

**ECOLE DES MINES DE DOUAI
DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT**

Comportement des pesticides dans l'atmosphère

**Rapport final
CONVENTION AGENCE DE L'EAU RHIN-MEUSE
ARMINES**

**Christine BOURBON, Patrice CODDEVILLE, Jean Claude GALLOO
Février 1999**

RESUME

Les pesticides sont des substances chimiques utilisées pour la destruction d'espèces animales ou végétales indésirables. Ils peuvent se classer suivant la nature de l'espèce nuisible que l'on veut contrôler en herbicides, insecticides, fongicides, molluscicides, nématicides, rodenticides ou encore corvicides. D'un point de vue chimique, ces produits phytosanitaires sont classés en fonction des groupes chimiques auxquels ils appartiennent, comme par exemple les triazines, les acides phénoxyalcanoïques, les organophosphorés ou chlorés, les urées substituées. Tous ces composés présentent une toxicité élevée définie selon différents paramètres comme la dose létale ou la dose sans effet ou encore la dose journalière acceptable.

Si l'on s'intéresse au transfert de ces composés dans l'atmosphère, on peut dire qu'il existe trois voies principales d'émission : lors de l'épandage par pulvérisation, par érosion éolienne des sols ou par volatilisation. De nombreuses études ont montré que les pertes par volatilisation pouvaient atteindre 80 à 90 % de la quantité du produit appliqué dans les jours qui suivent le traitement. Ce taux est fonction des propriétés physicochimiques des pesticides. Le devenir de ces composés dans l'atmosphère est ensuite régi par trois mécanismes principaux : le transport, la dégradation chimique ou photochimique et la déposition. Suivant la stabilité ou la durée de vie des espèces, certains composés, comme par exemple les organochlorés, peuvent être transportés sur de très longues distances. Les réactions de dégradation par les radicaux, l'ozone ou les oxydes d'azote sont une voie d'élimination importante des pesticides, même si toutes les réactions ne sont pas encore connues. Les pesticides présents dans l'atmosphère peuvent être identifiés lorsqu'ils sont sous forme dissoutes dans les gouttelletes d'eau de pluie ou encore sous forme gazeuse et particulaire. Si la collecte des eaux de pluie ne présente pas de réelles difficultés technologiques, les prélèvements des pesticides sous forme gazeuse ou particulaires nécessitent des systèmes de pompage à grand volume sur des supports bien adaptés ; filtres pour les particules et mousses ou résines pour les gaz.

Les méthodes d'extraction de l'ensemble de ces échantillons font appel à des techniques d'extraction liquide-liquide ou liquide-solide pour les échantillons liquides, des techniques d'extraction thermiques, par Soxhlet ou par agitation pour les échantillons gazeux ou les particules. Les techniques chromatographiques en phase gazeuse ou liquide sont les techniques d'analyse les plus utilisées, chacune de ces techniques étant couplée au détecteur approprié (détecteur à Capture d'Electrons (ECD), Azote-Phosphore (NPD) pour la chromatographie en phase gazeuse, UV ou à barrettes de diodes pour la chromatographie en phase liquide). Cependant ces techniques ne permettant pas l'analyse de l'ensemble des familles chimiques de pesticides, de nouvelles méthodes se sont développées, appelées méthodes "multi-résidus". Le couplage de la chromatographie en phase liquide avec un spectromètre de masse s'est considérablement développé. La mise en œuvre de nouveaux systèmes d'interfaçage permet actuellement d'obtenir une meilleure sensibilité. Un grand nombre de ces méthodes d'analyse "multi-résidus" utilisent un protocole de pré-séparation des échantillons par HPLC permettant ainsi l'analyse des différentes familles chimiques de pesticides à l'aide des techniques classiques.

SOMMAIRE

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUCTION..... | 7 |
| 2. PRESENTATION DES PESTICIDES..... | 8 |
| 2.1. CLASSIFICATION CHIMIQUE DES PESTICIDES | 8 |
| 2.1.1. <i>Les triazines.....</i> | 8 |
| 2.1.2. <i>Les acides phénoxyalcanoïques.....</i> | 8 |
| 2.1.3. <i>Les organophosphorés.....</i> | 9 |
| 2.1.4. <i>Les organochlorés</i> | 9 |
| 2.1.5. <i>Les carbamates.....</i> | 10 |
| 2.1.6. <i>Les urées substituées</i> | 11 |
| 2.2. TOXICITE DES PESTICIDES | 11 |
| 2.2.1. <i>Détermination de la toxicité</i> | 11 |
| 2.2.2. <i>Ecotoxicité.....</i> | 12 |
| 2.3. REGLEMENTATION..... | 12 |
| 2.3.1. <i>Au niveau européen</i> | 12 |
| 2.3.2. <i>En France</i> | 12 |
| 2.3.3. <i>Le marché des produits phytosanitaires.....</i> | 13 |
| 3. LES PESTICIDES DANS L'ATMOSPHERE | 13 |
| 3.1. TRANSFERT DES PESTICIDES DANS L'ATMOSPHERE | 14 |
| 3.1.1. <i>Envol et érosion éolienne des sols.....</i> | 14 |
| 3.1.2. <i>Volatilisation</i> | 14 |
| 3.2. DEVENIR DES PESTICIDES DANS L'ATMOSPHERE | 16 |
| 3.2.1. <i>Transport.....</i> | 16 |
| 3.2.2. <i>Dégradation chimique et photochimique des pesticides.....</i> | 17 |
| 3.2.3. <i>Déposition sèche ou humide.....</i> | 17 |
| 3.2.3.1. <i>Déposition humide.....</i> | 17 |
| 3.2.3.2. <i>Déposition sèche.....</i> | 18 |
| 4. RETOMBÉES ATMOSPHERIQUES | 18 |
| 4.1. MESURES DANS L'EAU DE PLUIE | 18 |
| 4.2. MESURES EN PHASE SOLUBLE DANS LES BROUILLARDS | 21 |
| 4.3. MESURES EN PHASE GAZEUSE ET PARTICULAIRE..... | 21 |

| | |
|---|-----------|
| 5. STRATEGIE D'ECHANTILLONAGE..... | 38 |
| 5.1. PRESENTATION DES SITES DU DONON ET DE REVIN..... | 38 |
| 5.2. DETERMINATION DES PESTICIDES A ETUDIER | 38 |
| 6. METHODES D'ECHANTILLONAGE..... | 44 |
| 6.1. COLLECTE DES DEPOTS HUMIDES | 44 |
| 6.1.1. <i>Brouillards et nuages</i> | 44 |
| 6.1.1.1. Collecteurs passifs | 44 |
| 6.1.1.2. Collecteurs actifs externes | 45 |
| 6.1.1.3. Collecteurs actifs internes..... | 48 |
| 6.1.1.4. Collecteurs actifs de type impacteur en cascade..... | 48 |
| 6.1.2. <i>Pluie et neige</i> | 51 |
| 6.1.2.1. Collecteurs constamment ouverts | 51 |
| 6.1.2.2. Collecteurs permettant la collecte des dépôts humides et des dépôts secs séparément..... | 51 |
| 6.1.2.3. Collecteurs permettant la collecte des dépôts humides..... | 52 |
| 6.2. COLLECTE DES PARTICULES ET DES GAZ | 53 |
| 6.2.1. <i>Piégeage des aérosols particulières</i> | 54 |
| 6.2.1.1. Les filtres..... | 54 |
| 6.2.1.2. Les impacteurs en cascade..... | 56 |
| 6.2.1.3. Les précipitateurs électrostatiques | 56 |
| 6.2.2. <i>Piégeage des composés gazeux</i> | 56 |
| 6.2.2.1. Les filtres imprégnés | 56 |
| 6.2.2.2. Les adsorbants liquides..... | 56 |
| 6.2.2.3. Les adsorbants solides | 57 |
| 6.3. CONSERVATION DES ECHANTILLONS..... | 59 |
| 6.3.1. <i>Conservation des échantillons dans l'eau</i> | 59 |
| 6.3.2. <i>Conservation des échantillons gazeux et particulières</i> | 60 |
| 6.4. PROCEDURE D'ECHANTILLONAGE..... | 60 |
| 7. METHODE D'ANALYSE DES PESTICIDES | 60 |
| 7.1. PRESENTATION DES DIFFERENTES METHODES DE PREPARATION DES ECHANTILLONS | 60 |
| 7.1.1. <i>Extraction des échantillons liquides</i> | 60 |
| 7.1.1.1. Extraction liquide-liquide (ELL) | 61 |
| 7.1.1.2. Extraction liquide-solide (ELS)..... | 61 |
| 7.1.1.3. Extraction ELISA | 62 |
| 7.1.2. <i>Extraction des échantillons solides</i> | 62 |
| 7.1.2.1. Extraction par agitation | 62 |
| 7.1.2.2. Extraction par Soxhlet | 64 |
| 7.1.2.3. Désorption thermique | 64 |

| | |
|--|------------|
| 7.1.3. Nettoyage et pré-concentration des échantillons..... | 64 |
| 7.2. PRESENTATION DES DIFFERENTES TECHNIQUES D'ANALYSES..... | 66 |
| 7.2.1. Techniques chromatographiques..... | 66 |
| 7.2.1.1. Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG)..... | 66 |
| 7.2.1.2. Chromatographie Liquide Haute performance (CLHP)..... | 67 |
| 7.3. DIFFERENTES METHODES D'ANALYSE SELON LES FAMILLES CHIMIQUES DES PESTICIDES..... | 69 |
| 7.3.1. Analyse des triazines..... | 69 |
| 7.3.1.1. - Chromatographie en Phase Gazeuse (Tableau 14)..... | 70 |
| 7.3.1.2. - Analyse par Chromatographie en Phase Liquide (tableau 15)..... | 71 |
| 7.3.1.3. Techniques immunologiques..... | 71 |
| 7.3.1.4. Analyses des triazoles..... | 71 |
| 7.3.2. Analyse des acides phénoxyalcanoïques..... | 72 |
| 7.3.3. Analyse des organophosphorés :..... | 72 |
| 7.3.4. Analyse des organochlorés..... | 72 |
| 7.3.5. Analyse des carbamates..... | 73 |
| 7.3.6. Analyse des urées substituées..... | 73 |
| 7.3.7. Analyse des amides..... | 73 |
| 7.4. METHODES MULTI-RESIDUS..... | 74 |
| 7.4.1. Méthodes d'analyse multi-résidus par LC-MS..... | 74 |
| 7.4.2. Méthodes d'analyse multi-résidus utilisant une pré-séparation par CLHP..... | 74 |
| 8. CONCLUSION..... | 77 |
| BIBLIOGRAPHIE..... | 78 |
| ANNEXE A: FICHES TECHNIQUES DE PESTICIDES..... | 87 |
| ANNEXE B : EXEMPLES D'ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUE DE PESTICIDES..... | 113 |

1. INTRODUCTION

Les pesticides sont, d'une façon générale, des substances chimiques utilisées pour la destruction d'espèces animales ou végétales indésirables. Le terme "pesticide" recouvre plusieurs catégories de produits qui peuvent être classés selon la cible à atteindre (herbicides, insecticides, fongicides).

L'importance économique des produits phytosanitaires est reconnue depuis longtemps pour éviter les pertes de récoltes, dont certaines furent catastrophiques. Les matières actives étaient à l'origine peu nombreuses et essentiellement minérales (cuivre, arsenic, soufre), plus rarement d'origine naturelle (pyréthrines).

Les succès obtenus par l'utilisation du DDT ont ouvert la voie à la fabrication et à la commercialisation de nombreuses substances organiques de synthèse, couvrant pratiquement tous les domaines de la lutte anti-parasitaire. Après une période d'utilisation intensive pendant laquelle l'efficacité a été l'unique objectif, on s'est préoccupé de la présence de résidus de certains pesticides dans les eaux destinées à la consommation humaine et les aliments. La prise de conscience de la contamination de notre environnement par les pesticides a entraîné le développement de nombreuses études de contrôle de ces résidus dans les eaux souterraines ou dans les eaux de surfaces. Beaucoup moins de travaux ont été réalisés sur la contamination de l'atmosphère.

Pourtant, alors que les pertes par lessivage ou ruissellement excèdent rarement 5 à 10%, la volatilisation peut parfois, dans les quelques jours qui suivent le traitement, entraîner 80 à 90% de la quantité de pesticides initialement épandue.

Cette étude a eu pour objectifs, d'une part, la recherche de données sur le comportement physico-chimique des pesticides et leur devenir dans l'atmosphère et, d'autre part, de répertorier les méthodes d'échantillonnage et d'analyses appropriés aux niveaux de concentration attendus. Elle se divise en six parties. La première est consacrée à la présentation des pesticides. Elle est suivie d'une description des différentes voies conduisant au transfert des pesticides dans l'atmosphère et de leur devenir. Une fois dans l'atmosphère ces composés peuvent être transportés à plus ou moins longue distance, se dégrader ou se déposer, par voie humide ou sèche. La troisième partie présente une synthèse bibliographique des mesures des retombées atmosphériques recensées dans la littérature. Sur la base de ces différentes données, les pesticides ainsi que les sites de mesures envisagés pour le Bassin Rhin-Meuse sont présentés dans la quatrième partie. Dans les deux dernières parties sont décrites les techniques d'échantillonnage des pesticides dans les pluies, les brouillards, les gaz et particules ainsi que les méthodes d'analyses envisageables.

2. PRESENTATION DES PESTICIDES

2.1. CLASSIFICATION CHIMIQUE DES PESTICIDES

Selon la nature de l'espèce nuisible que l'on veut contrôler, les produits phytosanitaires sont classés en herbicides, insecticides, fongicides, molluscicides, nématicides (contre les vers), rodenticides (contre les taupes et les rongeurs) ou corvicides (contre les oiseaux ravageurs).

Les herbicides : ils permettent d'éliminer les mauvaises herbes ou les plantes adventices des cultures. Ils agissent par absorption foliaire ou racinaire, on distingue les herbicides systémiques et les herbicides de contact.

Les insecticides : ce sont des substances actives destinées à protéger les cultures, la santé humaine et le bétail contre les insectes. On distingue les insecticides de contact, d'ingestion ou d'inhalation. C'est le groupe de pesticides qui présente le plus de risques pour l'homme.

Les fongicides : ce sont des substances actives qui servent à lutter contre les maladies des plantes provoquées par des champignons, des bactéries, des virus ou des mycoplasmes. Les cultures qui consomment le plus de fongicides sont les céréales et les vignes pour combattre le mildiou et les oïdiums.

Du point de vue chimique, les produits phytosanitaires sont classés en fonction des groupes chimiques auxquels ils appartiennent.

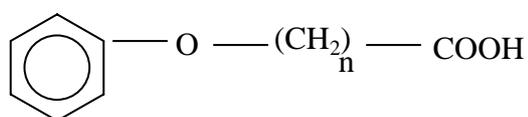
2.1.1. Les triazines

Les triazines représentent un groupe important des pesticides. Ce sont tous des herbicides. Ils sont constitués d'un noyau hexagonal comprenant trois atomes de carbone et trois atomes d'azote. Ils peuvent être divisés en 3 groupes: chloro- (atrazine, simazine, cyanazine, terbuthylazine), méthoxy- (prométone) et méthylthio-triazines (prométryne). La métribuzine et le métamitron sont des triazines non-symétriques appelées triazones. Ces composés sont plus polaires que les triazines symétriques.

Ils sont employés comme désherbant sélectif en agriculture. Les plus répandus sont l'atrazine et la simazine, herbicides antidicotylédones et antigraminées principalement utilisés au printemps pour les cultures de maïs.

2.1.2. Les acides phénoxyalcanoïques

C'est le plus ancien groupe des herbicides de synthèse, ils ont été introduit dans l'agriculture dans les années 40. Ce sont des dérivés de l'acide phénoxyalcanoïque :

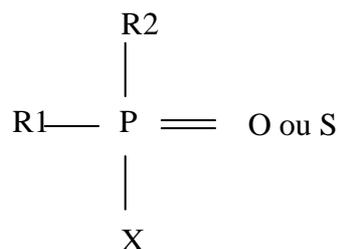


On distingue les dérivés de l'acide 2-phénoxyéthanoïque, le 2,4-D (acide 2-(2,4-dichlorophénoxy) éthanoïque) et le 2,4-MCPA (acide 2-(4-chloro-2-méthylphénoxy) éthanoïque), les dérivés de l'acide 2-phénoxy propanoïque, le 2,4-DP (dichlorprop ou acide 2-(2,4-dichlorophénoxy) propanoïque), le MCPP (mécoprop ou acide 2-(4-chloro-2-méthylphénoxy) propanoïque).

Les acides phénoxyalcanoïques sont des herbicides actifs contre les adventices dicotylédones et sont utilisés pour le désherbage des cultures des céréales fourragères et des pelouses. L'utilisation des herbicides de cette famille s'est partiellement accrue parce qu'ils sont utilisés en remplacement des herbicides triazines plus persistants. Environ 500 tonnes par an d'herbicides tels que le 2,4-D, MCPA, MCPP et TCA sont utilisés en Europe (Fournier, 1990).

2.1.3. Les organophosphorés

Ce sont principalement des insecticides. Ces composés n'ont guère de points communs si ce n'est leur mode d'action sur le système nerveux des insectes. Presque tous ont une formule connue sous le nom de formule de Schrader :



R1 et R2 sont des radicaux alcoxy ou amino. X est un groupe hydrolysable. On distingue trois groupes : les aliphatiques (méthamidophos), les aromatiques (parathion, prosulfocarb) et les hétérocycliques (quintiofos).

Le parathion, le malathion et le dichlorvos sont les plus connus. Le parathion-éthyl est très toxique, c'est le composé responsable du plus grand nombre d'accidents graves. Le parathion -méthyl, bien que moins dangereux, est moins utilisé (Fournier, 1988).

2.1.4. Les organochlorés

Les organochlorés ont joué un grand rôle dans l'histoire de la protection chimique des cultures contre les insectes. Les plus connus sont le DDT et le lindane.

Le **DDT** fût synthétisé par Zeidler en 1874, ses propriétés biocides furent reconnues en 1939 par Müller et il fut commercialisé à partir de 1942. Son intérêt dans le contrôle de maladies comme la malaria, le typhus ou le choléra, a valu le prix Nobel à Müller en 1948. Interdit dans de nombreux pays, il reste préconisé par l'OMS pour lutter contre les vecteurs de maladies humaines et du bétail.

Le **lindane (HCH)** a été reconnu comme insecticide, en France, par Dupire en 1940 ; c'est en 1943 que l'on découvre que ses propriétés

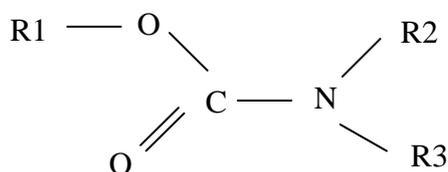
insecticides sont le fait de l'isomère gamma. La synthèse du lindane conduit, en effet, à un mélange d'isomères et de quelques autres produits, connu comme le HCH technique (α (55 à 70%), β (5 à 14%), γ (10 à 18%), δ (6 à 10%), ε (3 à 14%)).

Les insecticides organochlorés se caractérisent tous par une très grande stabilité chimique de part l'absence de groupement fonctionnel facilement hydrolysable. Ils sont insolubles dans l'eau mais solubles dans les graisses et les solvants organiques. Leur très grande persistance dans l'environnement a imposé le retrait d'un grand nombre de ces composés du marché. Aujourd'hui, seuls le chlordécone, le diénochloré et l'endosulfan sont encore utilisés. Le lindane fait l'objet d'une interdiction totale d'emploi, en France, depuis le 1^{er} juillet 1998.

2.1.5. Les carbamates

Ce groupe chimique comprend aussi bien des fongicides (série des dithiocarbamates), des herbicides (diallate, triallate) et des insecticides (aldicarbe, carbaryl, éthiofencarbe, carbofuran, pyrimicarbe). Les recherches sur les propriétés insecticides de ces dérivés ont permis d'exploiter des matières actives qui ont des actions plus ou moins spécifiques. Les herbicides agissent par inhibition de la division cellulaire et sont généralement peu toxiques.

Ce sont des dérivés de l'acide carbamique de formule générale:



Dans le cas des insecticides, R_2 est un groupe CH_3 et R_3 un hydrogène. R_1 peut être un radical aryle (carbaryl), un énol, un hétérocycle hydroxylé ou un oxime (aldicarb).

2.1.6. Les urées substituées

Ce sont essentiellement des herbicides (isoproturon, chlortoluron, diuron). Elles sont peu solubles dans l'eau et présentent généralement une assez longue persistance d'action dans le sol.

2.2. TOXICITE DES PESTICIDES

C'est le manque de sélectivité des pesticides vis à vis de leur cible qui provoque la plupart des effets nocifs pour l'environnement. Les animaux ou l'homme absorbent les pesticides par la nourriture ou l'eau d'alimentation, par

l'air respiré ou au travers de la peau. Ayant franchi diverses barrières, le composé atteint les sites du métabolisme où il est stocké.

2.2.1. Détermination de la toxicité

On utilise pour cela différents paramètres :

La toxicité aiguë : elle s'exprime par un indice : la **dose létale 50 (DL 50)**. C'est la quantité de matière active, exprimée en mg/kg de poids vif, qui tue 50% d'un lot d'animaux de laboratoire auxquels elle est administrée en une seule fois.

La dose sans effet (DES) : c'est un indice de toxicité chronique. C'est la quantité de matière active exprimée en mg/kg de poids vif, qui, ingérée quotidiennement, à longueur de vie, par un animal de laboratoire ne produit aucun trouble.

On en déduit la **dose journalière acceptable (DJA)** pour l'homme, en divisant la dose sans effet pour l'animal le plus sensible par 100 :

$$\text{DJA} = \text{DSE} / 100.$$

La concentration admissible dans une denrée alimentaire est calculée à partir de la DJA, en tenant compte de la quantité de l'aliment susceptible d'être intégrée quotidiennement par un homme de 60-65 kg.

La limite maximale de résidus (LMR) : c'est la concentration maximale autorisée dans une denrée.

La toxicité, et notamment la toxicité chronique des produits phytosanitaires se manifeste par des effets très divers. En ce qui concerne l'homme, à la toxicité proprement dite, il faut ajouter les effets cancérogènes, immunodépresseurs, mutagènes, neurotoxiques et tératogènes. Si l'on dispose de données sur la toxicité aiguë pour l'homme (à partir de tests sur des mammifères), pour presque toutes les matières actives, nos connaissances sur leur toxicité chronique sont insuffisantes pour beaucoup de substances.

L'annexe A présente les données toxicologiques pour les principaux pesticides utilisés en France.

2.2.2. Ecotoxicité

Une attention particulière doit être portée aux effets nocifs des pesticides sur la microflore du sol, laquelle est essentielle au maintien de la fertilité. Les vers de terre, par exemple, sont des agents très actifs de la fertilité des sols et sont atteints par l'eau contaminée qui imbibe le sol. L'emploi massif de pesticides conduit en général à la diminution des effectifs d'insectes et autres invertébrés. Dès les années 50, on a rapporté des taux de mortalités importants chez les oiseaux à la suite de traitements au DDT. La pratique à cette époque du traitement des graines aux organochlorés a tué des quantités d'oiseaux granivores. Les morts de mammifères imputables aux pesticides sont généralement la conséquence de l'ingestion d'une nourriture contaminée. Enfin,

les pesticides peuvent provoquer des dégâts importants dans la faune aquatique, les mortalités de poissons étant les plus spectaculaires.

2.3. REGLEMENTATION

La réglementation des matières actives est déterminée par la Communauté Européenne alors que celle des produits phytosanitaires est établie au niveau national.

2.3.1. Au niveau européen

La procédure d'homologation est le premier échelon du contrôle par laquelle toute substance active et produit phytosanitaire doivent passer. La procédure d'homologation, pour les substances actives, a été harmonisée dans tous les états membres de l'Union Européenne à la suite de la publication de la Directive Européenne 91/414/CE.

La Communauté européenne s'est associée, depuis le 21 avril 1978, à un comité scientifique de pesticides chargé de donner son avis sur l'utilisation et la commercialisation des produits. On lui doit l'interdiction des organo-chlorés et des organo-mercuriques, à quelques exception près, sur l'ensemble des territoires de la CEE depuis le 1^{er} janvier 1981, la publication des limites maximales de résidus communes pour les fruits et les légumes, pour les eaux destinées à la consommation humaine, (la limite est fixée à 0,1 µg/L pour chaque molécule individuelle et à 0,5 µg/L pour l'ensemble des molécules actives), la recommandation de règles d'emballage et d'étiquetage.

