 au 29.04.02	8,9	7,26	<LQ	33	nd	483
30.04 au 06.05.02	69	7,908	nd	49	nd	nd
07.05 au 13.05.02	9,4	8,9	nd	27	nd	nd
14.05 au 21.05.02	1,2	7,85	nd	<LQ	nd	50
22.05 au 29.05.02	20,8	6,54	nd	35	nd	nd
03.06 au 10.06.02	57,7	6,61	nd	138	nd	nd
10.06 au 17.06.02	0		nd	<LQ	nd	nd
17.06 au 24.06.02	14,6	6,795	nd	46	nd	nd
24.06 au 01.07.04	0					
01.07 au 14.07.02	53	5,077	nd	179	nd	nd
15.07 au 22.07.02	56,4	5,417	nd	NQ	590	nd
23.07 au 30.07.02	0		nd	<LQ	nd	nd
30.07 au 05.08.02	18,5	6,065	nd	54	nd	nd
06.08 au 13.08.02	46	4,75	nd	94	nd	nd
13.08 au 20.08.02	0					
20.08 au 26.08.02	7,8	6,409	nd	49	nd	122
26.08 au 02.09.02	8,9	7,158	nd	33	nd	nd
02.09 au 09.09.02	0					
09.09 au 16.09.02	23,6	6,943	nd	102	nd	nd
16.09 au 23.09.02	19,2	6,573	nd	1025	nd	nd
23.09 au 30.09.02	12,6	6,568	nd	156	nd	nd
30.09 au 07.10.02	24,8	6,34	nd	60	nd	nd
07.10 au 15.10.02	0					
15.10 au 23.10.02	35,8	7,063	nd	103	nd	nd
23.10 au 28.10.02	12,5	7,238	nd	17	nd	527
28.10 au 04.11.02	25,4	7,031	nd	278	nd	nd

ERSTEIN	Hauteur (mm)	pH	Diuron	MCPP	MCPA	2,4 D
04.11 au 12.11.0	23,3	6,693	110	nd	nd	nd
12.11 au 18.11.0	30	6,073	87	nd	nd	nd
18.11 au 26.11.0	14,2	5,199	59	nd	nd	nd
26.11 au 02.12.0	14	6,133	43	nd	nd	nd
02.12 au 09.12.0	0					
09.12 au 04.01.0	85	5,692	108	nd	228	nd
04.01 au 24.01.03	0					
20.01 au 27.01.0	16,8	5,828	37	nd	79	nd
27.01 au 10.02.0	15,3	6,652	51	82	nd	nd
10.02 au 01.03.0	0					
01.03 au 25.03.0	16,4	6,953	76	145	nd	nd
25.03 au 06.04.0	6,3	7,022	85	70	nd	nd
06.04 au 14.04.0	0					
14.04 au 21.04.0	3,5	7,006	28	<LQ	<LQ	nd
21.04 au 28.04.0	4,3	6,024	55	59	<LQ	nd
28.04 au 15.05.0	57	6,17	672	904	746	237
16.05 au 28.05.0	30,1		28	nd	nd	nd
28.05 au 08.07.0	85	6,24	57	nd	nd	nd
08.07 au 20.07.0	0					

Annexe 5.2.2 : Concentration en ng.L<sup>-1</sup> des produits phytosanitaires dans les eaux de pluie du 04..03.02 au 04.11.02 à Erstein et du 04.11.02 au 20.07.03

<LQ : inférieur aux limites de quantification

nd : non détecté

Annexe 5 : Les niveaux de concentration des produits phytosanitaires dans les pluies

ERSTEIN	Hauteur (mm)	pH	Phosalone	Chlorfen-vinphos	Méthyl parathion	Trifluraline	Iprodione	Atrazine	Lindane	Alachlore	Métolaclor	Diflufénicanil	Endosulfan
04.11 au 12.11.02	23,3	6,7	<LQ	62	nd	nd	nd	nd	28	25	21	101	751
12.11 au 18.11.02	30	6,1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	<LQ	<LQ	77
18.11 au 26.11.02	14,2	5,2	nd	<LQ	nd	nd	nd	nd	nd	8	79	<LQ	210
26.11 au 02.12.02	14	6,1	nd	nd	nd	<LQ	nd	nd	nd	<LQ	nd	<LQ	162
02.12 au 09.12.02	0												
09.12 au 04.01.03	85	5,7	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	694
04.01 au 24.01.03	0												
20.01 au 27.01.03	16,8	5,8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	230	86	nd	1396
27.01 au 10.02.03	15,3	6,7	nd	nd	nd	<LQ	nd	25	13	21	18	21	94
10.02 au 01.03.03	0												
01.03 au 25.03.03	16,4	7,0	nd	10	nd	<LQ	nd	nd	nd	nd	3	<LQ	285
25.03 au 06.04.03	6,3	7,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	<LQ	<LQ	11	<LQ	208
06.04 au 14.04.03	0												
14.04 au 21.04.03	3,5	7,0	nd	nd	nd	nd	nd	95	<LQ	26	5	nd	nd
21.04 au 28.04.03	4,3	6,0	<LQ	nd	<LQ	<LQ	<LQ	622	<LQ	1021	174	21	96
28.04 au 15.05.03	57	6,2	187	157	nd	201	nd	785	174	3327	799	762	1506
16.05 au 28.05.03	30,1		nd	nd	nd	nd	nd	1503	<LQ	776	292	nd	45
28.05 au 08.07.03	85	6,2	nd	nd	nd	nd	nd	87	nd	173	48	nd	93
08.07 au 20.07.03	0												