2.3.2. En France

Avant d'être commercialisé, le produit doit être homologué. L'autorisation est donnée par le Ministère de l'Agriculture sous forme d'une autorisation provisoire de vente (APV) délivrée pour 4 ans, ou d'une homologation pour dix ans renouvelable. Ces autorisations sont données après examens de deux dossiers d'étude, l'un biologique, il doit prouver l'efficacité du composé sur les cultures pour lesquelles il est proposé ; l'autre est toxicologique.

La certification délivrée aux utilisateurs et distributeurs est un second moyen de contrôler l'utilisation des produits phytosanitaires.

La loi française impose aussi des délais de carences, c'est à dire un temps réglementaire entre le dernier traitement et la récolte et impose une réglementation sur le réglage du matériel de traitement et le choix du matériel de pulvérisation approprié.

2.3.3. Le marché des produits phytosanitaires

Les produits phytosanitaires ont connus une expansion considérable depuis quelques dizaines d'années, dans les pays développés mais également dans les pays du tiers-monde.

La production américaine est passée de 45 000 tonnes en 1946 à environ 700 000 tonnes en 1988 (matières actives pures).

En Europe, les pays du Sud sont ceux qui autorisent le plus grand nombre de molécules, plus de 500 en France et en Espagne, de 300 à 400 en Grèce et Italie. Les pays du Nord sont les plus restrictifs, moins de 200 au Danemark, en Suède, Finlande et Allemagne. Cette disparité est partiellement expliquée par des différences climatiques et culturelles, mais aussi par des approches inégales de la santé publique.

En France, les herbicides représentent 44% des ventes, les fongicides 32% et les insecticides 16% (Rapport annuel de l'UIPP, 1986). Le marché français est le second ou le troisième du monde, derrière les Etats Unis et le Japon. Aux Etats-Unis, on consomme plus de 2 kg de pesticides par personne et par an. Sur 74 nouvelles matières actives apparues entre les années 80 et 90, 40 sont des fongicides. Elles ont donné naissance à 172 spécialités commerciales (Fournier, 1988). Une matière active peut être présentée, dans sa forme commerciale, sous plusieurs formes, poudre, concentré liquide ou suspension. La concentration peut différer d'un produit à l'autre. Ces facteurs vont modifier l'activité du produit, sa conservation, sa toxicité, l'emballage sera différent. De nombreuses matières sont en général associées dans une spécialité. On appelle formulation l'ensemble des opérations qui conduisent une matière active jusqu'à sa forme commerciale.

3. LES PESTICIDES DANS L'ATMOSPHERE

Les pesticides sont de manière générale appliqués sous forme liquide pulvérisée sur les plantes ou sur les sols. Dans certains cas, ils sont incorporés au sol ou y sont déposés sous forme de granulés ou bien les graines en sont enrobées. Dès qu'ils ont atteint le sol ou la plante, les pesticides peuvent ruisseler ou être lessivés et atteindre les eaux de surfaces ou les eaux souterraines, être adsorbées par les plantes ou des organismes du sol ou rester dans le sol. Le ruissellement emporte, durant la saison, environ 2% d'un pesticide appliqué sur le sol, rarement plus de 5 à 10%, les pertes par lessivage sont généralement moins importantes (Hayo, 1997).

En revanche, une grande partie des pesticides appliqués sont réémis dans l'atmosphère, par envol au cours du traitement, érosion éolienne des sols ou volatilisation. Cette partie présentera ces différents mécanismes d'entrée des pesticides dans l'atmosphère puis leur évolution et enfin leur processus de dissipation.

3.1. TRANSFERT DES PESTICIDES DANS L'ATMOSPHERE

3.1.1. Envol et érosion éolienne des sols

Le type de pulvérisation ou les conditions climatiques (vitesse du vent ou turbulences de l'air) peuvent largement influencer l'entraînement par le vent des pesticides. Lors des traitements par aéronef, jusqu'à la moitié du

produit peut être entraîné par le vent en dehors de la zone à traiter (Werf, 1997). L'utilisation de rampes de pulvérisation réduit ces pertes qui atteignent toutefois 1 à 10% selon Emans *et al* (Emans, 1992) ou 10 à 30% selon Pimentel et Levitan (Pimentel, 1986). La taille des gouttelettes d'eau pulvérisées peut également jouer un rôle important. Les adjuvants incorporés aux produits phytosanitaires ont pour rôle de modifier des caractéristiques telles que l'efficacité ou la phytotoxicité. Ils peuvent également influencer sur les effets environnementaux en modifiant le mode de dispersion du produit ou sa persistance mais la littérature reste encore très pauvre sur ce sujet.

3.1.2. Volatilisation

De nombreuses études ont montré que la volatilisation est la plus importante source de transfert des pesticides dans l'atmosphère, les pertes par volatilisation pouvant atteindre 80 à 90% du produit appliqué dans les quelques jours qui suivent le traitement (Glotfelty, 1989 ; Spencer, 1990).

La volatilisation d'un composé chimique est définie comme la perte de celui-ci par passage en phase vapeur. Il peut y avoir volatilisation du pesticide à partir du sol ou des feuilles des plantes traitées. Ce phénomène, qui se produit pendant et après l'épandage, dépend de nombreux facteurs, intrinsèques ou non au pesticide. Les paramètres non intrinsèques aux pesticides et influençant la volatilisation sont essentiellement les formulations (il y a augmentation de la volatilisation avec la diminution du diamètre des gouttes de pesticides déposées sur le sol), la quantité de pesticides épandus (influence de la densité de vapeur maximale atteinte dans le sol) et les modes d'incorporation dans le sol (un pesticide non incorporé, qui reste à la surface du sol s'évapore plus facilement que s'il est enfoui). Parmi les paramètres intrinsèques au pesticide, on compte essentiellement la pression de vapeur, la solubilité dans l'eau avec une influence prépondérante des taux de partage entre les différentes phases solides, aqueuses ou gazeuses du sol (Glotfelty, 1989).

De nombreuses études en laboratoire ou sur le terrain ont été réalisées afin de définir et quantifier la part des pesticides volatilisés des surfaces traitées. Le tableau 1 donne des valeurs de volatilisation pour des pesticides tels que la trifluraline, le lindane et le DCPA ou l'atrazine. L'humidité des sols influence de manière significative la volatilisation. Dans les sols humides, la pression de vapeur de l'atrazine, par exemple, est plus importante à cause de l'adsorption préférentielle de l'eau sur les sites du sol (Foster, 1995). Des études réalisées sur la dieldrine et la trifluraline ont montré que la volatilisation de ces deux composés à partir d'un sol en jachère est plus importante que la volatilisation à partir d'un gazon (Nash, 1990)

Beaucoup de controverses demeurent cependant sur l'estimation des quantités annuelles de pesticides émis par volatilisation. Cette donnée est cependant essentielle dans l'interprétation des résultats des mesures des pesticides dans l'air ambiant et sur la détermination de leur origine. Une récente étude, réalisée sur l'atrazine, l'isoproturon et le lindane, pesticides largement utilisés dans la Région Alsace Lorraine, montre que 4% de l'atrazine, 7,5% de l'isoproturon et 14% du lindane se volatilisent après traitement, ce qui

correspond pour cette région, à des quantités variant de 0,6 à 5 tonnes (Chérif, 1997).

Tableau 1 : Taux de volatilisation de quelques pesticides

| Pesticides | Pourcentage de perte | Temps écoulé | Référence |
|---------------------------------------|-----------------------|--------------------------|--------------------|
| Trifluraline Sol sec Sol humide | 2 à 25% 50% 90% | 50h 3 à 5h 2 à 7 j | Glotfelty, 1990(a) |
| Lindane Sol sec Sol humide | 12% 50% 90% | 50h 6h 6j | Glotfelty, 1990(a) |
| Toxaphène | 31% | 21j | Glotfelty, 1989 |
| Alachlore | 19% | 21j | Glotfelty, 1989 |
| D CPA Sol humide | 2% | 34h | Glotfelty, 1990(a) |
| Atrazine | 2,4% | 21j | Glotfelty, 1989 |
| Simazine | 1,3% | 21j | Glotfelty, 1989 |

3.2. DEVENIR DES PESTICIDES DANS L'ATMOSPHERE

Après leur dispersion dans l'atmosphère, les pesticides peuvent se répartir dans les phases liquides gazeuses ou particulaires de l'air ambiant. Cette répartition a une grande importance puisqu'elle influence le transport des pesticides, leur dégradation et leur déposition.

3.2.1. Transport

On peut considérer trois catégories de transport atmosphérique qui correspondent à une circulation à l'échelle locale (0-50 km), moyenne (50-100 km) ou globale (>100 km).

De nombreux pesticides, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, ont des durées de vie dans l'atmosphère de l'ordre de quelques jours ce qui limite leur transport à l'échelle locale ou moyenne. Pour ces composés, très peu de différences sont observées entre les sites ruraux et les sites urbains (tableau 2). Les villes n'ayant pas une périphérie très importante sont "proches" des lieux de culture. Par contre, pour des sites plus éloignés, en altitude ou éloignés des lieux de traitements, les concentrations observées sont généralement plus faibles (Sanusi, 1996).

Les pesticides organochlorés sont, quant à eux, très stables dans l'atmosphère et peuvent voyager sur de très longues distances de transport.

Malgré leur interdiction, depuis plus de 20 ans, dans les pays de la Communauté Economique Européenne, des composés tels que le DDT (et ses produits de dégradation), l'aldrine, le dieldrine ou le chlordane sont observés, dans des concentrations non négligeables (Tableaux 3, 4 et 5). L'ensemble de ces composés a été mesuré jusque dans l'Arctique (Oehme, 1984 ; Oehme, 1995).

De nombreuses études se sont portées sur le lindane (Cleemann, 1994 ; Hüskes, 1991). Cet insecticide est utilisé sous sa forme γ -HCH dans les pays d'Europe et sous sa forme technique, soit un mélange des 5 isomères (α (55 à 70%), β (5 à 14%), γ (10 à 18%), δ (6 à 10%), ε (3 à 14%)) dans les pays de l'Est ou du Tiers-Monde. Des mesures globales dans l'air montrent que le rapport entre les deux composés α -HCH et γ -HCH varie énormément selon les régions considérées (tableau 2). Le rapport des concentrations α -HCH/ γ -HCH est parfois utilisé comme indicateur pour estimer l'origine et le voyage des masses d'air lors du transport à longues distances des polluants. Ce rapport est largement inférieur à 1 pour les régions utilisant le lindane pur (Europe), il est compris entre 3 et 7 pour les régions où le lindane technique est utilisé. Dans l'hémisphère Nord, loin des sources, le rapport est supérieur à 7. L'augmentation de ce rapport dans les zones isolées n'est pas encore bien définie. Elle peut être dû, d'après Iwata et al (Iwata, 1993) à des processus différents d'échanges gazeux entre l'air et la mer. Avec une constante d'Henry plus élevée que celle du γ -HCH, le α -HCH a tendance à être plus abondant en atmosphère océanique que son isomère. Oehme *et coll.* (Oehme, 1984) expliquent le phénomène par une isomérisation du composé γ en son isomère α .

3.2.2. Dégradation chimique et photochimique des pesticides

Les réactions de dégradation des pesticides dans l'atmosphère sont une voie d'élimination importante de ces produits. Comme la plupart des composés organiques de l'atmosphère, les pesticides peuvent subir soit des réactions d'oxydation avec les radicaux OH, l'ozone ou les oxydes d'azote, soit des réactions de photolyse. Les mécanismes de dégradation des pesticides en phase gazeuse ou particulaire, sont encore mal connus. De nombreuses données manquent sur les mesures, en laboratoire, des constantes de vitesse de réaction ou sur l'identification des produits de réaction. Seules quelques études se sont portées sur la mesure dans l'atmosphère des produits de dégradation (Glotfelty, 1990 ; Schomburg, 1991, Jager, 1996).

Les mécanismes de dégradation des triazines sont les plus connus. Les composés de cette famille chimique subissent une réaction d'oxydation initiée par les radicaux OH. Cette réaction conduit à la formation de composés desalkylés. La réaction de photolyse directe conduisant à la substitution de l'atome de chlore par le groupement OH est négligeable dans les conditions de l'atmosphère (température, pression, intensité de la lumière, spectre de la lumière). Pour ces herbicides et en particulier pour l'atrazine, les mécanismes de dégradation proposés en laboratoire ont été confirmés par des mesures de ces produits de dégradation dans l'air ambiant (Jager, 1996 ; Bourbon, 1997 ; Scharf, 1992 ; Kreuger, 1994).

Pour les autres familles chimiques de pesticides, la réaction avec les radicaux OH est le plus souvent la voie majeure de disparition des composés et détermine ainsi la durée de vie du pesticide dans l'atmosphère. Le tableau 3 regroupe quelques constantes de vitesse de réaction de pesticides avec les radicaux OH ainsi que leur durée de vie. Seuls les composés organochlorés présentent une très grande stabilité. Pour les autres, des durées de vie de l'ordre de quelques jours ont été établies. Pour ces composés, autres que les triazines, aucune mesure de produits de dégradation n'a été réalisée.

3.2.3. Déposition sèche ou humide

3.2.3.1. *Déposition humide*

La déposition des pesticides par voie humide est essentiellement régie par la constante d'Henry (répartition air/eau). Les pesticides sont à l'état de traces dans l'atmosphère, leur collecte est donc relativement difficile. Leurs constantes d'Henry sont, pour la plupart, relativement faibles ce qui favorise leur passage en phase liquide. Ils se retrouvent alors concentrés dans les gouttelettes de nuages ou de brouillard. Une deuxième voie de déposition des pesticides, par voie humide correspond au "lessivage" des composés présents dans l'atmosphère.

Les brouillards constituent un phénomène particulièrement intéressant puisque, de part leur processus de formation, ils ont la propriété de concentrer les polluants et de refléter la pollution d'origine locale. Ils ont, de plus, un effet sur la santé. L'inhalation d'aérosols chargés en acides ou concentrés en pesticides peut avoir des effets sur le système broncho-pulmonaire. Ils sont d'autre part nocifs pour les végétaux en effet les gouttelettes de brouillard chargées en pesticides en se déposant sur les feuilles ou les aiguilles laissent lors de leur évaporation de fortes concentrations en pesticides directement assimilables par les feuilles.

3.2.3.2. *Déposition sèche*

Un certain nombre de pesticides ont une pression de vapeur saturante comprise entre 10^{-6} et 10^{-1} Pa et sont classés comme composés organiques semi-volatils. Ils se répartissent dans l'atmosphère sous forme gazeuse ou particulaire. Cette distribution est variable et dépend essentiellement de la pression de vapeur des composés, de la température et de la surface disponible pour l'adsorption. Les supports d'adsorption sont des particules d'origine terrigène telles que le kaolin ou d'origine carbonée telles que les suies. Elles sont principalement de taille submicronique, directement admissibles par les voies respiratoires.

La déposition sous forme particulaire est souvent négligeable dans le cas des pesticides. Glotfelty *et al* (Glotfelty, 1990) ont montré que la déposition sèche de l'alachlor, du métolachlor, de l'atrazine et de la simazine est négligeable par rapport à la déposition humide.

4. RETOMBÉES ATMOSPHERIQUES

4.1. MESURES DANS L'EAU DE PLUIE

Un grand nombre d'études ont déterminé la présence des pesticides dans l'atmosphère par l'intermédiaire d'échantillons d'eau de pluie ; aux Etats Unis (Goolsby, 1997) ou en Europe (Trevisan, 1993 ; Buser, 1990 ; Lode, 1994 ; Kreuger, 1994 ; Millet, 1994 ; Kirknel, 1994) et plus particulièrement en Allemagne (Scharf, 1992 ; Siebers, 1994 ; Jaeschke, 1994). Les conditions d'échantillonnage utilisées ainsi que les concentrations déterminées par ces équipes figurent dans les tableaux 4 et 5.

Les concentrations moyennes observées varient de quelques ng/l à environ 70 ng/l. Cependant, pour l'ensemble des études, des pics de concentration supérieure à 100 ng/l (limite européenne pour les eaux destinées à la consommation humaine pour un pesticide individuel) ont été identifiés, particulièrement au moment de l'épandage des composés étudiés. Chacun de ces auteurs a souligné une variation saisonnière très marquée des concentrations. Les composés apparaissent dans l'atmosphère au moment de leur épandage et disparaissent très peu de temps après.

Tableau 2: Concentration en lindane (pg/m³) et rapport des concentrations des deux isomères α et γ -HCH dans l'air pour différents sites

| Site | Date | Echelle de concentration | Moyenne | Nbre Ech. | α / γ -HCH | Référence |
|--|---------|--------------------------|---------|-----------|------------------------|------------------|
| Sites sans émission locale de HCH | | | | | | |
| Spitzbergen, Arctique | 1980 | 25-50 | 43 | 4 | 21 | Oehme, 1984 |
| North Atlantic | 1984 | 12-85 | 35 | 17 | 3-10 | Church, 1991 |
| Spitzbergen, Arctique | 1984 | 12-100 | 38 | 24 | 10 | Oehme, 1991 |
| Canadian, Arctique | 1988 | 10-34 | 23 | 10 | 5,2-9,8 | Patton, 1991 |
| Ross Island, Antarctique | 1988-90 | 1-118 | 26 | 29 | / | Larson, 1992 |
| Sud Nouvelle Zélande | 1990 | 1-17 | 4 | 9 | 0,3-2 | Bidleman, 1993 |
| Ny Alesund | 1992 | 68-338 | 144 | 20 | 4 | Oehme, 1995 |
| Sites proches de sources de lindane | | | | | | |
| Columbia, SC | 1980 | 750-1540 | 1100 | 2 | / | Billings, 1983 |
| Denver, CO | 1980 | 210-430 | 300 | 3 | / | Billings, 1983 |
| Kiel, Germany | 1986-87 | 20-2000 | 317 | / | 0,5 | Reinhardt, 1988 |
| Hamburg, Allemagne | 1986-87 | / | 1100 | 275 | 0,3 | Bruckmann, 1988 |
| Paris, France | 1986-87 | 100-3400 | 1400 | 16 | 0,15-0,3 | Chevreuil, 1989 |
| Peine, Allemagne | 1993 | 260-1100 | 670 | 7 | 0,11-0,3 | Hüskes, 1994 |
| Nord de l'Australie | 1987 | 320-1600 | 406 | 7 | 0,01-0,03 | Wittlinger, 1990 |
| Australie | 1990 | 140-350 | 263 | 4 | 0,21-1,5 | Iwata, 1994 |
| Sites proches de sources de HCH technique | | | | | | |
| Delhi, Inde | 1980-82 | 1000-5,6.10 ⁶ | 96000 | 117 | 3 | Kaushik, 1987 |
| Porto Novo, Inde | 1987-89 | 495-19500 | 2415 | 44 | 4,7 | Iwata, 1994 |
| Inde | 1989 | 27-4,0.10 ⁶ | 673000 | 7 | 0,8-18 | Iwata, 1993 |

Tableau 3 : Durées de vie des pesticides dans l'atmosphère

| Pesticide | k_{OH} ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) | Référence | ϕ | Référence | Durée de vie |
|----------------------------------|--|-----------------|---------------------------|------------|--------------|
| Organochlorés | | | | | |
| Lindane | $6 \cdot 10^{-13}^{**}$ | Behnke, 1989 | $(7 \pm 2) \cdot 10^{-5}$ | | 19-38j. |
| Chlorothalonil | $0,062 \cdot 10^{-13}$ | Hüskes, 1990 | | | 46-89j. |
| Thiocarbamates | | | | | |
| MDTC | $(1,33 \pm 0,34) \cdot 10^{-11}$ | Kwok, 1992 | / | / | <10-16 j. |
| EPTC | $(3,10 \pm 0,55) \cdot 10^{-11}$ | Kwok, 1992 | / | / | <10-16 j. |
| Organophosphorés | | | | | |
| Malathion | $6,4 \cdot 10^{-11}^*$ | Winer, 1990 | / | / | <10-16 j. |
| Parathion | $9,2 \cdot 10^{-11}^*$ | Winer, 1990 | / | / | <10-16 j. |
| Triazines | | | | | |
| Atrazine | $14 \cdot 10^{-12}$ | Klöpfer, 1990 | 0.061 | Palm, 1996 | <10-16 j. |
| Terbuthylazine | $11 \cdot 10^{-12}$ | Palm, ss presse | 0.060 | Palm, 1996 | <10-16 j. |
| Urées substituées | | / | | | |
| Isoproturon | $>1 \cdot 10^{-12}$ | | / | / | <10-16 j. |
| Amides | | / | | | |
| Alachlor | $>1 \cdot 10^{-12}$ | | / | / | <10-16 j. |
| Acides phénoxyalcanoïques | | / | | | |
| 2,4-D | $>1 \cdot 10^{-12}$ | | / | / | <10-16 j. |

* Valeurs calculées ; ** sur aérosol

Comme nous l'avons vu précédemment, certains pesticides (alachlor, atrazine, terbuthylazine), à l'exception des organochlorés, ont une durée de vie dans l'atmosphère de quelques jours et sont donc susceptibles d'être transportés sur des distances de plus de 100 km. Ainsi les études de Jaeschke et al, 1994, ont montré qu'il n'y avait pas de différence significative entre les concentrations en sites urbains ou ruraux. Les villes sont souvent entourées de zones de cultures et ont des superficies trop faibles pour représenter des sites "isolés" des sources de pesticides. Il faut d'autre part

souligné qu'il existe une utilisation urbaine des pesticides. Des distances de transport supérieures à 100 km pour l'atrazine et l'alachlor ont été mises en évidence par Jager *et al*, 1997. Ces herbicides ont été identifiés dans les échantillons d'eau de pluie alors qu'ils n'étaient plus autorisés dans le pays au moment de la campagne de mesures. En Allemagne, l'atrazine est interdite depuis 1991, les mesures réalisées entre 1990 et 1996 ne montrent pas une diminution importante des concentrations de cet herbicide dû à des contaminations provenant des pays voisins. Par contre, les concentrations moyennes en terbuthylazine, utilisée comme molécule de remplacement, sont passées de quelques ng/l à environ 60 ng/l (Dörfler, 1997).

On notera, enfin, que seules quelques études se sont portées sur la mesure des produits de dégradation et ce uniquement pour les triazines (Kreuger, 1994 ; Scharf, 1992 ; Jager, 1996). Les concentrations mesurées sont parfois supérieures à celles du composé parent.

Seuls les pesticides organochlorés sont observés de manière continue dans l'atmosphère et peuvent avoir des très longues distances de transport (tableau 5). Les insecticides de 1^{ère} classe, endrine, dieldrine, DDT ont été observés en Italie, Allemagne ou Danemark, malgré leur interdiction. Le lindane et le chlorothalonil sont des composés très volatils et stables dans l'atmosphère, leurs concentrations dans les échantillons d'eau de pluie peuvent parfois être supérieure à 100 ng/l.

4.2. MESURES EN PHASE SOLUBLE DANS LES BROUILLARDS

Très peu d'équipes ont réalisé des mesures dans les brouillards (Glottelty, 1987, Millet 1994). Ces études mettent en évidence des comportements identiques à ceux présentés précédemment aussi bien pour les pesticides organochlorés que pour les autres. Il faut cependant souligner que les concentrations observées sont largement supérieures, d'un facteur 10 ou 100 à celles des échantillons d'eau de pluie (tableau 6).

4.3. MESURES EN PHASE GAZEUSE ET PARTICULAIRE

Les données sur les mesures des pesticides dans la phase gazeuse ou particulaire sont beaucoup moins importantes que celles dans la phase aqueuse. Très peu d'études permettent d'établir la répartition gaz/particules. Comme nous le verrons dans la partie suivante, l'échantillonnage séparé des gaz et des particules, sans interférence de part et d'autre est très difficile à réaliser. Les conditions d'échantillonnage ainsi que les concentrations déterminées par ces différentes études figurent dans les tableaux 7 et 8. Pour les pesticides étudiés, la phase gazeuse est la plus importante.

Tableau 4: Mesures des pesticides (triazines, amides, urées substituées) dans l'eau de pluie (ng/l)

| SITE | DATE | DESCRIPTION DU SITE | TYPE DE COLLECTEUR | ECHELLE DE CONCENTRATION | MOYENNE | NBRE ECH. | REFERENCE |
|-------------------------|---------------------|-----------------------|--------------------|--------------------------|---------|-----------|----------------|
| TRIAZINES | | | | | | | |
| Atrazine | | | | | | | |
| Vallombrosa, Italie | Mai-Octobre 1988 | | | 150-1990 | / | 17 | Trevisan, 1993 |
| Suisse | 1988-89 | | Bulk | 2,42-600 | 57 | 11 | Buser, 1990 |
| Schauinsland, Allemagne | Juin 1990-Août 1991 | | | 17-135 | 76 | 41 | Scharf, 1992 |
| Deuselbach, Allemagne | Juin 1990-Août 1991 | | | 11-134 | 36 | 22 | Scharf, 1992 |
| Bensheim, Allemagne | Juin 1990-Août 1991 | | | 5-39 | 25 | 10 | Scharf, 1992 |
| Braunschweig, Allemagne | Mars 1990-Mars 1992 | | Bulk | l.d.-113 | 44 | 35-41 | Siebers, 1994 |
| Rotenkamp, Allemagne | Mars 1990-Mars 1992 | prairies, forêts | Bulk | l.d.-240 | 80 | 35-41 | Siebers, 1994 |
| Neuenkirchen, Allemagne | Mars 1990-Mars 1992 | agriculture intensive | Bulk | l.d.-430 | 105 | 35-41 | Siebers, 1994 |
| Etats-Unis | Mars 1990-Sept 1991 | | | 200-400 | / | / | Golsby, 1997 |
| Lista, Norvège | 1992 | | Bulk | n.d. | n.d. | / | Lode, 1994 |
| As, Norvège | 1992 | | Bulk | n.d. | n.d. | / | Lode, 1994 |
| Feldberg, Allemagne | Mars 1990-Mars 1993 | urbain | Wet only | / | 10,7 | / | Jaeschke, 1994 |
| Neustadt, Allemagne | Mars 1990-Mars 1993 | rural | Wet only | / | 17,4 | / | Jaeschke, 1994 |
| Feldberg, Allemagne | Mars 1990-Mars 1993 | urbain | Bulk | / | 13,0 | / | Jaeschke, 1994 |
| Neustadt, Allemagne | Mars 1990-Mars 1993 | rural | Bulk | / | 22,8 | / | Jaeschke, 1994 |
| Ekeröd, Danemark | 1990-92 | | | l.d.-160 | 16 | 54 | Kreuger, 1994 |
| Lurbo, Danemark | 1990-92 | | | l.d.-60 | 10 | 42 | Kreuger, 1994 |
| Colmar, France | 1991-92 | rural | | <l.d.-5100 | 220 | 31 | Millet, 1994 |

| | | | | | | | |
|--|------------------------|---------------------------------|-----------------|---------------------|-------------------|----------------|-------------------------------------|
| Ulborg, Danemark <i>Hannovre, Allemagne</i> | 1993-94 <i>1996</i> | éloigné source <i>urbain</i> | <i>Wet only</i> | n.d. <i>3-90</i> | n.d. <i>21</i> | / <i>37</i> | Kirknel, 1994 <i>Jager, 1997</i> |
|--|------------------------|---------------------------------|-----------------|---------------------|-------------------|----------------|-------------------------------------|

Tableau 4 (suite) : Mesures des pesticides (triazines, amides, urées substituées) dans l'eau de pluie (ng/l)

| SITE | DATE | DESCRIPTION DU SITE | TYPE DE COLLECTEUR | ECHELLE DE | MOYENNE | NBRE ECH. | REFERENCE |
|-----------------------------|---------------------|---------------------|--------------------|---------------|-----------|-----------|--------------------|
| | | | | CONCENTRATION | | | |
| Deséthylatrazine | | | | | | | |
| Ekeröd, Danemark | 1990-92 | | | l.d.-70 | 9,5 | 54 | Kreuger, 1994 |
| Lurbo, Danemark | 1990-92 | | | l.d.-17 | 4,0 | 42 | Kreuger, 1994 |
| Schauinsland, Allemagne | Juin 1990-Août 1991 | | | 40-882 | 258 | 41 | Scharf, 1992 |
| Deuselbach, Allemagne | Juin 1990-Août 1991 | | | 28-244 | 111 | 22 | Scharf, 1992 |
| Bensheim, Allemagne | Juin 1990-Août 1991 | | | 113 | / | 10 | Scharf, 1992 |
| <i>Hannovre, Allemagne</i> | <i>1996</i> | <i>urbain</i> | <i>Wet only</i> | <i>6-62</i> | <i>24</i> | <i>37</i> | <i>Jager, 1997</i> |
| Desisopropylatrazine | | | | | | | |
| Ekeröd, Danemark | 1990-92 | | | n.d. | n.d. | 54 | Kreuger, 1994 |
| Lurbo, Danemark | 1990-92 | | | n.d. | n.d. | 42 | Kreuger, 1994 |
| Schauinsland, Allemagne | Juin 1990-Août 1991 | | | 28-174 | 100 | 41 | Scharf, 1992 |
| Deuselbach, Allemagne | Juin 1990-Août 1991 | | | 34-232 | 103 | 22 | Scharf, 1992 |
| Bensheim, Allemagne | Juin 1990-Août 1991 | | | 68-133 | 111 | 10 | Scharf, 1992 |
| <i>Hannovre, Allemagne</i> | <i>1996</i> | <i>urbain</i> | <i>Wet only</i> | <i>14-107</i> | <i>62</i> | <i>37</i> | <i>Jager, 1997</i> |
| Cyanazine | | | | | | | |
| Ekeröd, Danemark | 1990-92 | | | l.d.-23 | 10 | 54 | Kreuger, 1994 |
| Lurbo, Danemark | 1990-92 | | | <l.d.-4 | / | 42 | Kreuger, 1994 |
| Simazine | | | | | | | |
| Suisse | 1988-89 | | Bulk | 1,1-121 | 23 | 11 | Buser, 1990 |
| Ekeröd, Danemark | 1990-92 | | | l.d.-140 | 14,5 | 54 | Kreuger, 1994 |
| Lurbo, Danemark | 1990-92 | | | l.d.-40 | 25,0 | 42 | Kreuger, 1994 |

| | | | | | | | |
|------------------------|---------------------|--------|----------|-------|----|----|--------------|
| Schauinsland,Allemagne | Juin 1990-Août 1991 | | | 10-94 | 32 | 41 | Scharf, 1992 |
| Deuselbach,Allemagne | Juin 1990-Août 1991 | | | 12-44 | 28 | 22 | Scharf, 1992 |
| Bensheim,Allemagne | Juin 1990-Août 1991 | | | 5-63 | 25 | 10 | Scharf, 1992 |
| Hanovre, Allemagne | 1992 | urbain | Wet Only | 3140 | 40 | 40 | Hüskes, 1997 |

Tableau 4 (suite) : Mesures des pesticides (triazines, amides, urées substituées) dans l'eau de pluie (ng/l)

| SITE | DATE | DESCRIPTION DU SITE | TYPE DE COLLECTEUR | ECHELLE DE CONCENTRATION | MOYENNE | NBRE ECH. | REFERENCE |
|-------------------------------|---------------------|-----------------------|--------------------|--------------------------|-----------|-----------|--------------------|
| Deséthylterbuthylazine | | | | | | | |
| <i>Hannovre, Allemagne</i> | <i>1996</i> | <i>urbain</i> | <i>Wet only</i> | <i>3-455</i> | <i>70</i> | <i>37</i> | <i>Jager, 1997</i> |
| Terbuthylazine | | | | | | | |
| Suisse | 1988-89 | | Bulk | 0,4-198 | 25 | 11 | Buser, 1990 |
| Ekeröd, Danemark | 1990-92 | | | l.d.-50 | 19,0 | 54 | Kreuger, 1994 |
| Lurbo, Danemark | 1990-92 | | | l.d.-30 | 7,5 | 42 | Kreuger, 1994 |
| Schauinsland, Allemagne | Juin 1990-Août 1991 | | | 8-34 | 24 | 41 | Scharf, 1992 |
| Deuselbach, Allemagne | Juin 1990-Août 1991 | | | 34 | / | 22 | Scharf, 1992 |
| Bensheim, Allemagne | Juin 1990-Août 1991 | | | n.d. | / | 10 | Scharf, 1992 |
| Braunschweig, Allemagne | Mars 1990-Mars 1992 | | Bulk | l.d.-22 | 16 | 19-21 | Siebers, 1994 |
| Rotenkamp, Allemagne | Mars 1990-Mars 1992 | prairies, forêts | Bulk | l.d.-20 | 16 | 19-21 | Siebers, 1994 |
| Neuenkirchen, Allemagne | Mars 1990-Mars 1992 | agriculture intensive | Bulk | l.d.-26 | 19 | 19-21 | Siebers, 1994 |
| Hanovre, Allemagne | 1992 | urbain | Wet Only | 3520 | | 40 | Hüskes, 1997 |
| <i>Hannovre, Allemagne</i> | <i>1996</i> | <i>urbain</i> | <i>Wet only</i> | <i>3-270</i> | <i>63</i> | <i>37</i> | <i>Jager, 1997</i> |
| AMIDES | | | | | | | |
| Alachlore | | | | | | | |
| Vallombrosa, Italie | Mai-Octobre 1988 | | | 110-810 | / | 27 | Trevisan, 1993 |
| Etats-Unis | Mars 1990-Sept 1991 | | | 200-400 | / | / | Golsby, 1997 |
| <i>Hannovre, Allemagne</i> | <i>1996</i> | <i>urbain</i> | <i>Wet only</i> | <i>2-30</i> | <i>13</i> | <i>37</i> | <i>Jager, 1997</i> |
| Métolachlor | | | | | | | |
| Schauinsland, Allemagne | Juin 1990-Août 1991 | | | 91-330 | 215 | 41 | Scharf, 1992 |

| | | | | | | | |
|----------------------|---------------------|--------|----------|---------|-----|----|--------------|
| Deuselbach,Allemagne | Juin 1990-Août 1991 | | | 128-311 | 204 | 22 | Scharf, 1992 |
| Bensheim,Allemagne | Juin 1990-Août 1991 | | | 212 | / | 10 | Scharf, 1992 |
| Hanovre, Allemagne | 1992 | urbain | Wet only | 3510 | 100 | 40 | Hüskes, 1997 |
| Hanovre, Allemagne | 1996 | urbain | Wet only | 2-190 | 19 | 37 | Jager, 1997 |

Tableau 4 (suite) : Mesures des pesticides (triazines, amides, urées substituées) dans l'eau de pluie (ng/l)

| SITE | DATE | DESCRIPTION DU SITE | TYPE DE COLLECTEUR | ECHELLE DE CONCENTRATION | MOYENNE | NBRE ECH. | REFERENCE |
|----------------------------------|---------------------|-----------------------|--------------------|--------------------------|---------|-----------|----------------|
| Métazachlor | | | | | | | |
| Schauinsland, Allemagne | Juin 1990-Août 1991 | | | 32-134 | 83 | 41 | Scharf, 1992 |
| Deuselbach, Allemagne | Juin 1990-Août 1991 | | | 16-35 | 29 | 22 | Scharf, 1992 |
| Bensheim, Allemagne | Juin 1990-Août 1991 | | | 29 | / | 10 | Scharf, 1992 |
| UREES SUBSTITUEES | | | | | | | |
| Isoproturon | | | | | | | |
| Braunschweig, Allemagne | Mars 1990-Mars 1992 | | Bulk | l.d.-168 | 35 | 35-41 | Siebers, 1994 |
| Rotenkamp, Allemagne | Mars 1990-Mars 1992 | prairies, forêts | Bulk | l.d.-376 | 84 | 35-41 | Siebers, 1994 |
| Neuenkirchen, Allemagne | Mars 1990-Mars 1992 | agriculture intensive | Bulk | l.d.-230 | 56 | 35-41 | Siebers, 1994 |
| Feldberg, Allemagne | Mars 1991-Mars 1992 | urbain | Wet only | / | 16,3 | / | Jaeschke, 1994 |
| Neustadt, Allemagne | Mars 1991-Mars 1992 | rural | wet only | / | 8,5 | / | Jaeschke, 1994 |
| Feldberg, Allemagne | Mars 1991-Mars 1992 | urbain | Dép. Tot | / | 36,6 | / | Jaeschke, 1994 |
| Neustadt, Allemagne | Mars 1991-Mars 1992 | rural | Dép. Tot. | / | 35,6 | / | Jaeschke, 1994 |
| Colmar, France | 1991-1992 | | | <l.d.-5830 | 670 | 31 | Millet, 1994 |
| ACIDES PHENOXYALCANOÏQUES | | | | | | | |
| 2,4-D | | | | | | | |
| Vallombrosa, Italie | Mai-Octobre 1988 | | | n.d. | n.d. | 17 | Trevisan, 1993 |
| Ekeröd, Danemark | 1990-92 | | | l.d.-48 | 1,2 | 79 | Kreuger, 1994 |
| Lurbo, Danemark | 1990-92 | | | <l.d.-70 | 1,0 | 56 | Kreuger, 1994 |

Tableau 4 (suite) : Mesures des pesticides (triazines, amides, urées substituées) dans l'eau de pluie (ng/l)

| SITE | DATE | DESCRIPTION DU SITE | TYPE DE COLLECTEUR | ECHELLE DE CONCENTRATION | MOYENNE | NBRE ECH. | REFERENCE |
|-----------------------|-------------------|---------------------|--------------------|--------------------------|------------|-----------|-------------------|
| MCPA | | | | | | | |
| Vallombrosa, Italie | Mai-Octobre 1988 | | | 96-3190 | / | 17 | Trevisan, 1993 |
| <i>Lista, Norvège</i> | <i>1992</i> | | <i>Bulk</i> | <i>48</i> | <i>/</i> | <i>1</i> | <i>Lode, 1994</i> |
| <i>As, Norvège</i> | <i>1992</i> | | <i>Bulk</i> | <i>19-320</i> | <i>102</i> | <i>5</i> | <i>Lode, 1994</i> |
| Ekeröd, Danemark | 1990-92 | | | l.d.-170 | 3,1 | 79 | Kreuger, 1994 |
| Lurbo, Danemark | 1990-92 | | | l.d.-240 | 17,5 | 56 | Kreuger, 1994 |
| Ulborg, Danemark | Avril-Juin 1993 | éloigné source | | 355-402 | 377 | 2 | Kirknel, 1994 |
| Ulborg, Danemark | Juin-Juillet 1993 | éloigné source | | n.d. | n.d. | / | Kirknel, 1994 |
| Mecoprop (MCP) | | | | | | | |
| Ekeröd, Danemark | 1990-92 | | | l.d.-46 | 1,0 | 79 | Kreuger, 1994 |
| Lurbo, Danemark | 1990-92 | | | l.d.-32 | 9,7 | 56 | Kreuger, 1994 |
| Ulborg, Danemark | Avril 93-Juin 94 | | | n.d. | n.d. | / | Kirknel, 1994 |
| Gadevang, Danemark | Avril 93-Juin 94 | | | n.d. | n.d. | / | Kirknel, 1994 |
| Dichlorprop | | | | | | | |
| Vallombrosa, Italie | Mai-Octobre 1988 | | | 1810 | / | 17 | Trevisan, 1993 |
| Ekeröd, Danemark | 1990-92 | | | l.d.-92 | 0,9 | 79 | Kreuger, 1994 |
| Lurbo, Danemark | 1990-92 | | | l.d.-140 | 7,8 | 56 | Kreuger, 1994 |
| Lista, Norvège | 1992 | | Bulk | 40 | | 1 | Lode, 1994 |
| As, Norvège | 1992 | | Bulk | 14 250 | 73 | 6 | Lode, 1994 |
| Ulborg, Danemark | Avril 93-Juin 94 | | | 382 397 | 389 | | Kirknel, 1994 |
| Gadevang, Danemark | Avril 93-Juin 94 | | | n.d. | n.d. | / | Kirknel, 1994 |

CARBAMATES**Carbaryl**

| | | | | | | | |
|---------------------|------------------|--|--|--------|---|----|----------------|
| Vallombrosa, Italie | Mai-Octobre 1988 | | | 60-110 | / | 17 | Trevisan, 1993 |
|---------------------|------------------|--|--|--------|---|----|----------------|

Tableau 4 (suite) : Mesures des pesticides (triazines, amides, urées substituées) dans l'eau de pluie (ng/l)

| SITE | DATE | DESCRIPTION DU SITE | TYPE DE COLLECTEUR | ECHELLE DE CONCENTRATION | MOYENNE | NBRE ECH. | REFERENCE |
|--------------------------|---------------------|---------------------|--------------------|--------------------------|---------|-----------|-----------------|
| ORGANO PHOSPHORES | | | | | | | |
| Parathion éthyl | | | | | | | |
| Feldberg, Allemagne | Mars 1991-Mars 1992 | urbain | wet only | / | 1,8 | / | Jaeschke, 1994 |
| Neustadt, Allemagne | Mars 1991-Mars 1992 | rural | wet only | / | 21,5 | / | Jaeschke, 1994 |
| Feldberg, Allemagne | Mars 1991-Mars 1992 | urbain | Dép. Tot | / | 2,5 | / | Jaeschke, 1994 |
| Neustadt, Allemagne | Mars 1991-Mars 1992 | rural | Dép. Tot. | / | 17,4 | / | Jaeschke, 1994 |
| DIVERS | | | | | | | |
| Trifluralin | | | | | | | |
| Vallombrosa, Italie | Mai-Octobre 1988 | | | 50-3440 | / | 27 | Trevisan, 1993 |
| Ekeröd, Danemark | 1990-92 | | | n.d. | n.d. | 53 | Kreuger, 1994 |
| Lurbo, Danemark | 1990-92 | | | n.d. | n.d. | 41 | Kreuger, 1994 |
| Kitakyushu, Japon | 14-21 Mars 1992 | urbain | | n.d. | n.d. | / | Haraguchi, 1995 |

Wet only : Collecteur de pluie uniquement

Bulk : Collecteur pour déposition sèche et humide

Matière active interdite au niveau national

Tableau 5: Mesures des pesticides organochlorés dans l'eau de pluie (ng/l)

| SITE | DATE | ECHELLE DE CONCENTRATION | DESCRIPTION DU SITE | TYPE DE COLLECTEUR | MOYENNE | NBRE ECH. | REFERENCE |
|-------------------------|-----------|--------------------------|---------------------|--------------------|---------|-----------|---------------|
| pp' DDT | | | | | | | |
| Colmar, France | 1991-1992 | <l.d.-6020 | | | 520 | 31 | Millet, 1994 |
| Schauinsland, Allemagne | 1990-1991 | 3-87 | | | 40 | 41 | Scharf, 1992 |
| Deuselbach, Allemagne | 1990-1991 | 49-72 | | | 60 | 22 | Scharf, 1992 |
| Bensheim, Allemagne | 1990-1991 | 17 | | | / | 10 | Scharf, 1992 |
| Brugherio, Italie | 1985 | / | | | 7,6 | / | Galassi, 1993 |
| Brugherio, Italie | 1988 | / | | | 0,4 | / | Galassi, 1993 |
| Longone, Italie | 1985 | / | | | 46,6 | / | Galassi, 1993 |
| Pallanza, Italie | 1988 | / | | | <0,05 | / | Galassi, 1993 |
| pp' DDD | | | | | | | |
| Brugherio, Italie | 1985 | / | | | 0,03 | / | Galassi, 1993 |
| Brugherio, Italie | 1988 | / | | | 0,1 | / | Galassi, 1993 |
| Longone, Italie | 1985 | / | | | 1,1 | / | Galassi, 1993 |
| Pallanza, Italie | 1988 | / | | | <0,05 | / | Galassi, 1993 |
| Colmar, France | 1991-1992 | <l.d.-3670 | | | 320 | 31 | Millet, 1994 |
| Schauinsland, Allemagne | 1990-1991 | 9-102 | | | 40 | 41 | Scharf, 1992 |
| Deuselbach, Allemagne | 1990-1991 | 9-66 | | | 22 | 22 | Scharf, 1992 |
| Bensheim, Allemagne | 1990-1991 | 9-84 | | | 44 | 10 | Scharf, 1992 |
| pp' DDE | | | | | | | |

| | | | | | | | |
|-------------------|------|---|--|--|------|---|---------------|
| Brugherio, Italie | 1985 | / | | | 7,3 | / | Galassi, 1993 |
| Brugherio, Italie | 1988 | / | | | 0,1 | / | Galassi, 1993 |
| Longone, Italie | 1985 | / | | | 17,5 | / | Galassi, 1993 |
| Pallanza, Italie | 1988 | / | | | <0,1 | / | Galassi, 1993 |

Tableau 5(suite) : Mesures des pesticides organochlorés dans

l'eau de pluie (ng/l)

| SITE | DATE | ECHELLE DE CONCENTRATION | DESCRIPTION DU SITE | TYPE DE COLLECTEUR | MOYENNE | NOMBRE ECH. | REFERENCE |
|--|------------------|--------------------------|---------------------|--------------------|--------------|-------------|---------------------|
| Colmar, France | 1991-1992 | <l.d.-3410 | | | 370 | 31 | Millet, 1994 |
| Schauinsland, Allemagne | 1990-1991 | 7-95 | | | 32 | 41 | Scharf, 1992 |
| Deuselbach, Allemagne | 1990-1991 | 18-96 | | | 49 | 22 | Scharf, 1992 |
| Bensheim, Allemagne | 1990-1991 | 18 | | | / | 10 | Scharf, 1992 |
| Dieldrine | | | | | | | |
| <i>Bermuda, Island</i> | <i>1983-1984</i> | <i>0,008-0,913</i> | | | <i>0,158</i> | <i>36</i> | <i>Knap, 1988</i> |
| <i>Colmar, France</i> | <i>1991-1992</i> | <i><l.d.-3410</i> | | | <i>50</i> | <i>31</i> | <i>Millet, 1994</i> |
| Chlordane | | | | | | | |
| <i>Bermuda, Island</i> | <i>1983-1984</i> | <i>0,002-0,486</i> | | | <i>0,077</i> | <i>36</i> | <i>Knap, 1988</i> |
| Lindane (γ-HCH) | | | | | | | |
| Nurnberg, Allemagne | | | | | | | Thomas, 1986 |
| Ekeröd, Danemark | 1990-92 | l.d.-73 | | | 13 | 27 | Kreuger, 1994 |
| Lurbo, Danemark | 1990-92 | l.d.-29 | | | 7,2 | 21 | Kreuger, 1994 |
| Schauinsland, Allemagne | 1990-1991 | 20-833 | | | 208 | 41 | Scharf, 1992 |
| Deuselbach, Allemagne | 1990-1991 | 23-760 | | | 151 | 22 | Scharf, 1992 |
| Bensheim, Allemagne | 1990-1991 | 58-183 | | | 116 | 10 | Scharf, 1992 |
| Braunschweig, Allemagne | 1990-1992 | l.d.-400 | | Bulk | 117 | 35-41 | Siebers, 1994 |
| Rotenkamp, Allemagne | 1990-1992 | l.d.-310 | | Bulk | 130 | 35-41 | Siebers, 1994 1 |
| Neuenkirchen, Allemagne | 1990-1992 | l.d.-710 | | Bulk | 171 | 35-41 | Siebers, 1994 |

Tableau 5(suite) : Mesures des pesticides organochlorés dans l'eau de pluie (ng/l)

| SITE | DATE | ECHELLE DE CONCENTRATION | DESCRIPTION DU SITE | TYPE DE COLLECTEUR | MOYENNE | NBRE ECH. | REFERENCE |
|--------------------------------|-----------------|--------------------------|---------------------|--------------------|---------|-----------|-----------------|
| α-HCH | | | | | | | |
| Ekeröd, Danemark | 1990-92 | l.d.-4 | | | 2,4 | 27 | Kreuger, 1994 |
| Lurbo, Danemark | 1990-92 | l.d.-7 | | | 3,0 | 21 | Kreuger, 1994 |
| Braunschweig, Allemagne | 1990- 92 | <l.d. | Bulk | | / | 16-21 | Siebers, 1994 |
| Rotenkamp, Allemagne | 1990- 92 | <l.d. | Bulk | | / | 16-21 | Siebers, 1994 |
| Neuenkirchen, Allemagne | 1990-92 | l.d.-12 | Bulk | | 12 | 16-21 | Siebers, 1994 |
| β-HCH | | | | | | | |
| Ekeröd, Danemark | 1990-92 | n.d. | | | n.d. | 27 | Kreuger, 1994 |
| Lurbo, Danemark | 1990-92 | n.d. | | | n.d. | 21 | Kreuger, 1994 |
| δ-HCH | | | | | | | |
| Ekeröd, Danemark | 1990-92 | l.d.-1 | | | 0,7 | 27 | Kreuger, 1994 |
| Lurbo, Danemark | 1990-92 | n.d. | | | n.d. | 21 | Kreuger, 1994 |
| Chlorothalonil | | | | | | | |
| Hanovre, 1992 | 1992 | urbain | Wet only | 3-1100 | 160 | 40 | Hüskes, 1997 |
| Kitakyushu, Japon | 23-24 Juin 1992 | urbain | | 1 | / | 1 | Haraguchi, 1995 |