Annexe 5.2.3 : Concentration en ng.L<sup>-1</sup> des produits phytosanitaires dans les eaux de pluie du 04.11.02 au 20.07.03 à Erstein

<LQ : inférieur aux limites de quantification

nd : non détecté



## Résumé de la thèse

Ce travail de recherche porte sur le transport local de produits phytosanitaires des zones d'épandage vers la zone urbaine de Strasbourg et sur les processus de dépôts de pesticides par les pluies en zone urbaine et en zone rurale. Les pesticides présents dans l'atmosphère se répartissent suivant leurs propriétés physico-chimiques dans les 3 phases (liquide, gazeuse et particulaire). Le suivi de 27 pesticides proposés par la chambre d'agriculture du Bas-Rhin et les plus communément utilisés en Alsace a été effectué.

Il a été choisi d'identifier et de quantifier les produits phytosanitaires dans les différentes phases par une méthode de chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem suivant la technologie de la trappe d'ions et ceci en impact électronique. Afin de détecter les traces de pesticides dans les eaux de pluie, une méthode d'extraction par micro-extraction sur phase solide (SPME) a été optimisée.

Des niveaux de contaminations de l'air des différentes zones ont été déterminés et des variations saisonnières pour un certain nombre de pesticides ont été observées. Il a été mis en évidence des concentrations en métolachlor, alachlore, trifluraline, atrazine et diflufénicanil plus importantes pendant les périodes de traitements. Le métolachlore et l'alachlore qui sont des herbicides très utilisés pour la protection des cultures céréalières, ont été retrouvés à des concentrations élevées dans les eaux de pluie (jusqu'à  $5,9 \mu\text{g.L}^{-1}$  pour l'alachlore sur le site de Strasbourg dans les pluies du 28 avril 2003 au 15 mai 2003).

Ces mesures permettent également de suivre la répartition de ces polluants entre les différentes phases et de mettre en évidence l'influence des différents paramètres météorologiques (température, humidité relative...) sur la répartition gaz/particule.

**Mots clés :** Physico-chimie de l'atmosphère, pesticides, CPG-MS/MS, SPME, pluie, phases : gazeuse, particulaire et liquide.

---

## Thesis Abstract

The research focuses on the local transport of pesticides from zones of spraying to urban areas of Strasbourg and on the deposition processes by rain water in urban and rural areas. The pesticides in the atmosphere separate according to their physical chemical properties into the three phases (liquid, gaseous and particulate).

A study of the 27 pesticides proposed by the chamber of agriculture of the Bas-Rhin and the most commonly used pesticides was undertaken. The pesticides were identified and quantified in the different phases, by gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry, using an ion trap, the ionisation process being that of electronic impact.

In order to detect traces of pesticides in rain water, it is necessary to use quite a sensitive extraction method. SPME (solid phase micro-extraction) is a commonly used extraction method because it is simple and rapid.

Contamination levels of the air in different areas were determined, and seasonal variations for a certain number of pesticides were observed. It was made clear that the concentrations of metalochlor, alachlor, trifluraline, and diflufenican become higher during periods of spraying. Metalochlor and alachlor, commonly used herbicides for the protection of cereal crops were found at high concentrations in rain water (up to  $5.9 \mu\text{g.L}^{-1}$  for alachlor on the Strasbourg site in the rain water from the 28<sup>th</sup> April 2003 until the 15<sup>th</sup> May 2003).

These measures also allow us to follow the distribution of pollutants between the different phases and to show the influence of different weather conditions (temperature, relative humidity...) on the gas/ particle distribution.

**Keys words:** Atmosphere, pesticides, GC-MS/MS, SPME, rain, phases: gaseous, particulate and liquid.