Wet only : Collecteur de pluie uniquement

Dep. Tot. : Collecteur pour déposition sèche et humide

Matière active interdite au niveau national

Tableau 6: Concentrations en pesticides en phase soluble dans les brouillards

| SITE | DATE | ECHELLE DE CONCENTRATION (NG/L) | MOYENNE (NG/L) | NBRE ECH. | REFERENCE |
|--------------------------|-----------|------------------------------------|----------------|--------------|-------------------------------|
| TRIAZINES | | | | | |
| Atrazine | | | | | |
| Parlier, Californie | 1984-1985 | 270 | / | 1 | Glotfelty <i>et al</i> , 1987 |
| Corcoran, Californie | 1984-1985 | 320 | / | 1 | Glotfelty <i>et al</i> , 1987 |
| Lodi, Californie | 1984-1985 | 700 | / | 1 | Glotfelty <i>et al</i> , 1987 |
| Beltsville, Californie | 1984-1985 | 820 | / | 1 | Glotfelty <i>et al</i> , 1987 |
| Colmar, France | 1991-1993 | 110-73000 | 14190 | 18 | Millet, 1994 |
| Simazine | | | | | |
| Parlier, Californie | 1984-1985 | 390 | / | 1 | Glotfelty <i>et al</i> , 1987 |
| Corcoran, Californie | 1984-1985 | 110 | / | 1 | Glotfelty <i>et al</i> , 1987 |
| Lodi, Californie | 1984-1985 | 1200 | / | 1 | Glotfelty <i>et al</i> , 1987 |
| Beltsville, Californie | 1984-1985 | 45 | / | 1 | Glotfelty <i>et al</i> , 1987 |
| AMIDES | | | | | |
| Alachlore | | | | | |
| Beltsville, Californie | 1984-1985 | 1450 | / | 1 | Glotfelty <i>et al</i> , 1987 |
| Métolachlor | | | | | |
| Beltsville, Californie | 1984-1985 | 1960 | / | 1 | Glotfelty <i>et al</i> , 1987 |
| UREES SUBSTITUEES | | | | | |
| Isoproturon | | | | | |
| Colmar, France | 1991-1993 | <l.d.-31000 | 4160 | 18 | Millet, 1994 |

Tableau 6 (suite): Concentrations en pesticides en phase soluble dans les brouillards

| SITE | DATE | ECHELLE DE CONCENTRATION (NG/L) | MOYENNE (NG/L) | NBRE ECH. | REFERENCE |
|----------------------|---------|------------------------------------|-------------------|--------------|--------------|
| ORGANOCHLORES | | | | | |
| Lindane | | | | | |
| Colmar, France | 1991-93 | 100-27800 | 2350 | 18 | Millet, 1994 |
| p,p'-DDT | | | | | |
| Colmar, France | 1991-93 | <l.d.-4180 | 860 | 18 | Millet, 1994 |
| p,p'-DDD | | | | | |
| Colmar, France | 1991-93 | <l.d.-7560 | 1220 | 18 | Millet, 1994 |
| pp' DDE | | | | | |
| Colmar, France | 1991-93 | <l.d.-31120 | 2830 | 18 | Millet, 1994 |
| Dieldrine | | | | | |
| Colmar, France | 1991-93 | <l.d.-56920 | 3670 | 18 | Millet, 1994 |
| Endrine | | | | | |
| Colmar, France | 1991-93 | <l.d.-56920 | 5070 | 18 | Millet, 1994 |

Tableau 7 : Concentrations en pesticides organochlorés en

phase gazeuse et particulaire (pg/m³ d'air pompé)

| SITE | DATE | ECHELLE DE CONCENTRATION (PHASE GAZEUSE) | MOYENNE (PHASE GAZEUSE) | ECHELLE DE CONCENTRATION (PHASE PARTICULAIRE) | MOYENNE (PHASE PARTICULAIRE) | NBRE ECH. | REFERENCE |
|-----------------------------|------------------|--|-------------------------|---|------------------------------|-----------|---------------------|
| pp' DDT | | | | | | | |
| <i>Colmar, France</i> | <i>1991-1992</i> | <i><l.d.-6440</i> | <i>1120</i> | <i><l.d.-2610</i> | <i>490</i> | <i>18</i> | <i>Millet, 1994</i> |
| pp' DDD | | | | | | | |
| <i>Colmar, France</i> | <i>1991-1992</i> | <i><l.d.-980</i> | <i>140</i> | <i><l.d.-2670</i> | <i>450</i> | <i>18</i> | <i>Millet, 1994</i> |
| pp' DDE | | | | | | | |
| <i>Colmar, France</i> | <i>1991-1992</i> | <i><l.d.-2720</i> | <i>450</i> | <i><l.d.-5160</i> | <i>550</i> | <i>18</i> | <i>Millet, 1994</i> |
| Aldrine | | | | | | | |
| <i>Colmar, France</i> | <i>1991-1992</i> | <i><l.d.-3310</i> | <i>680</i> | <i>40-2380</i> | <i>570</i> | <i>18</i> | <i>Millet, 1994</i> |
| Dieldrine | | | | | | | |
| <i>Colmar, France</i> | <i>1991-1992</i> | <i><l.d.-2870</i> | <i>750</i> | <i><l.d.-2360</i> | <i>730</i> | <i>18</i> | <i>Millet, 1994</i> |
| Lindane (γ-HCH) | | | | | | | |
| Lillestrøm, | | 154-410 | 318 | | | 4 | Oehme, 1982 |
| Bear Island, Arctique, | Eté | 15-42 | 27 | | | 5 | Oehme, 1982 |
| Spitzbergen, Arctique, | Eté | 25-50 | 43 | | | 4 | Oehme, 1982 |
| Colmar, France | 1991-1992 | <l.d.-3880 | 890 | <l.d.-1380 | 310 | 18 | Millet, 1994 |
| Colmar, France (rural) | | 751-1564* | 1034* | / | / | 8 | Sanusi, 1997 |
| Strasbourg, France (urbain) | | 345-3940* | 1533* | / | / | 9 | Sanusi, 1997 |
| Aubure (isolé) | | 52-1630 * | 599* | / | / | 10 | Sanusi, 1997 |

Tableau 7 (suite) : Concentrations en pesticides organochlorés en phase gazeuse et particulaire (pg/m³ d'air pompé)

| SITE | DATE | ECHELLE DE CONCENTRATION (PHASE GAZEUSE) | MOYENNE (PHASE GAZEUSE) | ECHELLE DE CONCENTRATION (PHASE PARTICULAIRE) | MOYENNE (PHASE PARTICULAIRE) | NBRE ECH. | REFERENCE |
|-----------------------------|---------|--|-------------------------|---|------------------------------|-----------|-----------------|
| α-HCH | | | | | | | |
| Lillestrøm, | | 347-1230 | 875 | | | 4 | Oehme, 1982 |
| Bear Island, Arctique, | Eté | 217-516 | 367 | | | 5 | Oehme, 1982 |
| Spitzbergen, Arctique, | Eté | 708-1290 | 922 | | | 4 | Oehme, 1982 |
| Colmar, France (rural) | | 75-415* | 218 | / | / | 8 | Sanusi, 1997 |
| Strasbourg, France (urbain) | | 98-481* | 287 | / | / | 9 | Sanusi, 1997 |
| Aubure (isolé) | | 70-423 * | 170* | / | / | 10 | Sanusi, 1997 |
| Heptachlore | | | | | | | |
| Lillestrøm, | | 4-13 | 9 | | | 4 | Oehme, 1982 |
| Bear Island, Arctique, | Eté | n.d. | n.d. | | | 5 | Oehme, 1982 |
| Spitzbergen, Arctique, | Eté | 2-4 | 3 | | | 4 | Oehme, 1982 |
| Chlorothalonil | | | | | | | |
| Kitakyushu, Japon | 1991-92 | 1100 | / | 1500 | / | 1 | Haraguchi, 1994 |

* gaz + particules

matière interdite au niveau national

Tableau 8 : Concentrations en pesticides en phase gazeuse et particulaire (pg/m³ d'air pompé)

| SITE | DATE | ECHELLE DE CONCENTRATION (PHASE GAZEUSE) | MOYENNE (PHASE GAZEUSE) | ECHELLE DE CONCENTRATION (PHASE PARTICULAIRE) | MOYENNE (PHASE PARTICULAIRE) | NBRE ECH. | REFERENCE |
|-----------------------------|-----------------|--|-------------------------|---|------------------------------|-----------|-------------------------------|
| TRIAZINES | | | | | | | |
| Atrazine | | | | | | | |
| Parlier, CA | 1984-85 | <200 | / | | | 1 | Glotfelty <i>et al</i> , 1987 |
| Corcoran, CA | 1984-85 | <160 | / | | | 1 | Glotfelty <i>et al</i> , 1987 |
| Beltsville, CA | 1984-85 | <3400 | / | | | 1 | Glotfelty <i>et al</i> , 1987 |
| Vallombrosa, Italie | Avril-Juin 1989 | n.d. | n.d. | / | / | 20 | Trevisan, 1993 |
| Colmar, France | 1991-93 | <l.d.-13 300 | 2240 | <l.d. | 520 | 18 | Millet, 1994 |
| Kitakyushu, Japon | 1991-92 | 200-320 | / | / | / | 2 | Haraguchi, 1994 |
| Colmar, France (rural) | | 640-5 970* | 2 125* | / | / | 10 | Sanusi, 1997 |
| Strasbourg, France (urbain) | | 690-51 260* | 20 030* | / | / | 9 | Sanusi, 1997 |
| Aubure (isolé) | | n.d.-1400* | 294* | / | / | 8 | Sanusi, 1997 |
| Simazine | | | | | | | |
| Parlier, CA | 1984-85 | <100 | / | | | 1 | Glotfelty, 1987 |
| Corcoran, CA | 1984-85 | <60 | / | | | 1 | Glotfelty, 1987 |
| Beltsville, CA | 1984-85 | <40 | / | | | 1 | Glotfelty, 1987 |
| Kitakyushu, Japon | 1991-92 | 140-580 | / | / | / | 2 | Haraguchi, 1994 |
| AMIDES | | | | | | | |
| Alachlore | | | | | | | |
| Beltsville, CA | 1984-1985 | <400 | / | | | 1 | Glotfelty, 1987 |
| Vallombrosa, Italie | Avril-Juin 1989 | 1870-2020 | / | / | / | 20 | Trevisan, 1993 |

| Métolachlor | | | | | | | |
|----------------|-----------|------|---|--|--|---|-----------------|
| Beltsville, CA | 1984-1985 | <400 | / | | | 1 | Glotfelty, 1987 |

Tableau 8 (suite): Concentrations en pesticides en phase gazeuse et particulaire (pg/m³ d'air pompé)

| SITE | DATE | ECHELLE DE CONCENTRATION (PHASE GAZEUSE) | MOYENNE (PHASE GAZEUSE) | ECHELLE DE CONCENTRATION (PHASE PARTICULAIRE) | MOYENNE (PHASE PARTICULAIRE) | NBRE ECH. | REFERENCE |
|----------------------------------|---------|--|-------------------------|---|------------------------------|-----------|--------------|
| UREES SUBSTITUEES | | | | | | | |
| Isoproturon | | | | | | | |
| Colmar, France | 1991-93 | <l.d.-9050 | 3630 | <l.d.-7120 | 2410 | 18 | Millet, 1994 |
| Colmar, France (rural) | | nd-3 300* | 861* | / | / | 10 | Sanusi, 1997 |
| Strasbourg, France (urbain) | | 140-800* | 562* | / | / | 9 | Sanusi, 1997 |
| Aubure (isolé) | | n.d.-720* | 215* | / | / | 8 | Sanusi, 1997 |
| Colmar, France (rural) | | nd-12 800* | 3 214* | / | / | 10 | Sanusi, 1997 |
| Strasbourg, France (urbain) | | 870-5 850* | 2 049* | / | / | 9 | Sanusi, 1997 |
| Aubure (isolé) | | n.d.-1 600* | 524* | / | / | 8 | Sanusi, 1997 |
| Carbofuran | | | | | | | |
| Colmar, France (rural) | | nq-8 100* | 2 850* | / | / | 10 | Sanusi, 1997 |
| Strasbourg, France (urbain) | | 1 430-28 970* | 12 590* | / | / | 9 | Sanusi, 1997 |
| Aubure (isolé) | | n.d.-3 100* | 626* | / | / | 8 | Sanusi, 1997 |
| ACIDES PHENOXYALCANOÏQUES | | | | | | | |
| Mecoprop | | | | | | | |

| | | | | | | |
|--------------------------------|----------------|---------|---|---|----|--------------|
| Colmar, France (rural) | 99-3 890* | 1 613* | / | / | 10 | Sanusi, 1997 |
| Strasbourg, France (urbain) | 2 600-185 100* | 32 144* | / | / | 9 | Sanusi, 1997 |
| Aubure (isolé) | n.d.-2470* | 1 189* | / | / | 8 | Sanusi, 1997 |

Tableau 8 (suite): Concentrations en pesticides en phase gazeuse et particulaire (pg/m³ d'air pompé)

| SITE | DATE | ECHELLE DE CONCENTRATION (PHASE GAZEUSE) | MOYENNE (PHASE GAZEUSE) | ECHELLE DE CONCENTRATION (PHASE PARTICULAIRE) | MOYENNE (PHASE PARTICULAIRE) | NBRE ECH. | REFERENCE |
|-----------------------------|-----------------|--|-------------------------|---|------------------------------|-----------|-----------------|
| Phosalone | | | | | | | |
| Colmar, France (rural) | | nd-2 533* | 412* | / | / | 10 | Sanusi, 1997 |
| Strasbourg, France (urbain) | | nd-11 500* | 3 760* | / | / | 9 | Sanusi, 1997 |
| Aubure (isolé) | | n.d.-3 670* | 705* | / | / | 8 | Sanusi, 1997 |
| CARBAMATES | | | | | | | |
| Carbaryl | | | | | | | |
| Colmar, France (rural) | | 140-696* | 348* | / | / | 10 | Sanusi, 1997 |
| Strasbourg, France (urbain) | | nd-1 420* | 577* | / | / | 9 | Sanusi, 1997 |
| Aubure (isolé) | | n.d.-1 800* | 280* | / | / | 8 | Sanusi, 1997 |
| DIVERS | | | | | | | |
| Trifluraline | | | | | | | |
| Kitakyushu, Japon | 1991-92 | 210 | / | / | / | 1 | Haraguchi, 1994 |
| Vallombrosa, Italie | Avril-Juin 1989 | 1330-5600 | / | / | / | 20 | Trevisan, 1993 |
| Colmar, France (rural) | | 465-5 640* | 2 900* | / | / | 10 | Sanusi, 1997 |
| Strasbourg, France (urbain) | | 743-3 800* | 2 118* | / | / | 9 | Sanusi, 1997 |
| Aubure (isolé) | | 400-7 980* | 3 660* | / | / | 8 | Sanusi, 1997 |

* gaz + particules

5. STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE

La stratégie d'échantillonnage est dépendante de l'environnement dans lequel il se réalisera et il est nécessaire de préciser les sites de mesures choisis pour effectuer des mesures de pesticides.

5.1. PRESENTATION DES SITES DU DONON ET DE REVIN

Les mesures des pesticides dans l'atmosphère auront lieu dans le Bassin Rhin-Meuse en deux sites ruraux du réseau de mesures des retombées atmosphériques (MERA). Cette région subit l'influence de ses plus proches voisins, l'Allemagne, la Belgique, le Grand Duché du Luxembourg et la Suisse. Les deux sites de mesures choisis sont le Donon et Revin.

Le site du Donon est une station intégrée au réseau MERA géré par l'Ecole des Mines de Douai depuis 1990 qui fait également partie d'un réseau européen (EMEP). Elle est située en Région Alsace-Lorraine dans le département du Bas Rhin. Ce site est géré localement par le réseau de surveillance de la qualité de l'air (ASPA). La station est située sur la commune de Grandfontaine, à environ 2 km du col du Donon, dans une parcelle forestière de l'Office National des Forêts. Le site est à 750 m d'altitude, dans une zone peuplée d'épicéas et de sapins touchés par le dépérissement. Les plus proches cultures sont situées à une vingtaine de kilomètres du site.

Le site de Revin est également une station du réseau MERA intégrée au réseau EMEP. Il est située en région Champagne Ardennes dans le département des Ardennes. Il est géré localement par le réseau de surveillance de la qualité de l'air (ARSQA). La station est située au cœur du massif vosgien dans une clairière relativement bien dégagée en plein cœur de la forêt ardennaise à environ 4 km sud de Revin et à 30 km au Nord Ouest de Charleville Mézière. Le site est à placée à 390 m d'altitude. Il est éloigné des zones de cultures d'environ une dizaine de kilomètres.

5.2. DETERMINATION DES PESTICIDES A ETUDIER

L'activité agricole du Bassin Rhin-Meuse est principalement représentée par les cultures du blé, de l'orge, du colza et du maïs, ce dernier étant principalement cultivé en Alsace. La liste des pesticides prioritaires à étudier dans le cadre de ce projet a été établie à partir de données sur l'utilisation des pesticides dans la région, de leur toxicité, de leurs propriétés physico-chimiques et de leur stabilité dans l'atmosphère. Dans un premier temps, nous avons établi une liste des matières actives les plus utilisées dans la région. Le tableau 9 présente, pour chaque pesticide choisi, les surfaces développées cumulées (Agence de l'eau Rhin-Meuse) calculées à partir d'une enquête menée en 1994-1995, ainsi que les quantités de matières vendues pour l'Alsace (SRPV Alsace) pour cette même période. Pour être plus représentative, ces données devraient être complétées par des données quantitatives sur les matières actives utilisées dans les régions avoisinantes. La liste que nous avons établie est cependant suffisamment étendue pour être représentative d'un bon nombre de pesticides utilisés en Europe.

Tableau 9 : Liste prioritaire des pesticides à étudier : Données quantitatives

| PESTICIDES | UTILISATION | SURFACES DEVELOPPEES CUMULEES BASSIN RHIN-MEUSE (HA) | DONNEES SRPV-ALSACE 94-95 (KG) | DOSE HOMOLOGUEE 94/95 (G/HA) | DOSE HOMOLOGUEE 98 (G/HA) | UTILISATION EN EUROPE |
|-------------------------------|-------------|--|--------------------------------|------------------------------|---------------------------|-----------------------|
| ORGANOCHLORES | | | | | | |
| Aldrine | Insecticide | x | x | x | x | x |
| Chlordane | Insecticide | x | x | x | x | x |
| Chlordecone | Insecticide | x | x | x | x | x |
| DDD (op'+pp') | | / | / | | / | |
| DDE (op'+pp') | | / | / | | / | |
| DDT(op'+pp') | Insecticide | x | x | x | x | x |
| Dieldrine | Insecticide | x | x | x | x | x |
| Endrine | Insecticide | x | | | | |
| Endosulfan α - β | Insecticide | 673 | 360 | | | |
| α -HCH | | x | / | | | |
| β -HCH | | x | / | | | |
| δ -HCH | | x | / | | | |
| γ -HCH (Lindane) * | Insecticide | 5 382 | 4612 | 1350 | x | |
| Heptachlore | Insecticide | x | x | x | x | x |
| Toxaphène | Insecticide | x | x | x | x | x |

Tableau 9 (suite): Liste prioritaire des pesticides à étudier :

Données quantitatives

| PESTICIDES | UTILISATION | SURFACES DEVELOPPEES CUMULEES BASSIN RHIN-MEUSE (HA) | DONNEES SRPV-ALSACE 94-95 (KG) | DOSE HOMOLOGUEE 94/95 (G/HA) | DOSE HOMOLOGUEE 98 (G/HA) | UTILISATION EN EUROPE |
|----------------------------------|-------------|--|--------------------------------|------------------------------|---------------------------|--|
| TRIAZINES | | | | | | |
| Atrazine * | Herbicide | 39 164 | 104 000 | 1000 | 1500 | Interdit en Fin., Su., Dk., Irl.,D. et Ita. |
| DEA | / | / | / | / | / | |
| DIA | / | / | / | / | | |
| Simazine | Herbicide | | 5300 | 1000 | 1500 | Interdit en All |
| Terbutylazine | Herbicide | | 4500 | | 3000 | |
| AMIDES | | | | | | |
| Alachlore | Herbicide | | 60 500 | | 2400 | Interdit en Fin, Su, Dk, Irl,D,Roy Uni, P.B., Aut et Bel |
| Métolachlor | Herbicide | | 34 400 | | 3072 | |
| Métazachlor | | 34 136 | < 2500 | | | |
| UREES SUBSTITUEES | | | | | | |
| Isoproturon | Herbicide | 129 737 | 25 000 | | 1800 | Interdit en Fin., Su., Dk., Irl.,D. et Ita. |
| Chlortoluron | Herbicide | 16 419 | 5500 | | 2500 | |
| Diuron * | Herbicide | | 8 000 | 1800 | 2400 | |
| ACIDES PHENOXYALCANOÏQUES | | | | | | |
| Mecoprop (MCP) | Herbicide | 45 603 | 14 000 | | 2500 | |
| Dichlorprop P (2,4DP) | Herbicide | 35 230 | 9 400 | | 2500 | |

| | | | | | | |
|-------|-----------|--------|------|--|-----|----------------|
| 2,4-D | Herbicide | 20 564 | 6591 | | 600 | Interdit en Su |
|-------|-----------|--------|------|--|-----|----------------|

Tableau 9 (suite): Liste prioritaire des pesticides à étudier :

Données quantitatives

| PESTICIDES | UTILISATION | SURFACES DEVELOPPEES CUMULEES BASSIN RHIN-MEUSE (HA) | DONNEES SRPV-ALSACE 94-95 (KG) | DOSE HOMOLOGUEE 94/95 (G/HA) | DOSE HOMOLOGUEE 98 (G/HA) | UTILISATION EN EUROPE |
|-------------------------|-------------|--|--------------------------------|------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|
| CARBAMATES | | | | | | |
| Carbaryl | | | < 2500 | | | Interdit en Fin, Su, Dk, All, Aut |
| Carbofuran | Insecticide | 5 148 | 17 600 | | 600 | Interdit en All |
| Carbendazime | | | 3723 | 200 | | |
| ORGANOPHOSPHORES | | | | | | |
| Prosulfocarb | Herbicide | 16194 | < 2500 | | | |
| Parathion méthyl | Insecticide | | 3294 | | | |
| DIVERS | | | | | | |
| Chlorothalonil | Fongicide | 34 649 | 650 | | | |

Fin : Finlande, Su : Suède, Dk : Danemark, Irl : Irlande, P-B : Pays-Bas, All : Allemagne, Aut : Autriche

* DL50 par ingestion pour le rat

× Interdit (arrêté du 2.10.72)

Dans un deuxième temps, pour chaque famille chimique de pesticides, 2 à 3 composés ont été retenus. Ils ont été choisis soit parce qu'ils sont très volatils (lindane, endosulfan,...), soit parce qu'ils ont une constante d'Henry pour être "lessivés" (isoproturon, dichlorprop,...) ou enfin parce qu'ils possèdent une forte toxicité (carbofuran, parathion méthyl, ...). Leurs propriétés physico-chimiques et leur toxicité figurent dans le tableau 10. Ces composés ont déjà été identifiés dans l'atmosphère (Partie 3).

A cette liste nous avons ajouté les pesticides organo-chlorés. Parmi ceux-ci, seuls le chlorothalonil et le lindane sont encore utilisés en Europe. La commercialisation du lindane sera interdite, en France, à partir de 1998. Les autres composés organo-chlorés sont des insecticides de 1ère classe interdits dans les pays de la Communauté Européenne depuis plus de 20 ans à cause de leur trop grande toxicité et stabilité dans l'environnement. Ces composés ayant une grande persistance dans l'atmosphère, ils peuvent être transportés sur de très longues distances. De nombreuses études réalisées en Allemagne, en Italie ou au Danemark ont mis en évidence la présence dans l'atmosphère de ces insecticides, malgré leur interdiction. Leur mesure soit dans l'eau de pluie soit dans les phases gazeuses ou particulaires est une donnée essentielle pour définir le transport de ces composés.

Tableau 10 : Liste prioritaire des pesticides à étudier :
Données physico-chimiques

| Pesticide | Utilisation | Toxicité * (mg/kg) | Pression de vapeur saturante (hpa) | Constante d'Henry (Pa.m ³ .mol ⁻¹) | Utilisation |
|----------------------|-------------|-----------------------|---------------------------------------|--|---|
| Organochlorés | | | | | |
| Aldrine | Insecticide | 49 | 6.10 ⁻⁵ | 4,96.10 ⁻⁴ | |
| Chlordane | Insecticide | 335 | | | |
| Chlordecone | Insecticide | 95 | | | |
| DDD (op'+pp') | / | | | | |
| DDE (op'+pp') | / | | | | |
| DDT(op'+pp') | Insecticide | 113 | 1,5.10 ⁻⁷ | 5,2.10 ⁻⁵ | |
| Dieldrine | Insecticide | 34 | 1,8.10 ⁻⁷ | | |
| Endrine | Insecticide | 50 à 110 | 2,2.10 ⁻⁷ | | |
| Endosulfan α-β | Insecticide | 500 | 2,2.10 ⁻⁷ | 0,027-1,7 | Doryphore, pucerons des arbres fruitiers |
| α-HCH | / | 500 | | | |
| β-HCH | / | 6 000 | | | |
| δ-HCH | / | 88 | | | |
| γ-HCH (Lindane) * | Insecticide | 125 | 8.10 ⁻⁵ | 1,26.10 ⁻⁶ | Doryphore, pucerons des arbres fruitiers, traitement des sols |
| Heptachlore | Insecticide | 100 | 3.10 ⁻⁴ | 1,48.10 ⁻³ | |

| | | | | | |
|-----------|-------------|----|--|--|--|
| Toxaphène | Insecticide | 90 | | | |
|-----------|-------------|----|--|--|--|

**Tableau 10 (suite): Liste prioritaire des pesticides à étudier :
Données physico-chimiques**

| Pesticide | Utilisation | Toxicité * (mg/kg) | Pression de vapeur saturante (hpa) | Constante d'Henry (Pa.m ³ .mol ⁻¹) | Utilisation |
|----------------------------------|-------------|-----------------------|---------------------------------------|--|--|
| Triazines | | | | | |
| Atrazine * | Herbicide | 3080 | 3.10^{-7} | $2,9.10^{-4}$ | Désherbage du maïs |
| Deséthylatrazine | / | / | / | / | |
| Desisopropylatrazine | / | / | / | / | |
| Simazine | Herbicide | 5 000 | $8,1.10^{-9}$ | $3,3.10^{-5}$ | Désherbage du maïs, vignes, vergers |
| Terbutylazine | Herbicide | 2160 | $1,5.10^{-6}$ | $4,0.10^{-3}$ | Désherbage du maïs |
| Amides | | | | | |
| Alachlore | Herbicide | 1200 | $2,9.10^{-5}$ | $1,1.10^{-3}$ | Désherbage du maïs |
| Métolachlor | Herbicide | | $1,7.10^{-5}$ | $9,1.10^{-4}$ | Désherbage des blés |
| Métazachlor | | | 4.10^{-7} | | Désherbage du maïs |
| Urées substituées | | | | | |
| Isoproturon | Herbicide | 3600 | $3,3.10^{-8}$ | $1,1.10^{-5}$ | Désherbage des blés tendres et orges d'hiver |
| Chlortoluron | Herbicide | 10 000 | $3,3.10^{-8}$ | $1,1.10^{-5}$ | Désherbage des blés tendres d'hiver |
| Diuron * | Herbicide | 3600 | 4.10^{-11} | / | Désherbage des vignes et vergers |
| Acides phénoxyalcanoïques | | | | | |
| Mecoprop (MCP) | Herbicide | 650 | $3,1.10^{-6}$ | | Gaillet-gratteron et mourron des oiseaux |
| Dichlorprop P (2,4DP) | Herbicide | 800 | $8,8.10^{-8}$ | $4,3.10^{-6}$ | Désherbage des céréales d'hiver et de printemps |
| 2,4-D | Herbicide | 375 | 1.10^{-5} | $3,4.10^{-4}$ | Désherbage des blés, maïs, vignes |
| Carbamates | | | | | |
| Carbaryl | Insecticide | 540 | | | Vignes |
| Carbofuran | Insecticide | 18 | | | Arbres fruitiers |
| Carbendazime | Fongicide | > 6400 | | | |
| Organophosphorés | | | | | |
| Prosulfocarb | Herbicide | | | | |
| Parathion méthyl | Insecticide | 15-20 | $8,9.10^{-6}$ | $8,7.10^{-3}$ | Pucerons des arbres fruitiers et maïs |

| Divers | | | | | |
|----------------|-----------|--------|----------------------|------|------------------------------|
| Chlorothalonil | Fongicide | 10 000 | $5,72 \cdot 10^{-9}$ | 0.02 | Mildiou de la pomme de terre |

* DL 50 pour le rat par ingestion

6.

METHODES D'ECHANTILLONNAGE

6.1. COLLECTE DES DEPOTS HUMIDES

6.1.1. Brouillards et nuages

La conception des collecteurs de nuages et celle des collecteurs de brouillards est similaire car les nuages comme les brouillards sont constitués d'aérosols liquides en suspension dans l'atmosphère. La collecte des gouttelettes de nuages ou de brouillards nécessite des dispositifs complexes qui tiennent compte de leur microphysique. Dans des conditions de sursaturation, les particules activées appartenant aux aérosols atmosphériques croissent par condensation de vapeur d'eau à leur surface pour former des gouttelettes de brouillard ou de nuage. Les particules non activées, quant à elles, restent sous forme d'aérosols interstitiels.

La séparation entre les gouttelettes et l'air interstitiel est possible en utilisant l'impaction par inertie. Il y a impaction lorsque les particules, entraînées par un flux d'air ont une quantité de mouvement suffisante pour sortir des lignes de courant et heurter une surface plane placée dans ce flux d'air. Les particules dont la quantité de mouvement est trop faible seront entraînées par ce flux d'air. Les particules s'impactent d'autant plus facilement que leur masse, et donc leur diamètre, est élevée. Les collecteurs de brouillard et nuages doivent être capables de collecter efficacement les gouttelettes de diamètre variant de 1-100 μm afin d'éviter la collecte d'aérosols submicronique non-actifs et de permettre un échantillonnage représentatif quelques soient les conditions climatiques.

Ces dispositifs peuvent utiliser les courants atmosphériques naturels (*collecteurs passifs*), le mouvement de la surface de collection dans le brouillard (*collecteurs actif externes*), ou enfin, un dispositif de pompage (*collecteurs actifs internes*).

6.1.1.1. *Collecteurs passifs*

Ils sont constitués d'une nappe cylindrique ou conique en fils de Téflon ou de Nylon. Un collecteur de ce type a été utilisé à partir de 1976 par le " Atmospheric Science Research Center" à Albany (USA). Ce collecteur est entièrement construit en plastique ce qui limite les interférences. Il consiste en deux disques de polypropylène de 25 cm de diamètre supportés et séparés de 1 mètre par plusieurs tiges de polypropylène de 0,9 ; 1,2 et 2,2 cm de diamètre. Une nappe continue de Téflon de 0,4 mm de diamètre est tendu à la périphérie des deux disques tous les 3 mm. A la base de ce collecteur un entonnoir en plastique collecte les nuages ou le brouillard.

Pour ces collecteurs, aucune calibration n'a été recensée dans la littérature. Chaque dispositif est supposé avoir une efficacité similaire et indépendante de la granulométrie des gouttelettes de manière à les prélever aussi uniformément que possible quelle que soit leur taille. Cependant, la quantité d'eau recueillie avec ce type de collecteur est fortement dépendante de la vitesse du vent et de la surface d'impaction. Pour l'analyse de composés traces, ces collecteurs nécessitent des périodes d'échantillonnage beaucoup trop longues (10h pour 20 ml). Celle-ci pouvant altérer l'échantillon (échanges entre la surface humide et l'air ambiant, évaporation des gouttelettes, remise en suspension des gouttelettes impactées lorsque la vitesse du vent est trop forte).

6.1.1.2. *Collecteurs actifs externes*

Ils ont pour principal avantage d'éviter les phénomènes d'incorporation d'aérosols ou de gaz après l'impaction. Ils permettent la collection de volumes plus importants et une meilleure reproductibilité d'échantillonnage. Ils utilisent la force centrifuge pour la collecte des gouttelettes. On distingue :

- **Collecteur à réseau de fils de Téflon** (Figure 1) : c'est une version automatisée du collecteur présenté précédemment. Un réseau de 150 fils de Téflon de 0,41 mm de diamètre est monté entre deux plaques et relié à un moteur permettant une rotation de 100 tr/mn (Hering, 1987). L'efficacité de collection est de 90% pour les gouttelettes de diamètre supérieur à 8 μm et de 20% pour les gouttelettes de diamètre supérieur à 5 μm . Fuzzi *et al* (Fuzzi, 1990) ont repris ce dispositif pour mettre en oeuvre une station automatique de collecte de brouillard. Le dispositif est muni d'un détecteur de brouillard par rayons Infra-Rouge. Les gouttelettes tombent dans 4 réservoirs sous l'action de la force centrifuge. A la fin de chaque échantillonnage le collecteur s'arrête et retourne dans son logement. Un carrousel permet un échantillonnage à l'événement et autonome dans le temps.

- **Collecteur à bras tournant (Rotating Arm Collector (R.A.C.))** (Figure 2) (Jacob, 1984) : Il est constitué d'un bras de 63 cm de long mis en rotation rapide à 1700 tr/min. Les gouttelettes viennent s'impacter de part et d'autre de ce bras dans des rainures. Elles sont ensuite emmenées par la force centrifuge à chaque extrémité du bras, dans des flacons de 30 ml. Le bras se prolonge dans le flacon afin d'éviter une perte d'eau collectée lors de l'arrêt du collecteur. Ce collecteur présente une limite de coupure de 20 μm donc relativement élevée mais qui ne semble pas altérer, d'après ses auteurs, l'estimation de la composition du brouillard. Ce dispositif ne peut cependant pas être utilisé pour des analyses de routine car il ne peut pas être automatisé.

- **Collecteur à cylindre rotatif** (Figure 3) (Hering, 1987) : Ce collecteur permet l'échantillonnage des gouttelettes sur un cylindre de Téflon mis en rotation à 3450 tr/min. Le diamètre interne du cylindre est de 19 mm de diamètre externe de 1,6 mm, ce qui permet une coupure en taille minimum des gouttelettes à 10 et 2,5 μm respectivement. L'eau qui s'est impactée sur le cylindre est transférée par la force centrifuge sur deux creusets cylindriques, un pour chaque fraction, en polyéthylène pour s'écouler ensuite dans des flacons de collection

- **Glotfelty et al** (Glotfelty, 1986) ont utilisé ce genre de collecteur pour leurs études sur les pesticides captés par les brouillards. Leur dispositif permet de collecter des volumes d'eau suffisants, de l'ordre du litre (1 L/h pour un brouillard de 400 m de visibilité). Il s'agit d'une grille de 50 cm en acier mise en rotation à 720 tr/min. Les gouttelettes de brouillard qui s'impactent se retrouvent par la force centrifuge à la périphérie de la grille et sont collectées dans un flacon. Un gros ventilateur assure la circulation de l'air au travers de cette grille à environ 160 m³/min. Des tests en laboratoire effectués sur ce dispositif ont mis en évidence une efficacité de collection de 99% pour les gouttelettes d'un diamètre supérieur à 4 μm .

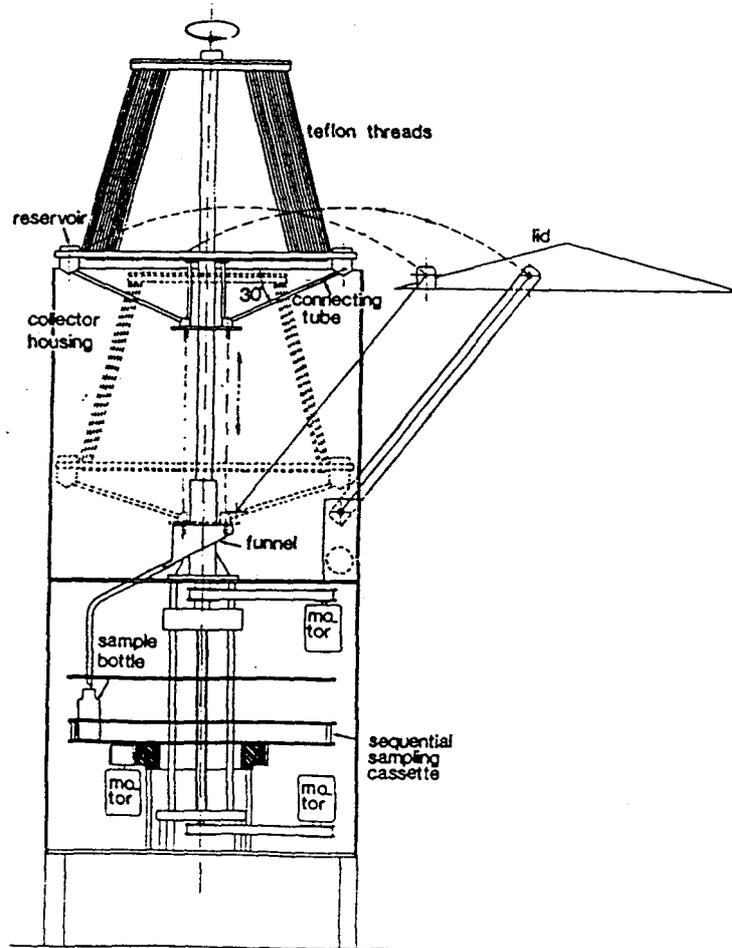


Figure 1 : Collecteur à réseau de fils

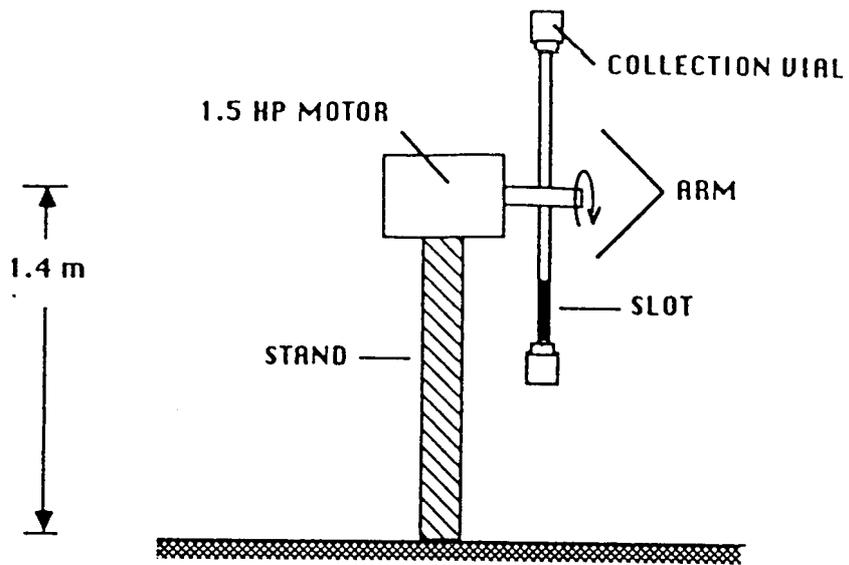


Figure 2 : Collecteur à bras tournant

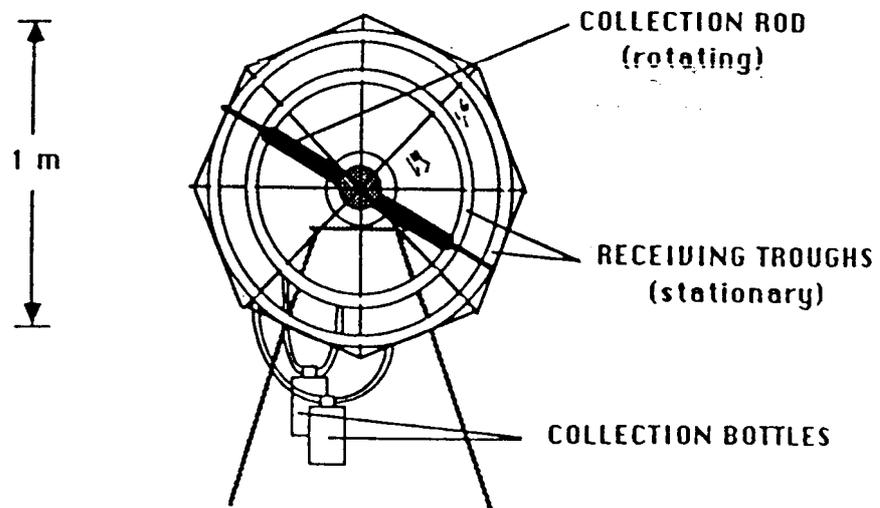


Figure 3 : Collecteur cylindrique rotatif

6.1.1.3.

Collecteurs actifs internes

Avec ce type de collecteurs, les surfaces d'impaction sont placées dans le souffle d'un ventilateur afin de forcer l'impaction des gouttelettes mises en mouvement par l'aspiration créée. Plusieurs types de modèles ont été proposés :

- **Collecteur par impaction sur grille** (Jacob, 1985) (Figure 4) : Les gouttelettes dont le diamètre est compris entre 3 et 100 μm sont efficacement collectées avec ce dispositif. Il s'agit d'une grille faite de deux couches de filaments de Téflon de 0,33 mm de diamètre enfilés verticalement sur cadre entre deux tiges filetées téflonnées. Cette grille est inclinée à 35° afin d'éviter la remise en suspension des gouttelettes impactées dans le courant d'air. Le flux d'air à l'intérieur de ce dispositif est de 22 cm^3/min . Le collecteur est placé sur une plate forme surmontée d'une girouette permettant d'orienter l'entrée du collecteur dans la direction du vent. Ce dispositif a été utilisé par Schomburg *et al* (Schromburg, 1991) pour des mesures des pesticides organophosphorés dans les brouillards de la Côte pacifique américaine.

- **Daube *et al*** (Daube, 1987) (Caltech Active Stand Cloudwater Collector (CASCC) (Figure 5) ont repris ce dispositif et l'ont amélioré en utilisant trois séries de grilles de filaments de Téflon de 0,51 mm de diamètre. Une efficacité de collection de 50% est alors obtenue pour des particules de diamètre supérieur à 3,5 μm . Le collecteur peut être équipé d'un carrousel le rendant autonome. Cet appareil a été comparé au collecteur à bras tournant par Collett *et al* (Collett, 1990). L'étude a porté sur une comparaison des vitesses de collection et sur la composition chimique des échantillons. Un rapport de 4,2 / 2 des vitesses de collection des deux dispositifs a été observé sur une large gamme de volume collecté. Les concentrations en NO_3^- , SO_4^{2-} , H^+ et NH_4^+ sont systématiquement similaires. Par contre des concentrations plus élevées en Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ et Cl^- ont été mesurées avec le collecteur à bras tournant. Ce dernier ne collecte, en effet, efficacement que des gouttelettes d'un diamètre supérieur à 15 μm tandis que l'autre échantillonne toutes les tailles.

Hering *et al* (Hering, 1987) ont comparé 5 collecteurs différents dont 3 présentés précédemment (Le collecteur à réseau de fils Téflon, le collecteur à bras tournant et le collecteur à cylindre rotatif). Cette étude montre que si les quantités d'eau prélevées sont très variables, les informations obtenues sur les pH et sur la composition chimique des brouillards sont en bon accord. Néanmoins si le collecteur à cylindre rotatif permet une mesure identique du pH les concentrations en nitrates et sulfates sont typiquement plus élevées et ceci est dû probablement à l'évaporation partielle de l'échantillon au cours de la collecte.

6.1.1.4. *Collecteurs actifs de type impacteur en cascade*

Ce type de collecteur permet d'effectuer un échantillonnage en fonction de la granulométrie des gouttelettes. Elle reprend les techniques utilisées couramment pour l'étude des particules solides avec les impacteurs dits impacteurs en cascade. Contrairement aux collecteurs précédemment décrits, où la coupure inférieure n'est pas prise en compte, mais constitue plutôt une limite de piégeage de l'appareil, ceux ci permettent une coupure précise en fonction de la granulométrie.

On retiendra également le collecteur mis au point par Berner *et al* (Berner, 1988) et utilisé par Millet *et al* (Millet, 1994) pour leurs études sur les pesticides piégés dans les brouillards (Figure 6). Le collecteur est relié à une pompe permettant de générer une aspiration, il fonctionne comme un impacteur à jet d'air à un étage. Il est constitué de 8 becs ronds identiques orientés verticalement, répartis de façon circulaire et recouverts de Téflon pour limiter les réactions chimiques. Sous chacun de ces becs, une plaque d'impaction en polyméthylméthacrylate est centrée dans un entonnoir également recouvert de Téflon. Les gouttes suffisamment lourdes et donc suffisamment grosses quittent les lignes de courants et viennent s'impacter sur ces plaques. Les eaux de brouillard ainsi collectées s'écoulent dans les entonnoirs et sont stockées dans des flacons en polychlorure de vinyle.

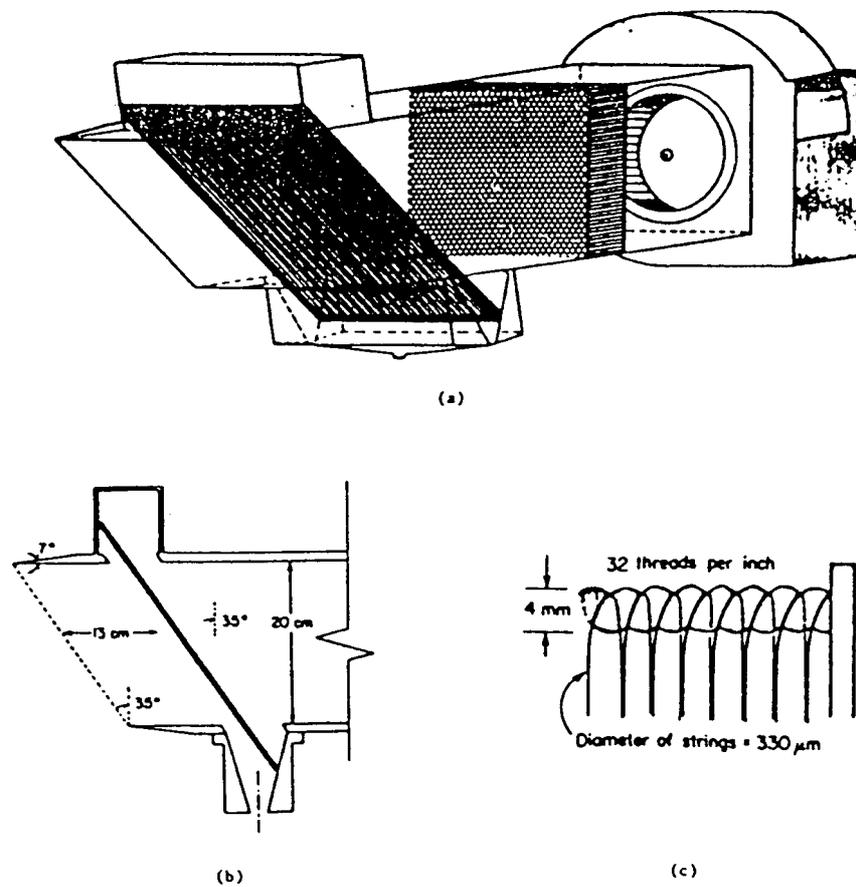


Figure 4 : Collecteur par impaction sur grille

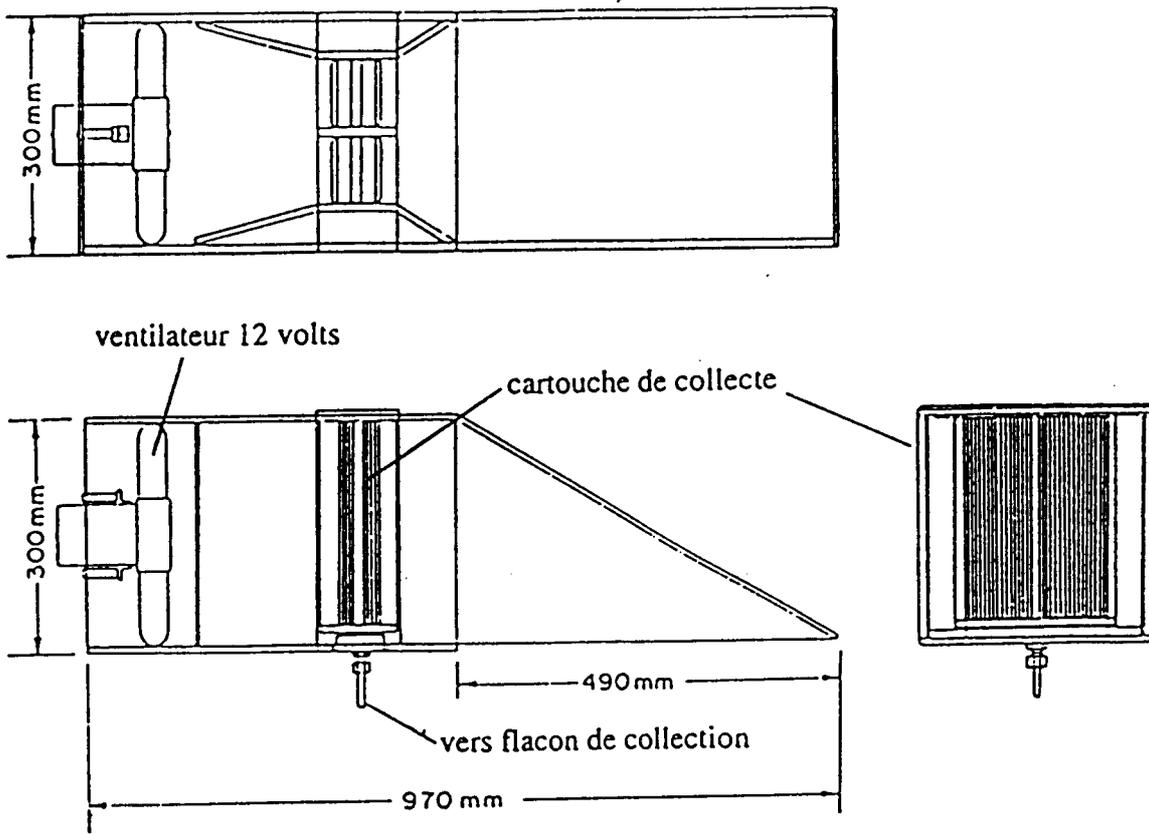


Figure 5 : Collecteur C.A.S.C.C. (Caltech Active Stand Cloudwater Collecteur)

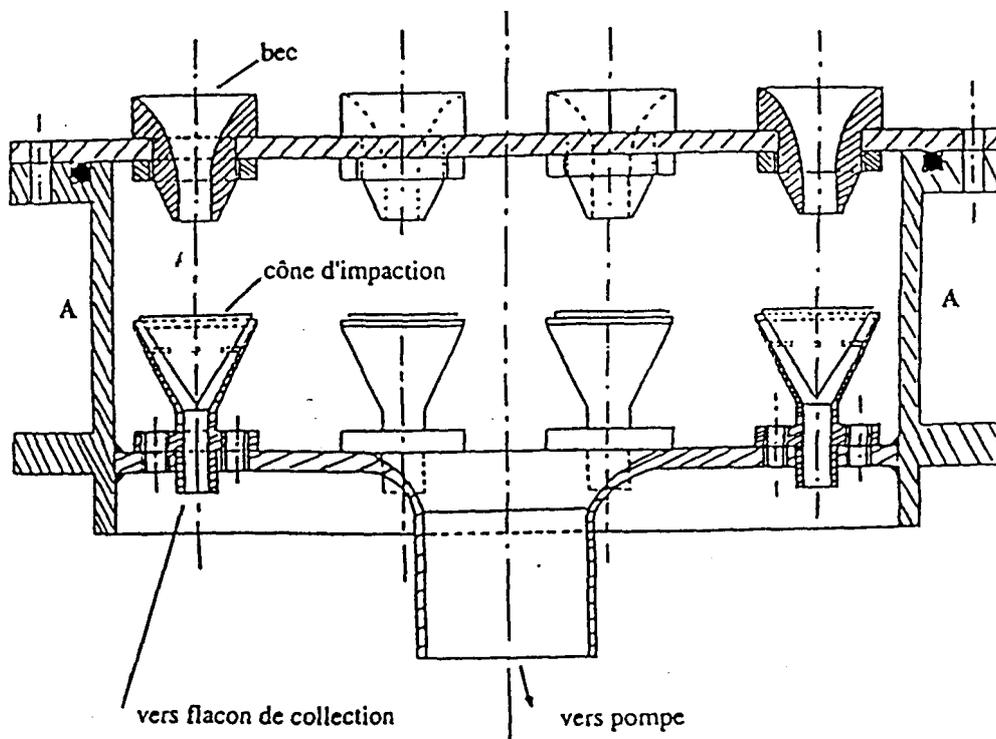


Figure 6: Collecteur par impaction sur 8 plaques réparties de façon circulaire

6.1.2. Pluie et neige

L'échantillonnage est dans ce cas plus simple à réaliser car il suffit de récupérer les gouttes ou les flocons lors de leur chute dans un récipient rendu inerte chimiquement. Ces collecteurs doivent cependant répondre aux critères suivants :

- récolter une quantité suffisante d'eau de pluie pour l'analyse de la composition chimique des précipitations
- permettre un échantillonnage représentatif et reproductible de l'événement
- les surfaces de collection ne doivent pas contaminer l'échantillon et adsorber au minimum les composés étudiés.

Divers matériaux ont été utilisés pour la surface de collection, des entonnoirs en acier inoxydable (Scharf, 1992 ; Haraguchi, 1995 ; Lode, 1994), en polyéthylène (Lode, 1994) ou en verre (Hüskes, 1997 ; Jaeschke, 1994 ; Siebers, 1994 ; Kirknel, 1994 ; Buser, 1990 ; Trevisan, 1993). Des bouteilles en verre protégées de la lumière sont utilisées pour la collecte des échantillons. Un tube en Téflon permet de connecter la surface de collection et les bouteilles (Kirknel, 1994 ; Trevisan, 1993).

On définit trois types de collecteurs, les dispositifs constamment ouverts (bulk), les dispositifs permettant la collecte des dépôts humides et des dépôts secs séparément et ceux permettant uniquement la collecte des dépôts humides (wet-only).

6.1.2.1. *Collecteurs constamment ouverts*

Ils permettent de collecter à la fois les dépôts humides et les dépôts secs. Ce type de collecteur a été utilisé par Lode *et al* (Lode, 1994), Siebers *et al* (Siebers, 1994) et Jaeschke *et al* (Jaeschke, 1994) pour leurs études sur la déposition totale de plusieurs familles de pesticides.

Siebers *et al*, Jaeschke *et al* ont utilisé un collecteur de type Dämmgen. Ces auteurs ont étudié la stabilité de l'échantillon durant la période d'échantillonnage. Des bouteilles d'eau pure et d'eau de pluie dopées à 1 µg/L d'échantillons standards ont été placées pendant deux semaines dans le collecteur. Des pertes significatives n'ont été observées que pour la vincoziline (de l'ordre de 40-50%). Gath *et al* (Gath, 1993) ont confirmé ces résultats pour l'atrazine, l'isoproturon, le lindane, le parathion et le pirimicarb

6.1.2.2. *Collecteurs permettant la collecte des dépôts humides et des dépôts secs séparément*

Ils sont munis d'une source d'énergie permettant de sélectionner le flacon. Ce collecteur est constitué de deux récipients, l'un pour la pluie ou la neige l'autre pour le dépôt sec, alternativement recouverts en fonction des conditions atmosphériques (Figure 7). Ces collecteurs ont été utilisés par Yamaguchi *et al* (Yamaguchi, 1991), Likens *et al* (Likens, 1983), Topol (Topol, 1986).

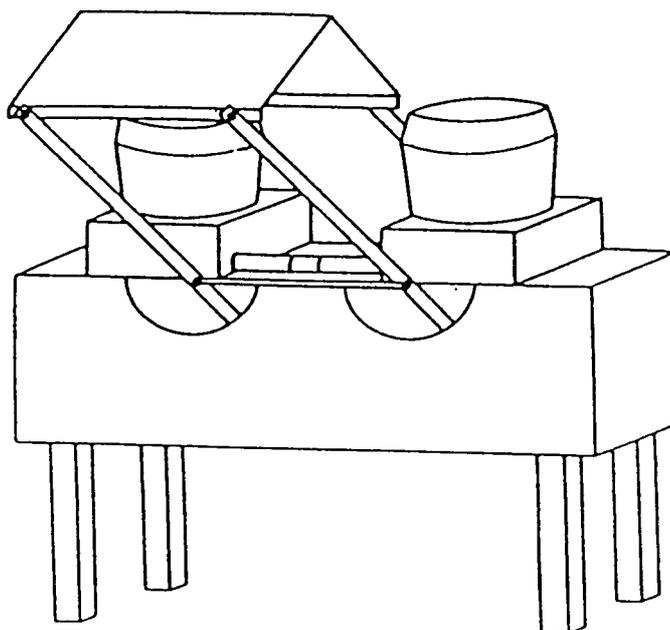


Figure 7: Collecteur des dépôts secs et humides séparément

6.1.2.3. *Collecteurs permettant la collecte des dépôts humides*

Ils sont généralement munis d'un détecteur de pluie et d'un dispositif permettant l'ouverture et la fermeture du collecteur au début et à la fin d'un événement pluvieux (Hüskes, 1997 ; Siebers, 1994 ; Jaeschke, 1994). Ils se composent d'un entonnoir et parfois d'un carrousel permettant le fractionnement séquentiel des échantillons ainsi que d'un système de réfrigération pour les conserver. Pour être parfaitement représentatif de l'averse et reproductible, ces collecteurs doivent s'ouvrir dès l'apparition des premières gouttes de pluie et se refermer dès la fin de l'averse. Howard et Bridgman (Bridgman, 1987) ont testé leur dispositif. Il s'agit de deux lignes d'électrodes téflon placées sur un cône en plastique. La quantité collectée par leur dispositif a été comparée à celle obtenue par un pluviomètre, une différence de $3,4 \pm 0,7$ mm a été observée. La reproductibilité a été testée en utilisant neuf appareils placés sur un même site. Pour un même événement le pH mesuré varie de 4,47 à 5,64.

Afin de déterminer la répartition entre la partie dissoute et les particules de composés organiques volatils, Pankow *and coll.* (Ligocki, 1985) ont élaboré un dispositif permettant de pomper la pluie au travers d'un filtre en fibre de verre et de cartouches absorbantes (Tenax) à l'aide d'une pompe péristaltique. Cette dernière est reliée aux électrodes sensibles. La surface de collection est un entonnoir en verre. Ce collecteur a été également utilisé par Murray *et al* (Murray, 1992) pour la recherche de polychlorobiphényles (PCB). Ces auteurs ont étudié les pertes en PCB sur la surface de collection en Téflon, les filtres et résines ou le réservoir. Les pertes observées pour la surface de collection varient entre 11,1 et 1,9 %, une légère fraction des particules est retenue par cette surface.

6.2. COLLECTE DES PARTICULES ET DES GAZ

Dans ce paragraphe seront présentés les dispositifs qui, par pompage, font passer l'air ambiant au travers de différents matériaux (filtres et adsorbants) et permettent le piégeage combiné des particules et des gaz. Selon le débit de pompage utilisé on différencie les échantillonneurs à "**petit volume**" (qq. m³/h) et les échantillonneurs à "**grand volume**" (jusqu'à 100 m³/h). Le volume d'air pompé est soit mesuré à l'aide d'un compteur volumétrique, soit maintenu constant par une pompe asservie.

La méthode de prélèvement par pompage à "**grand volume**" (Figure 8) est la technique la plus fréquemment utilisée pour mesurer les pesticides dans l'air ambiant car les débits élevés permettent de concentrer les échantillons et ainsi de réduire les durées d'échantillonnage à 24 heures environ. Par cette technique la phase particulaire est piégée avant la phase gazeuse. Ceci présente deux inconvénients majeurs :

- Les pesticides particulaires piégés sur les filtres peuvent se volatiliser en raison de l'important flux d'air et être repris par le piégeage de la phase gazeuse. L'importance de cet artefact est très variable. Il dépend de la température, du débit de pompage, de la durée de prélèvement, du type de pièges et des composés étudiés.
- Les grands débits utilisés engendrent une évaporation de l'eau à la surface des particules piégées sur le filtre. Ceci permet d'augmenter le nombre de sites d'adsorption sur les particules et donc de piéger une partie de la phase gazeuse (Kaupp, 1992).

Les techniques d'échantillonnage à "**faible débit**" sont peu employées pour l'échantillonnage des pesticides dans l'atmosphère car elles nécessitent de très longues durées d'échantillonnage allant jusqu'à plusieurs jours (Johnson, 1990). Cependant, avec de tels systèmes, le flux étant laminaire, il est possible de prélever les gaz avant les particules. On utilise pour cela un tube Denuder dont les parois sont enduites d'un adsorbant tel que du Tenax pilé mélangé à de la gomme de silicone et permettant le piégeage des composés gazeux. Un adsorbant (cartouche de Tenax) placé après le filtre permet de recueillir les composés qui se sont volatilisés de ce filtre. Afin de déterminer la répartition de HCB, α -HCH et γ -HCH sous forme gazeuse ou particulaire, Johnson *et al* (Johnson, 1990) ont utilisé ce dispositif. Pour un flux d'air de 1 m³/h, les rendements de piégeage sont supérieurs à 90% pour une durée d'échantillonnage de 46h.

Des prélèvements atmosphériques effectués simultanément à l'aide des deux systèmes ont montré une augmentation significative de la fraction particulaire de HCB avec le tube Denuder. Il faut cependant noter que l'efficacité de piégeage du tube Denuder diminue lorsque la température augmente ce qui conduit à une surestimation de phase particulaire puisque ce qui n'est pas piégé par le tube l'est par le filtre.

6.2.1. Piégeage des aérosols particuliers

6.2.1.1. *Les filtres*

La collecte des particules se fait de manière générale à l'aide d'un filtre en fibres de verre téflonné ou non, d'un filtre à membrane. ou d'impacteurs. L'efficacité de ce mode de piégeage est d'environ 99% pour les particules de diamètre supérieur à 0,3 μm .

En raison de leur nature inerte, l'utilisation des filtres en fibre de verre téflonnés est généralement préférée pour l'étude d'hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAPs). Pour les pesticides et les PCBs, moins réactifs, l'utilisation de filtres en fibres de verre simple semble suffisante. Des études comparatives entre ces deux types de filtres ont montré qu'il n'existe pas de différence significative (Grosjean, 1983). Les filtres à membrane ont été utilisés pour leur efficacité pour la collecte des composés organiques volatiles mais leur usage est très peu répandu. Généralement, les filtres en fibres de verre sont les plus utilisés pour les échantillonnages des pesticides ou PCB.

De manière générale, les filtres sont nettoyés au préalable au Soxhlet pendant 24h avec un mélange des solvants utilisés pour l'extraction ou emballés dans du papier aluminium propre et chauffés à 450°C pendant plusieurs heures (8 à 12h) (Haugen, 1998 ; Foreman,1990).

Les principaux artefacts liés à l'utilisation des filtres sont les suivants :

- adsorption des substances gazeuses sur les particules déposées
- adsorption sur le filtre lui-même
- désorption des composés due à des variations de température lors de l'échantillonnage
- transmission des petites particules à travers le filtre

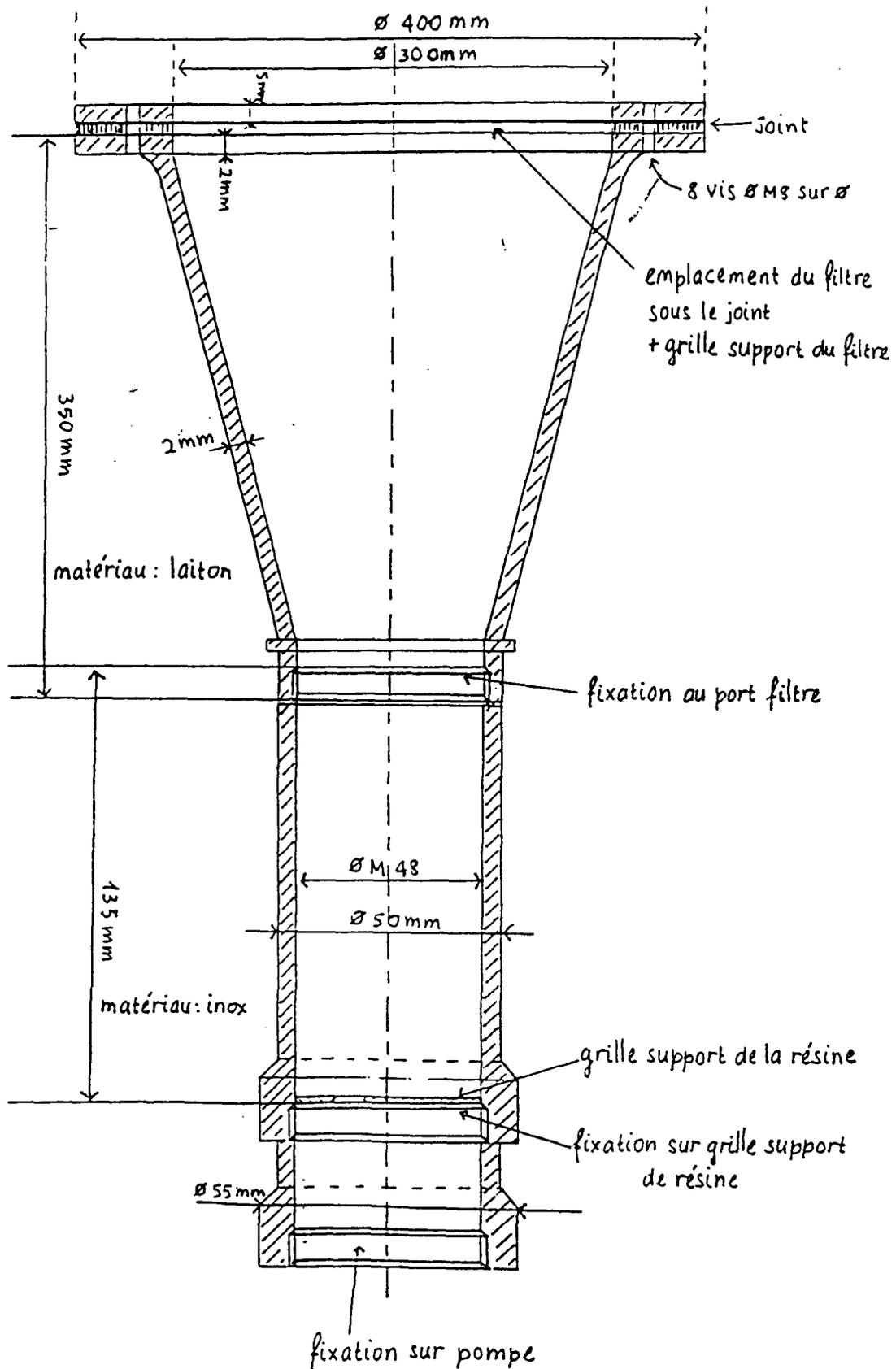


Figure 8 : Schéma de principe de pompage à grand volume (Sanusi , 1996)

6.2.1.2. *Les impacteurs en cascade*

Ils sont utilisés pour des études sur l'influence de la granulométrie des particules sur les concentrations en pesticides. Les particules collectées en fonction de leur taille s'agrègent au fond de l'impacteur. Le rendement est comparable à celui des filtres. Ce système a cependant le désavantage d'être plus onéreux que les filtres.

6.2.1.3. *Les précipitateurs électrostatiques*

L'étude menée par Kaupp et Umlauf (Kaupp, 1992) montre que ce dispositif n'est pas adapté au piégeage des pesticides en phase particulaire car il engendre une altération de ces composés.

Kaupp et Umlauf (Kaupp, 1992) ont comparé les trois systèmes pour les mesures de concentrations absolues et des répartitions gaz/particules de HCH, PCB, p,p'-DDE, p,p'-DDT et quelques HAP. Les quantités obtenues par impaction et sur les filtres sont identiques. Elles sont inférieures pour le précipitateur électrostatique probablement à cause d'une destruction des composés. La comparaison des répartitions gaz/particules sont systématiquement supérieures dans le cas de l'impacteur, l'agrégation dans l'impacteur protégeant les composés de la désorption. Les différences entre les deux systèmes sont cependant inférieures à deux (environ 36%).

6.2.2. **Piégeage des composés gazeux**

Les techniques de collecte généralement employées pour piéger des composés organiques à l'état gazeux utilisent des filtres imprégnés, des adsorbants liquides ou solides. On choisira ces pièges selon leur efficacité de collecte en fonction des composés étudiés, de sa capacité à stabiliser les composés pendant l'échantillonnage, de sa faible perte de charge et du rendement d'extraction des composés.

6.2.2.1. *Les filtres imprégnés*

Cette technique peut être employée pour les HAP et les pesticides. Enos *et al* (Enos, 1972) ont utilisé des filtres imprégnés d'éthylène glycol pour la collecte de pesticides. Les capacités de piégeage des filtres adsorbés est grande même lorsque les concentrations sont faibles ($0,1 \text{ ng/m}^3$) (Seiber, 1975). Il y a cependant possibilité de dégradation des composés fragiles sur le filtre ou dans la solution qui l'imprègne. Cette technique nécessite d'utiliser des matériaux coûteux.

6.2.2.2. *Les adsorbants liquides*

Ce sont des gels de silice sur du polyéthylène, de l'huile de grains de coton sur des billes de silice ou de l'huile de paraffine sur le Chromosorb A (Seiber, 1975). La difficulté majeure est liée à la séparation des pesticides de l'adsorbant liquide et surtout au choix du solvant pour l'extraction (Lewis, 1976).

6.2.2.3. *Les adsorbants solides*

L'utilisation de ces adsorbants s'est accrue depuis une dizaine d'années. Les pièges les plus utilisés sont des résines synthétiques telles que les résines Amberlite XAD-2 et XAD-4, les Chromosorb 101 et 102, le Tenax GC ou la mousse de polyuréthane (PUF).

Pour la collecte de composés traces de l'atmosphère, les **mousses de polyuréthane (PUF)** sont particulièrement efficaces pour l'adsorption des composés non-volatils, l'hexachlorohexane (Johnson, 1990), les PCBs (Granier, 1997), les pesticides organochlorés (Granier, 1997). Elles sont bien adaptées aux analyses de composés traces car elles résistent très bien au pompage de grands volumes d'air. Cependant elles ne permettent pas de piéger de manière efficace les composés les plus volatils (l'hexachlorobenzène (HCB) par exemple). Elles ont, d'autre part, le désavantage d'être difficiles à nettoyer ce qui altère la qualité des blancs.

Le **Tenax GC** est de moins en moins utilisé car il provoque une perte de charge importante. Ces adsorbants ont une faible air spécifique (19-30 m²/g) mais présentent l'avantage de ne pas retenir l'eau. Le **Tenax TA** est efficace pour retenir les composés volatils. Le chlordane, par exemple, a été déterminé dans l'air à l'aide de cet adsorbant (Yamashita, 1993) Notons qu'ils permettent des désorptions thermiques très pratiques en cas d'analyse des échantillons en phase gazeuse. Cessna et Kerr (Cessna, 1993) ont proposé une méthode automatisée de désorption thermique suivie d'une analyse par CPG permettant l'analyse des herbicides trifluraline et triallate dans des échantillons d'air.

Les **résines XAD** sont des adsorbants universels dont l'efficacité de piégeage est identique à celle du PUF. Elles ont une grande surface spécifique et peuvent donc être utilisées en petite quantité (Tableau).

Choix de la quantité d'adsorbant a utilisée :

La quantité d'adsorbant a utilisé dépend du volume d'air prélevé et de la volatilité des composés étudiés.

- D'après Kaupp et Umlauf (Kaupp, 1992), pour T = 13 à 26°C et des volumes d'échantillonnage de 203 à 1192 m³ seuls quelques pourcentages de composés organiques ne sont pas retenus.
- Pour Billings et Bidleman (Billings, 1983), 10 à 20g de résine sont efficaces pour collecter le p,p'-DDT, le chlordane et le toxaphène.
- Des études de rendement ont été réalisées par Zabik et Seiber (Zabick, 1993) sur des résines XAD-4 pour le prélèvement de pesticides organophosphorés. Les volumes de fuite ont été évalués à partir d'une deuxième résine placée en série. Des limites de quantification de 0,7 à 4,4 pg/m³ suivant le site étudié ont été déterminées.

Tableau 11 : Caractéristiques d'échantillonnage des échantillons gazeux et particulaires

| Auteurs | Année | Pesticides recherchés | Volume prélevé (m³) | Temps d'échantillonnage | Concentrations mesurées (pg/m³ d'air) |
|------------------|--------------|--|---------------------------------------|---------------------------------|---|
| Foreman, 1990 | 1985-86 | Organochlorés (chlordane, p,p'-DDT;p,p'-DDE) | 353-915 (T<10°C) | 3-10h (0,5 m ³ /min) | 10-47 |
| Haugen, 1998 | 1991-95 | α et γ-HCH | ≈ 500 | ≈ 24h (20 m ³ /h) | 2-1004 |
| Haragguchi, 1994 | 1991-92 | 39 pesticides | ≈ 700 | ≈ 24h (0,5 m ³ /min) | 140-1100 |
| Zabik, 1993 | 1990-91 | Organophosphorés (chloropyrifos, parathion, dianizon) | / | 24h-48h | 13-13 000 |
| Millet, 1994 | | Organochlorés, mécoprop, fenpropathrine, méthyl-parathion, atrazine, isoproturon, aldicarb | 200-300 | 24h (10-15 m ³ /h) | 10-325 000 |
| Granier, 1997 | 1986-91 | Organochlorés, PCB | 300 | / | 100-6 000 |
| Sanusi, 1996 | 1993-94 | Organochlorés,mécoprop, phosalone, carbofuran, carbaryl; atrazine, isoproturon, diuron | 300-500 | (10-15 m ³ /h) | 50-185 100 |

Des études comparatives de trois de ces adsorbants (Porous Polyuréthane Foam (PPF), Tenax GC et XAD-2) ont été réalisées pour la collection de PCBs et pesticides organochlorés (p,p'-DDE, chlordane et toxaphène) dans l'air urbain (Billings, 1983). L'efficacité de collection en fonction du volume d'air prélevé et pour des températures variables ainsi que la reproductibilité et la précision des mesures ont été étudiés sur différents sites de mesures. Pour des prélèvements de l'ordre de 300 à 1600 m³, les trois adsorbants piègent de manière comparable les composés étudiés avec des volumes de fuite négligeables.

6.3. CONSERVATION DES ECHANTILLONS

La fiabilité des résultats obtenus lors d'une campagne de mesure dépend en partie du soin apporté à la conservation des échantillons récoltés. Après leur prélèvement les échantillons atmosphériques sont susceptibles d'évoluer au cours du temps à la suite de réactions chimiques ou bactériennes. L'extraction immédiate après le prélèvement est l'idéal, cependant les sites de prélèvements sont souvent éloignés du laboratoire d'analyses. Un certain nombre de précautions doivent donc être prises pour conserver l'échantillon jusqu'à son extraction.

- ultra propreté des ustensiles et des récipients
- bonne étanchéité des récipients
- stockage des échantillons dans un endroit propre, au froid (-20°C) et à l'abri de la lumière.

6.3.1. Conservation des échantillons dans l'eau

Jaeschke *et al* (Jaeschke, 1994) ont étudié la stabilité des pesticides durant la période d'échantillonnage. Des échantillons d'eau de pluie, dopés avec des solutions de pesticides standards dans des concentrations variant de 50 à 200 ng/L ont été conservés dans des bouteilles en verre pendant 25 semaines. Cette étude a permis d'établir des durées de demi-vie de 5,6 semaines pour l'isoproturon, 8,6 pour l'atrazine, 6,7 pour le lindane, 6,93 pour le pirimicarb et 4,46 pour le parathion. D'autres auteurs ajoutent un agent conservateur dans la bouteille de collection avant l'échantillonnage (Kirknel, 1994), de l'acide sulfurique pour les herbicides et 100 ml de dichlorométhane pour les insecticides ou fongicides. Pour les triazines, la méthode EPA 507 préconise un ajout de chlorure mercurique de l'ordre de 10 mg/l, additionné sur le lieu d'échantillonnage, avant le transport au laboratoire. L'échantillon doit ensuite être conservé à -4°C et être protégé de la lumière. Dans ces conditions, les triazines sont stables en solution pendant au moins 14 jours.

6.3.2. Conservation des échantillons gazeux et particulaires

Les filtres sont emballés dans une feuille de papier d'aluminium téflonnée ou dans du papier Joseph. Les résines sont transportées dans des flacons en polyéthylène. Ils doivent être conservés à l'abri de la lumière et au frais.

6.4. PROCEDURE D'ÉCHANTILLONNAGE

La présence des pesticides dans l'atmosphère étant particulièrement corrélée à leur période d'utilisation, la plupart des échantillonnages sont réalisés de Mars à Octobre. Toutefois une étude sur la persistance de certains de ces pesticides, les organochlorés en particulier, impose une période d'échantillonnage étalée sur toute l'année.

Pour les dépôts humides, le pas d'échantillonnage dépend bien évidemment du collecteur utilisé. Les appareils automatisés et possédant un carrousel offrent la plus grande autonomie. Le pas d'échantillonnage est très couramment fixé à une semaine. Le nombre d'échantillons n'est ainsi pas trop élevé et assouplit la gestion de la collecte. Après chaque échantillonnage les collecteurs doivent être soigneusement nettoyés (acétone + eau distillée).

Pour les dépôts secs l'échantillonnage est le plus souvent réalisé une fois par semaine pendant 24 heures.

7. METHODE D'ANALYSE DES PESTICIDES

Les pesticides sont présents dans l'atmosphère à l'état de traces. Leur analyse nécessite donc des méthodes d'analyse particulièrement fiables. Dans ce chapitre, les méthodes de préparation et d'analyse des pesticides dans les échantillons atmosphériques seront brièvement présentées, puis les différents protocoles d'analyses particuliers à chaque famille chimique seront développées. Des méthodes d'analyses appelées "Méthodes multi-résidus" et permettant l'étude d'un grand nombre de pesticides seront décrites dans la dernière partie.

7.1. PRESENTATION DES DIFFERENTES METHODES DE PREPARATION DES ECHANTILLONS

Le choix de la méthode d'extraction dépend des propriétés physico-chimiques des composés à extraire ainsi que des adsorbants utilisés pour le piégeage. Cette étape de l'analyse permet à la fois d'isoler les composés étudiés et de les concentrer dans un solvant approprié à la technique d'analyse.

7.1.1. Extraction des échantillons liquides

Les échantillons recueillis à partir des collecteurs de brouillards ou de pluie peuvent être extraits de deux manières, par extraction liquide-liquide ou liquide-solide. L'ensemble de ces techniques d'extraction a été récemment présenté (Hatrik, 1996).

7.1.1.1. *Extraction liquide-liquide (ELL)*

Cette technique consiste à extraire les pesticides (le soluté) en solution dans l'eau par un solvant. Ce solvant est choisi selon son coefficient de partage vis-à-vis de l'eau. De manière à obtenir un rendement proche de 100% plusieurs décantations doivent être réalisées. Le protocole expérimental est le suivant :

- ⇒ Extraction dans le récipient d'échantillonnage et séparation soit dans une ampoule à décanter soit dans un micro-séparateur.
- ⇒ Séchage de l'extrait au sulfate de sodium anhydre.
- ⇒ Concentration de l'extrait.

Le tableau 12 présente les différents solvants utilisés par différentes équipes. Le dichlorométhane est souvent utilisé, pour les organophosphorés (Shomburg, 1991 ; Glotfelty, 1987 ; Glotfelty 1990(b)), les triazines (Kirknel, 1994), les urées substituées ou les carbamates. Un mélange de 15% de dichlorométhane dans du n-hexane a été utilisé par Albanis *et al*, 1986, pour l'extraction d'organophosphorés et de carbamates. L'hexane, l'éther de pétrole ou l'heptane sont utilisés pour les organochlorés (AFNOR, 1997). L'extraction est réalisée au pH de l'échantillon, seuls les acides phénoxyalcanoïques nécessitent des conditions particulières (paragraphe 7.3.2).

Cette technique offre de bons rendements, elle a cependant le désavantage d'utiliser de grandes quantités de solvants.

7.1.1.2. *Extraction liquide-solide (ELS)*

Cette technique est largement utilisée lors de la préparation d'échantillons dans l'eau. Elle s'appuie sur le principe d'adsorption d'un ou plusieurs solutés sur un solide selon des mécanismes physico-chimiques. Les résines couramment utilisées pour extraire les pesticides à l'état de trace sont des polymères de styrène (vinylbenzène) et de divinylbenzène de type XAD-2 ou C-18. L'élution ou désorption consiste à extraire la substance adsorbée de la phase solide par un solvant. Cette extraction s'effectue principalement au pH de l'échantillon. Cependant pour les composés les plus polaires (acides phénoxyalcanoïques), le pH d'extraction doit être ajusté à 2 (paragraphe 7.3.2).

Le protocole généralement utilisé est le suivant :

- ⇒ passage de l'échantillon sur les cartouches (1 à 2 mL/min.)
- ⇒ séchage des cartouches sous un flux d'azote
- ⇒ élution des cartouches avec un solvant approprié
- ⇒ évaporation du solvant sous un flux d'azote
- ⇒ redilution des composés dans un volume donné de solvant

Les solvants les plus utilisés pour l'élution des cartouches C-18 sont le méthanol, l'acétone, l'acétonitrile ou l'acétate d'éthyle

Bellar et Budde (Bellar, 1988) ont comparé l'extraction liquide-liquide (ELL) et l'extraction solide-liquide (ESL). Les deux techniques sont comparables, cependant l'utilisation de cartouches est préconisée puisque c'est une technique nécessitant de moindres quantités de solvant.

Le plus souvent, pour les deux types d'extraction, on réalise des concentrations de 1:1000, un litre d'échantillon est extrait et concentré dans un 1 ml de solvant.

7.1.1.3. *Extraction ELISA*

La technique ELISA (Enzyme Linked Immuno Sorbent Assay) est une méthode d'analyse des pesticides simple et rapide. Son principe est fondé sur l'utilisation d'anticorps monoclonaux qui reçoivent spécifiquement un composé sur lequel on ajoute un autre anticorps couplé à une enzyme. Il faut donc posséder l'anticorps correspondant à chaque pesticide analysé. Des kits sont commercialisés mais l'obligation de disposer d'anticorps monoclonaux spécifiques aux composés recherchés est un obstacle à la généralisation de cette technique. Les tests proposés ne sont pas spécifiques à un composé et d'autres composés proches peuvent réagir. Cette méthode a été utilisée principalement pour l'analyse des triazines et sera décrite dans un prochain paragraphe (paragraphe 7.1.3).

7.1.2. **Extraction des échantillons solides**

Lorsque le piégeage des pesticides s'est fait sur filtre ou adsorbant solide, trois techniques peuvent être utilisées : l'agitation dans un solvant, l'extraction par Soxhlet et la désorption thermique.

7.1.2.1. *Extraction par agitation*

Cette technique s'applique plus particulièrement aux composés thermosensibles. L'agitation peut être réalisée à l'aide d'un agitateur mécanique ou d'un bain à ultra-sons. Ce dernier procédé semble le plus efficace, même si il entraîne une augmentation de la température du solvant.

Ce type d'extraction a été appliqué par Jenkins *et al* (Jenkins, 1990) pour l'extraction de la pendiméthaline sur des cartouches XAD-2. Les cartouches plongées dans un mélange Acétone/Hexane (1:1) ont été agitées pendant une heure. Wehner *et al* (Wehner, 1984) et Schomburg *et al* (Schomburg, 1991) ont également opté pour ce procédé pour l'extraction de plusieurs familles de pesticides adsorbés sur des cartouches XAD-2. Un bain à ultra-sons a été utilisé Haraguchi *et al* (Haraguchi, 1994) pour l'extraction de pesticides organochlorés recueillis sur des filtres en fibre de verre et des résines XAD-2 (Tableau 13).

Tableau 12 : Extraction des échantillons collectés dans l'eau

| Auteurs | Année Ech. | Pesticides étudiés | Type d'extraction | Solvant d'élution | Rendement (%) |
|-----------------------------------|------------|--|-------------------|--|---------------|
| Norme européenne ; NF EN ISO 6468 | 1997 | Organochlorés | ELL | Hexane, éther de pétrole, heptane | / |
| AFNOR ; T 90-121 | 1991 | Triazines | ELL | Dichlorométhane | / |
| Glotfelty, 1990 | | Organophosphorés | ELL | Dichlorométhane | / |
| Scharf, 1992 | 1990 | Triazines carbamates, organochlorés, organophosphorés | ELS sur C-18 | Acétone | 80-100 |
| Jaeschke, 1994 | 1990-1992 | Atrazine isoproturon, lindane parathion_éthyle, pirimicarb | ELS sur C-18 | Toluène ou acétonitrile/méthanol (1:1) | > 80±20 |
| Kirknel, 1994 | 1992-94 | Propiconazole, atrazine, acides phenoxyalcanoïques | ELL | Dichlorométhane | / |
| Millet, 1994 | 1993-94 | Organochlorés, mécoprop, fenpropathrine, méthyl-parathion, atrazine, isoproturon, aldicarb | ELS sur C-18 | Acétone/méthanol (1:1) | 90-101 |
| Haraguchi, 1995 | | 39 pesticides | ELS sur XAD-2 | Dichlorométhane | 78-115 |
| Goolsby, 1997 | 1990-91 | Atrazine et alachlor | ELISA | / | cf texte |
| Berg, 1995 | | Triazines et métabolites | ELS sur GCB | Dichlorométhane/méthanol | 88±9-108±13 |
| Tanabe, 1996 | / | Triazines, carbamates, toluidines, acides phénoxyalcanoïques | SPE sur PLRPS | Acetone | 81-128 |

7.1.2.2. *Extraction par Soxhlet*

Cette technique est très connue, elle permet de réaliser des extractions continues solide-liquide à l'aide de cycles de vaporisation-condensation. Les solvants couramment utilisés pour l'extraction des pesticides sont des mélanges de diéthyle-éther/n-hexane, d'éther de pétrole/n-hexane, n-hexane/dichlorométhane (Tableau 13).

7.1.2.3. *Désorption thermique*

Cette technique est souvent utilisée lorsque l'analyse est réalisée par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG). Cessna *et al* (Cessna, 1993) ont utilisé un échantillonnage en ligne sur des résines de Tenax-TA avec une désorption thermique suivie d'une analyse par GC-ECD pour des mesures dans l'air ambiant du triallate et de la trifluraline. Ce couplage direct de l'échantillonnage avec la technique d'analyse permet d'améliorer la sensibilité.

7.1.3. **Nettoyage et pré-concentration des échantillons**

Les échantillons obtenus à partir des techniques d'extraction présentées précédemment contiennent de nombreux produits pouvant interférer avec l'analyse. Ils doivent donc être purifiés puis concentrés dans un solvant approprié à la technique d'analyse.

On utilise, pour ce faire, des colonnes de type Sep-Pak Light Silice, d'alumine B ou de Florisil. A titre d'exemple, l'atrazine est purifiée sur des colonnes d'alumine ou de Florisil (Albanis, 186a) et les carbamates sur Florisil (Albanis 186b). De plus toutes traces d'eau, en particulier pour les échantillons analysés par chromatographie en phase gazeuse, doit être éliminée. Ceci est réalisé en ajoutant quelques grammes de sulfate de sodium anhydre, l'échantillon est ensuite agité, décanté et enfin filtré. Les échantillons sont concentrés à l'aide d'un rotavapeur ou d'un courant d'azote, lorsque le volume de solvant à éliminer est faible, et transféré si nécessaire dans un solvant approprié à la technique d'analyse.

Tableau 13 : Extraction des échantillons gazeux et

particulaires

| Auteurs | Année** | Pesticides recherchés | Type de filtre | Extraction des filtres | Type de cartouches | Extraction des cartouches | R (%) |
|-----------------|---------|---|---------------------------|---|---|---|--------|
| Oehme, 1982 | / | Organochlorés | Fibre de verre | Soxhlet (hexane) (8h) | Polyuréthane (P.U.F) | Soxhlet (hexane) (8h) | / |
| Foreman, 1990 | 1985-86 | Organochlorés (chlordan, p,p'-DDT ; p,p'-DDE) | Fibre de verre (20x25 cm) | 24h refluxed dichlorométhane | Polyuréthane (P.U.F) (7,8x 7,6 cm) | 24h au Soxhlet (éther de pétrole) | / |
| Schomburg, 1991 | / | Organophosphorés | Fibre de verre | Soxhlet (hexane/acétone 1:1) (6h) | Résine Amberlite XAD-4 | Agitation (acétate d'éthyle) | / |
| Zabik, 1993 | 1990-91 | Organophosphorés | / | / | Résine Amberlite XAD-4 | Agitation (acétate d'éthyle) | 45-65 |
| Millet, 1994 | 1993-94 | Organochlorés, mécoprop, fenprothrin, méthylparathion, atrazine, isoproturon, aldicarb | Fibre de verre (35 cm) | 12h Soxhlet (diéthyle-éther/n-hexane (5/95)) | 20g Résine Amberlite XAD-2 | 12h Soxhlet (diéthyle-éther/n-hexane (5/95)) | / |
| Haraguchi, 1994 | 1991-92 | 39 pesticides | Quartz (20,3 x25,4 cm) | Ultra-sons (dichlorométhane) | 20g Résine Amberlite XAD-2 | Ultra-sons (dichlorométhane) | 65-112 |
| Sanusi, 1996 | 1995-96 | Organochlorés, mécoprop, phosalone, carbofuran, carbaryl; atrazine, isoproturon, diuron | Fibre de verre (30 cm) | 12h Soxhlet (n-hexane /dichlorométhane (85/15)) | 20g Résine Amberlite XAD-2 | 12h Soxhlet (n-hexane /dichlorométhane (85/15)) | / |
| Vidal, 1997 | / | lindane, α et β -endosulfan | / | / | Polyuréthane (P.U.F) | 8h Soxhlet, n-hexane/éther de pétrole 85:15 | 60-76 |
| Granier, 1997 | 1986-91 | Organochlorés, PCB | Fibre de verre | reflux 12 h dichlorométhane | 5g Tenax CG/ 30g Résine Amberlite XAD-2 | 24h Soxhlet/96h Soxhlet (hexane/diéthyle-éther 90/10) | / |
| Haugen, 1998 | 1991-95 | α et γ -HCH | Fibre de verre | Soxhlet (n-hexane/diéthyle-éther 9:1) | Polyuréthane (P.U.F) (2 en série) | Soxhlet (n-hexane/diéthyle-éther 9:1) | / |
| Cessna, 1993 | / | Triallate-Trifluralin | / | / | Résine Tenax-TA | Thermique | / |

7.2. PRESENTATION DES DIFFERENTES TECHNIQUES D'ANALYSES

7.2.1. Techniques chromatographiques

7.2.1.1. *Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG)*

C'est une méthode de séparation de composés gazeux susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. Elle permet l'analyse de composés éventuellement très complexes dont les constituants peuvent différer de façon considérable par leur nature et volatilité.

Pour les pesticides les colonnes capillaires sont généralement utilisées pour leurs bonnes qualités de résolution et de séparation. Comme le montre le tableau VI-3, les colonnes les plus couramment utilisées sont les colonnes DB-5, DB-1, ou HP 5. L'hélium est le plus souvent utilisé comme gaz vecteur car il donne la meilleur résolution.

On distingue plusieurs **types d'injection**, l'injection "split/splitless" et l'injection à froid dans la colonne.

- *Injection "split/splitless"*:

En mode split, le gaz vecteur arrive avec un grand débit dans la chambre de vaporisation. Une vanne de fuite sépare le courant gazeux en deux parties dont la plus petite est la seule à pénétrer dans la colonne. Un dispositif règle le débit de fuite, le facteur de division (split) varie entre 1/20 et 1/500.

Le mode splitless est réservé aux échantillons en solution très diluée. On injecte lentement en laissant la vanne de sortie en position fermée durant 0,5 à 1 minute afin que les composés vaporisés avec le solvant se focalisent dans les premiers décimètres de la colonne par un mécanisme complexe de dissolution dans la phase stationnaire saturée de solvant. Ce mode d'injection implique une programmation de température commençant avec une température de colonne inférieure pour que le solvant précède les composés dans la colonne. Ce type d'injection est utilisé pour l'analyse de composés traces.

- *Injection à froid*

Ce procédé consiste à injecter lentement l'échantillon directement à l'intérieur de la colonne capillaire ("on column"), sa vaporisation se faisant après dépôt. L'usage d'une micro-seringue spéciale est nécessaire. L'aiguille (en acier ou silice) pénètre à l'intérieur d'une pré-colonne refroidie vers 40°C avant de reprendre sa température normale. Ce procédé est utile pour les composés fragiles mais difficile à maîtriser sans injecteur automatique.

Les **détecteurs** à capture d'électrons (ECD), Azote-Phosphore (NPD), à ionisation de flamme (FID), à photométrie de flamme (FPD) et le spectromètre de masse (SM) peuvent être utilisés pour la détection des pesticides.

- *Détecteur à ionisation de flamme (FID)*

C'est le plus utilisé car il est universel. Il est cependant peu sensible et sa sensibilité est souvent insuffisante pour l'analyse de composés traces, tels que les pesticides dans l'atmosphère.

- Détecteur à photométrie de flamme (FPD)

C'est un détecteur très sélectif pour les composés contenant des atomes de soufre ou phosphore. Sa limite de détection est de l'ordre de 5 ng/mL.

- Détecteur à capture d'électrons (ECD)

C'est un détecteur sélectif, généralement utilisé pour les PCB et les pesticides organochlorés en raison de sa basse limite de détection, de l'ordre de 0,1 ng/mL pour une incertitude de 5% et de sa spécificité sur les composés électrophiles.

- Détecteur Azote-Phosphore (NPD)

Il est particulièrement indiqué pour les composés possèdent un ou plusieurs atomes d'azote ou de phosphore, tels que les organophosphorés et les triazines. Sa limite de détection est également de l'ordre du ng/mL pour une incertitude de 5%.

- Spectromètre de masse (SM)

Le couplage CPG/SM est largement utilisé pour l'analyse des pesticides car il permet une identification des composés. Sa limite de détection est comprise entre 0,03 et 0,25 µg/mL suivant le matériel utilisé et le composé analysé. L'échantillon sous forme gazeuse est ionisé afin de soumettre les espèces chargées qui en résultent à l'action d'un champ électrique et/ou magnétique selon le type d'appareil. L'étude des trajectoires suivies, dans une enceinte où règne un vide poussé (10^{-4} Pa), permet de déterminer le rapport masse/charge des ions, donc leur nature.

7.2.1.2. *Chromatographie Liquide Haute performance (CLHP)*

C'est une méthode bien adaptée à l'analyse de pesticides peu volatils, thermosensibles et de polarité élevée. Souvent couplée à un détecteur UV, elle permet le dosage simultané de plusieurs familles de pesticides.

On distingue les analyses en **phase normale** et les analyses en **phase inverse**.

- la CLHP en phase normale : on utilise une phase stationnaire polaire en silice sur laquelle sont greffés des groupements polaires (-OH, NO₂, NH₂,...) et une phase mobile peu polaire. Ce type de CLHP est préconisé en pré-séparation (paragraphe 4.2) mais peut toutefois être utilisée à des fins analytiques.

- la CLHP en phase inverse : on utilise une phase stationnaire apolaire ou peu polaire (C18, C8, phényles...) et une phase mobile polaire (eau-méthanol, eau-

acétonitrile). L'intérêt de cette technique est accru lorsqu'elle est couplée à une pré-concentration en ligne. Ce procédé a été développé sur des pré-colonnes utilisant des phases en silice greffée C8, C18 ou des polymères poreux réticulés dérivés du divinyl benzène (PLRPS).

Les **détecteurs** couramment utilisés pour l'analyse des pesticides sont des spectrophotomètres UV ou visible, à fluorescence, à barrettes de diodes ou des spectromètres de masse.

- Le détecteur UV-Visible : c'est le plus utilisé car il est universel. La réponse de ce type de détecteur dépend de l'absorptivité molaire du composé étudié à la longueur d'onde choisie. Sa limite de détection est de l'ordre de 0,5 µg/ml.

- Le détecteur à fluorescence : son principe est basé sur la capacité d'absorption des radiations lumineuses dans l'UV par certaines molécules organiques et la réémission d'une fraction de la lumière absorbée à des longueurs d'ondes supérieures. La réponse de ce type de détecteur n'est linéaire que pour de faibles concentrations, ce qui justifie l'emploi de ce mode de détection pour l'analyse de composés traces. Cependant seules quelques familles de pesticides fluorescent, les carbamates par exemple (paragraphe 3.5). Sa grande sensibilité, 0,005 µg/ml, et sa grande spécificité en font un détecteur de choix pour l'analyse de certains pesticides dans l'atmosphère.

- Le détecteur UV à barrette de diodes : ce type de détecteur est de plus en plus utilisé car il est sensible et permet d'identifier les composés. Son principe est le même que celui du détecteur UV mais il présente l'avantage de donner les spectres d'absorption des composés étudiés. De plus il permet, dans certains cas, de résoudre les problèmes de coélution rencontrés dans l'analyse multi-résidus. En effet, la technique de déconvolution de pic permet de quantifier des substances référencées en bibliothèque et absorbant dans l'UV et coélues avec des composés non connus. Sa sensibilité est légèrement supérieure au détecteur UV, de l'ordre de 0,003 µg/ml.

- Le spectromètre de masse : l'interfaçage CLHP/SM est techniquement plus difficile à maîtriser que celui CPG/SM. L'élimination de la phase mobile peut être particulièrement délicate lorsqu'il s'agit d'une phase aqueuse (l'eau est gênante pour le bon fonctionnement des spectromètres de masse). D'autre part, il peut s'agir de composés de masse moléculaire élevée, pour lesquels les modes d'ionisation sont différents. Généralement on utilise des procédés d'ionisation des molécules par l'intermédiaire de sprays. Ces procédés créent à partir de la phase mobile, soit un brouillard salin en ajoutant un électrolyte, tel que NH₄⁺ (*thermospray*), soit un embrun porteur de charges électriques (*électrospray ou ion-spray*). Ce brouillard, concentré par chauffage et par un gaz sec, arrive à perdre toutes les molécules de solvants par des mécanismes complexes de désolvatation et d'évaporation d'ions jusqu'à ce qu'il ne subsiste que des molécules non fragmentées protonées, porteuses d'une nombre de charge variable.

- *Procédé électrospray (ESI)* (Figure VI-1) : La buse de sortie, portée à un potentiel élevé, conduit à un brouillard chargé (1). Les gouttelettes, en s'évaporant, provoquent une augmentation de la densité de charges électriques (2) au point qu'elles explosent en expulsant des molécules de l'analyte porteuses d'une ou plusieurs charges (3). Un courant de diazote améliore encore le processus de concentration (4)

- *Procédé d'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI)* (Figure 14) : le brouillard est concentré dans la *zone chauffée* (1) et passe près d'une aiguille portée à un potentiel très élevé (effet Corona). L'ionisation se porte surtout sur les molécules de solvant (2) , qui captent à leur tour des molécules d'analyte pour conduire à des amas ("clusters") (3). Ceux-ci sont détruits par un courant d'azote (4) qui permet un transfert des charges sur l'analyte. C'est un mode d'ionisation chimique complémentaire de l'électrospray.

7.3. DIFFERENTES METHODES D'ANALYSE SELON LES FAMILLES CHIMIQUES DES PESTICIDES

Pour chaque famille de pesticides, il existe un protocole d'analyse approprié. Ce chapitre précisera donc pour chacune des familles chimiques présentées au chapitre I, les protocoles d'analyse recommandés.

7.3.1. Analyse des triazines

Les triazines (atrazine, cyanazine, prometryn, simazine, terbuthylazine, ...) sont principalement analysées par Chromatographie en phase gazeuse avec une détection par ionisation de flamme, par détecteur Azote-Phosphore (NPD) et spectromètre de masse. Cependant, ces composés, l'atrazine en particulier, étant les premiers résidus déterminés dans la plupart des milieux de l'environnement, de nombreuses méthodes d'analyse ont été développées, telles que, la Chromatographie Liquide Haute Performance, la Chromatographie Supercritique (SFC), les techniques immunologiques ou électrophorétiques. Une revue récente présente l'ensemble des techniques d'extraction et d'analyse applicables aux triazines (Dean, 1996). Les techniques chromatographiques et immunologiques sont les plus utilisées et seront présentées dans ce chapitre.

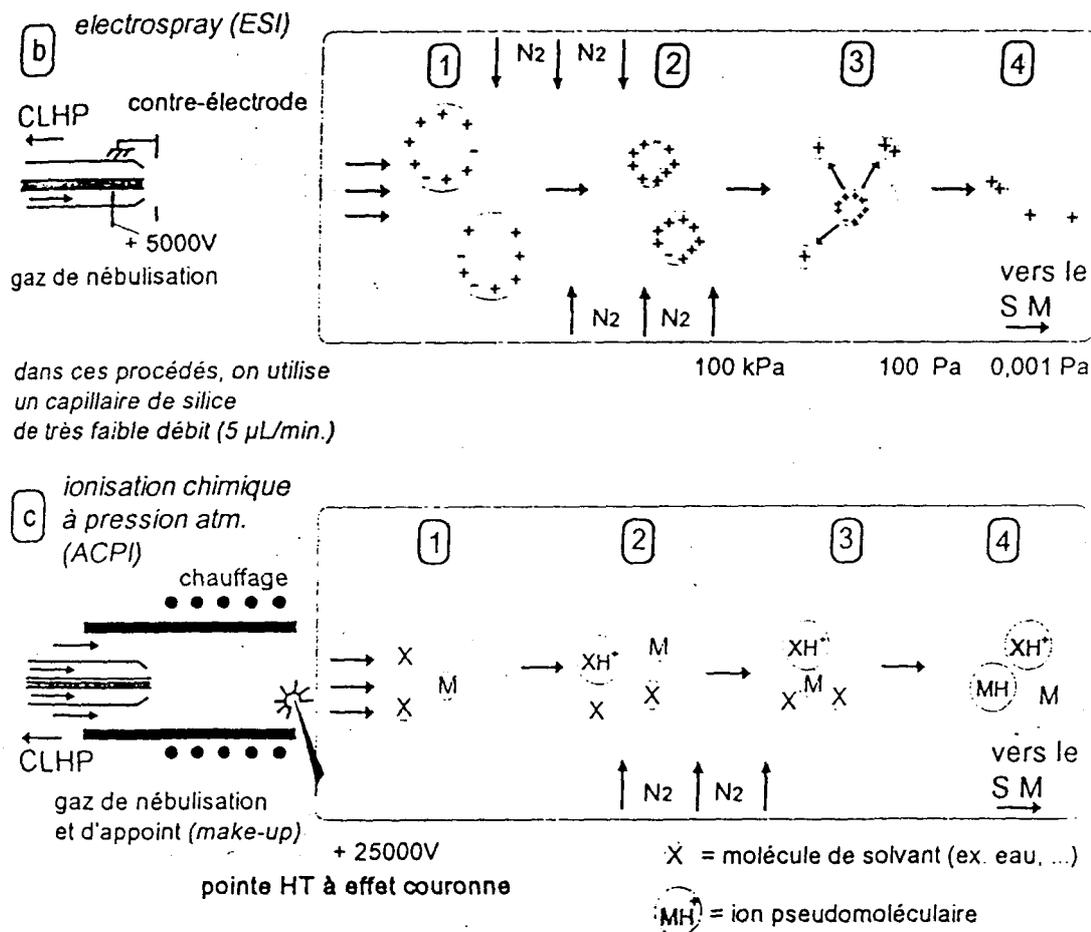


Figure 14 : Couplage LC-MS avec interfaçage électrospray (ESI) ou par ionisation chimique à pression atmosphérique (ACPI)

7.3.1.1. - Chromatographie en Phase Gazeuse (Tableau 14)

Pour cette technique, on dispose d'une méthode normalisée AFNOR (AFNOR, 1991). Cette méthode est applicable au dosage de l'atrazine et de la simazine dans les eaux potables, les eaux de surfaces et les eaux souterraines. Elle peut être étendue aux autres triazines commercialisées en France. Le protocole d'analyse est basé sur une extraction liquide-liquide avec du dichlorométhane suivie d'une analyse et quantification par Chromatographie en Phase Gazeuse équipé d'un détecteur Azote/Phosphore (NPD) ou couplé à un spectromètre de masse. Pour les eaux considérées, les seuils analytiques varient de 0,05 à 0,1 $\mu\text{g}/\text{l}$ selon les composés analysés. A titre indicatif, l'annexe C fournit deux exemples de chromatogrammes correspondants à des conditions opératoires différentes. La

méthode EPA 507 (EPA 507, 1998) préconise cette technique pour l'analyse d'un grand nombre de pesticides azotés ou phosphorés. Cependant les triazines, peuvent être analysées par chromatographie couplée à d'autres détecteurs, AFD et SM principalement (Tableau 14).

7.3.1.2. - *Analyse par Chromatographie en Phase Liquide (tableau 15)*

Même si les triazines sont de préférence analysées par CPG, elles peuvent être correctement séparées par chromatographie en phase liquide. Elles présentent, de plus, l'avantage d'absorber fortement dans l'UV, c'est pourquoi de nombreuses équipes utilisent la technique HPLC-UV. La méthode EPA 619 propose une analyse par HPLC en phase inverse. La méthode utilise une colonne Hypersil ODS, 5 µm éluée par un gradient eau/acétonitrile, la détection s'effectue à l'aide d'un détecteur à barrettes de diodes à 230 nm. Un exemple de chromatogramme obtenu par cette méthode est présentée en Annexe C. Cette technique a été utilisée par plusieurs équipes (Schewes, 1993) et par (Saez, 1996) pour l'analyse de l'atrazine et de la terbuthylazine et de leurs métabolites.

Berg et al (Berg, 1995) ont comparé, pour l'analyse des triazines et de leurs métabolites, la méthodes HPLC-DAD avec une méthode utilisant la Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à un spectromètre de masse. Si les deux techniques sont comparables pour les triazines, une meilleure limite de détection est obtenue par la méthode HPLC-DAD. Comparée à la technique GC-NPD cette technique offre une sensibilité plus faible de l'ordre d'un ordre de grandeur mais elle permet d'obtenir une meilleure résolution du spectre.

7.3.1.3. *Techniques immunologiques*

Cette technique a d'abord été développée pour l'analyse des triazines (Rollay, 1996). Barcelo *et coll.* (Ferrer, 1997) ont récemment décrit une méthode en ligne permettant de quantifier les triazines et les phénylurées par la technique ELISA. Les triazines et phénylurées de structure proche de l'atrazine et du chlortoluron peuvent être retenus par les immunosorbants. Ces auteurs ont montré des limites de détection dans les échantillons naturels, de l'ordre de 0,001 à 0,005 µg/L.

7.3.1.4. *Analyses des triazoles*

L'analyse des triazoles (métamitron, métribuzine) est encore très peu développée. Bolygo et Atreya ont étudié une douzaine de triazoles et pyrimidines dans l'eau en utilisant un détecteur spécifique NPD et un détecteur de masse après extraction liquide/solide sur colonne C18 (Bolygo, 1991).

7.3.2. **Analyse des acides phénoxyalcanoïques**

Les acides phénoxyalcanoïques (Mécoprop, Dichlorprop, MCPA, 2,4-D) peuvent être extraits indifféremment par extraction liquide-liquide ou par extraction liquide-solide. L'extraction doit cependant être réalisée à pH acide (pH=2) (Méthode EPA 515/615, 1998).

Ces composés sont très polaires et peu volatiles et ne peuvent donc pas être directement analysés par Chromatographie en Phase Gazeuse et doivent être dérivés en esters. Le diazométhane, le TFE (2,2,2-trifluoroéthanol) et le PFBB

(Pentafluorobenzyl bromide) sont le plus souvent utilisés pour cette estérification (Méthode EPA 515/615, 1998). Les résidus, sous forme d'esters, peuvent être analysés par GC-ECD.

Les acides phénoxyalcanoïques peuvent être analysés directement par HPLC, couplée à une détection par UV ou DAD (EPA 615, 1998). Pour un enrichissement d'un facteur 1000 des échantillons les limites de détection obtenues sont inférieures au ng/l.

Après dérivation au ADAM (9-Anthryldiazomethane) ils peuvent être détectés par fluorescence (excitation à 365 nm, émission à 412 nm) pour des concentrations de l'ordre de 0,2 µg/L.

7.3.3. Analyse des organophosphorés :

Les chromatographies GC-NPD ou ECD et FPD sont des techniques fréquemment utilisées pour la détermination des pesticides organophosphorés pour leur sélectivité et sensibilité. La détection par spectrométrie de masse est le plus souvent utilisée comme technique de confirmation (Hogendoorn, 1996).

La méthode normalisée, pour des échantillons dans l'eau et utilisant une extraction liquide-liquide suivie d'une analyse par GC-ECD est identique à celle proposée pour les triazines et présentée précédemment (EPA 515, 1998)

Certains de ces composés, le dichlorvos, par exemple, sont thermolabiles et nécessitent une analyse par chromatographie en phase liquide. Un grand nombre d'organophosphorés peuvent être analysés par LC-UV. La détermination de résidus de pesticides organophosphorés par cette technique a été reportée par Hennion *and coll.* (Pichon, 1994).

7.3.4. Analyse des organochlorés

Pour l'analyse des pesticides organochlorés on dispose d'une méthode normalisée AFNOR (AFNOR, 1997) pour le contrôle de la qualité des eaux. Les pesticides sont isolés par extraction liquide-liquide à l'hexane, l'éther de pétrole ou l'heptane suivie d'une analyse par GC-ECD. La méthode EPA (EPA 608, 1998) propose une extraction indifféremment en phase liquide-liquide ou liquide-solide avec également une analyse par GC-ECD (EPA 608, 1998). La technique par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur ECD est la méthode la plus appropriée pour l'analyse des pesticides organochlorés (Tableau 14).

7.3.5. Analyse des carbamates

La conservation des carbamates est une étape importante de leur protocole d'analyse. En effet, ces composés sont très instables en solution alcaline ou neutres à température ambiante.

Les N-méthylcarbamates sont thermolabiles (ils se décomposent en leurs phénols correspondants) et ne peuvent donc être analysés par CPG qu'après dérivation. Très peu d'études ont utilisé cette méthode. Müller et Stan (Müller, 1990) ont analysé 4 carbamates (aminocarb, bendiocarb, carbaryl et dioxacarb). Cette étude a montré que ces composés sont mieux analysés en injection "à froid". Pour cette raison, la chromatographie en phase liquide est le plus souvent utilisée, elle est couplée soit à un détecteur à barrettes de diodes, soit à une détection par fluorescence.

Par la méthode EPA (531.1, 1998), les carbamates sont séparés en phase inverse sur une colonne C-18 (250×4,6mm, 5µm) éluée par un mélange eau/méthanol. Les composés subissent ensuite, sur une post-colonne, une dérivation et sont détectés par fluorescence ($\lambda_{\text{ex.}}=227$ nm ; $\lambda_{\text{fluo}} = 425$ nm). Cette méthode a été utilisée par De Kok *et al* (De Kok, 1997).

La chromatographie en phase liquide couplée à une détection UV peut également être utilisée pour les carbamates. Une méthode avec pré-concentration en ligne sur pré-colonne C18 a été proposée par Marvin *et al* (Marvin, 1990a et b). La limite de détection obtenue par cette méthode est comprise entre 0,01 et 0,07 µg/L.

7.3.6. Analyse des urées substituées

Ces composés étant thermolabiles, leur analyse par GC est donc difficile et nécessite la plupart du temps une dérivation. L'acide heptafluorobutyrique anhydre, l'hydroxyde triméthylsulfonium et l'hydroxyde triméthylanilinium sont le plus souvent employés. Les composés dérivés sont thermiquement stables et peuvent être analysés par GC-ECD, NPD ou MS, l'utilisation d'un détecteur ECD étant beaucoup plus sensible (De Kok, 1997).

Les urées substituées sont préférentiellement analysées par chromatographie en phase liquide. On dispose d'une méthode normalisée. La méthode utilise la Chromatographie Liquide Haute Performance couplée à une détection à 245 nm à l'aide d'un détecteur à barrettes de diodes. Cette méthode est identique à celle présentée pour les triazines (méthode EPA 619).

7.3.7. Analyse des amides

Les amides (alachlor, métolachlor, métazachlor) peuvent être extraits par extraction liquide-liquide au dichlorométhane ou en phase solide sur cartouches C-18 ou GCB. Ils sont ensuite analysés par LC-UV ou par GC-NPD ou ECD.

7.4. METHODES MULTI-RESIDUS

Les études réalisées sur la mesure de pesticides dans l'atmosphère ne se résument pas en général à l'étude d'une seule famille de pesticides mais d'une ensemble de composés appartenant à des familles chimiques parfois très différentes. Elles nécessitent donc la mise au point de méthodes, appelées "méthode multi-résidus". Ces méthodes sont basées soit sur une pré-séparation des composés par HPLC, soit elles utilisent la chromatographie en phase liquide couplée à une détection par spectrométrie de masse, cette technique permet actuellement d'analyser une large gamme de pesticides

7.4.1. Méthodes d'analyse multi-résidus par LC-MS

Cette méthode s'est développée depuis quelques années. A l'origine l'interfaçage avec le spectromètre de masse était la limite majeure du système. Aujourd'hui, l'utilisation d'interfaçages beaucoup plus performants utilisant des procédés électrospray (ESI) ou par ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) (paragraphe 2.1.2) permet l'analyse de résidus de pesticides. Le tableau 16 présente différentes conditions expérimentales récemment proposées dans la

littérature. Pour chacune de ces méthodes, les modes d'interfaçage sont précisés avec les limites de détection correspondantes.

7.4.2. Méthodes d'analyse multi-résidus utilisant une pré-séparation par CLHP

Comme l'a montré le chapitre précédent, le choix de la technique d'analyse dépend de la famille de pesticides à analyser. La Chromatographie Haute Performance est alors très souvent utilisée pour réaliser des pré-séparations de l'échantillon. Le fractionnement est alors obtenu en utilisant une phase polaire (phase normale) ce qui permet de séparer les pesticides en fonction de leur polarité, soit de leur famille physico-chimique. Ce sont généralement des adsorbants polaires tels que l'alumine, le Florisil ou le gel de silice. L'éluant utilisé est un gradient binaire de solvants apolaires.

Le plus souvent, juste avant cette étape, l'échantillon a été concentré à quelques ml. On utilise des colonnes de large diamètre pour pouvoir injecter des volumes importants sans affecter la résolution de la colonne. Ainsi un échantillon de 1 ml, par exemple, est fractionné après deux injections de 500 μ l.

Glotfelty *et al* (Glotfelty, 1990) ont proposé une méthode permettant de purifier et séparer un grand nombre de composés organophosphorés analysés dans le brouillard. L'ensemble des échantillons provenant de différents médias (filtres en fibre de verre, mousses en polyuréthane, eau) ont été pré-séparés en utilisant un mélange hexane/ ter-butyl méthyle éther. Ce mélange a été utilisé par un grand nombre d'équipes (Millet, 1996 ; Sanusi, 1996 ; Seiber, 1990).

Tableau 14 : Conditions d'analyse utilisées en Chromatographie en Phase Gazeuses (CPG)

| Auteurs | PESTICIDES RECHERCHES | Type d'injection | Colonne | Détecteur | LIMITES DE DETECTION |
|-----------------|---------------------------------------|------------------|--|-----------|----------------------|
| AFNOR, 1991 | Triazines | / | DB1, (30m×0,25 mm, film d'épaisseur 0,25µm) | SM | 0,05-0,1 µg/L |
| AFNOR, 1991 | Triazines | / | DB5, (60m×0,32 mm, film d'épaisseur 0,25µm) | NPD | 0,05-0,1 µg/L |
| EPA | Organochlorés | / | HP 608 (30m×0,53 mm, film d'épaisseur 0,5µm) | ECD/FID | / |
| EPA | Pesticides azotés ou phosphorés | / | HP-5MS ou HP 608 | NPD | / |
| Foreman, 1990 | Organochlorés | splitless | HP5, (25m×0,2 mm, film d'épaisseur 0,33µm) (Hewlett-Packard) | ECD | / |
| Haraguchi, 1995 | 39 pesticides (triazines, urées, ...) | splitless | HP Ultra-22, (5m×0,32 mm, film d'épaisseur 0,17µm), Hewlett-Packard) | SM | / |
| Glotfelty | Organophosphorés | Split (7:1) | DB1, (30m×0,32 mm, film d'épaisseur 0,25µm) | NPD | / |
| Schomburg, 1991 | Organophosphorés ; Oxons | | 30m×0,32 mm i.d. DB1+bonded-phase capillary | NPD | / |

Tableau 15 : Conditions d'analyse par Chromatographie Liquide Haute performance (CLHP)

| Auteur | Pesticides recherchés | Colonne | Gradient | Détecteur | Limite de détection (ng/L) |
|------------------|--|--|----------------------------|--------------|----------------------------|
| EPA | Triazines | RP-C18 (100×2,1 mm) | Eau / Acétonitrile | DAD | / |
| EPA 619 | Urées substituées | RP-C18 (100×2,1 mm) | Eau / Acétonitrile | DAD (245 nm) | / |
| Charrêteur, 1996 | triazines, triazoles, phénoxyacides et phénylurées | C18, 25 cm TSK ODS 80 TM(Varian) | Eau / Acétonitrile | DAD | / |
| Berg, 1995 | Triazines et leurs métabolites | ODS(30), (150×4,6mm), Phenomex, Torrance, CA | Eau / Acétonitrile (30:70) | DAD | 2-10 |

Le protocole utilisé par Millet (Millet, 1994) est schématisé en figure 15. Dans la première fraction ont été recueillis les composés les moins polaires, soit les organochlorés et acides phénoxyalcanoïques, dans la deuxième fraction, les organophosphorés et enfin dans la troisième les composés les plus polaires, soient les triazines et carbamates.

Ces méthodes de pré-concentration sont beaucoup moins onéreuses que les méthodes utilisant la chromatographie couplée à un spectromètre de masse. Elles semblent les mieux adaptées, même si elle nécessitent de nombreuses manipulations, à l'analyse d'une large gamme de pesticides issus d'échantillons collectés dans des milieux très différents (eau, gaz ou particules).

Tableau 16 : Conditions expérimentales pour des analyses en LC-MS

| Auteurs | Pesticides recherchés | Colonne | Gradient | Interface | Limite de détection (ng/l) |
|----------------|--|---------------------------|------------------|-----------|----------------------------|
| Lacorte, 1996 | Organophosphorés | C8 (250mm×4,6mm) | Méthanol/Eau | APCI | 5-37 |
| Itoh, 1996 | Organophosphorés | Nova-Pak C18 (15cm×3,9mm) | Méthanol/Eau | APCI | 2-5 |
| Giraud, 1997 | Triazines, urées substituées, N-méthylcarbamates | C18 (100mm×1,0mm) | Méthanol/Eau | ISP | 0,025-10 |
| Louter, 1997 | Organochlorés, triazines, amides, organophosphorés | C18 (100mm×1,0mm, 5µm) | Acétonitrile/Eau | PB | 0.05-0,2 |
| Slobonik, 1996 | Carbamates + métabolites | C18 (250mm×4,6mm) | Méthanol | PB | 100-8000 |
| Sennert, 1995 | Triazines, urées substituées, organophosphorés, amides, carbamates | C18 (125mm×3,0mm) | Méthanol/Eau | TSP | 1-100 |

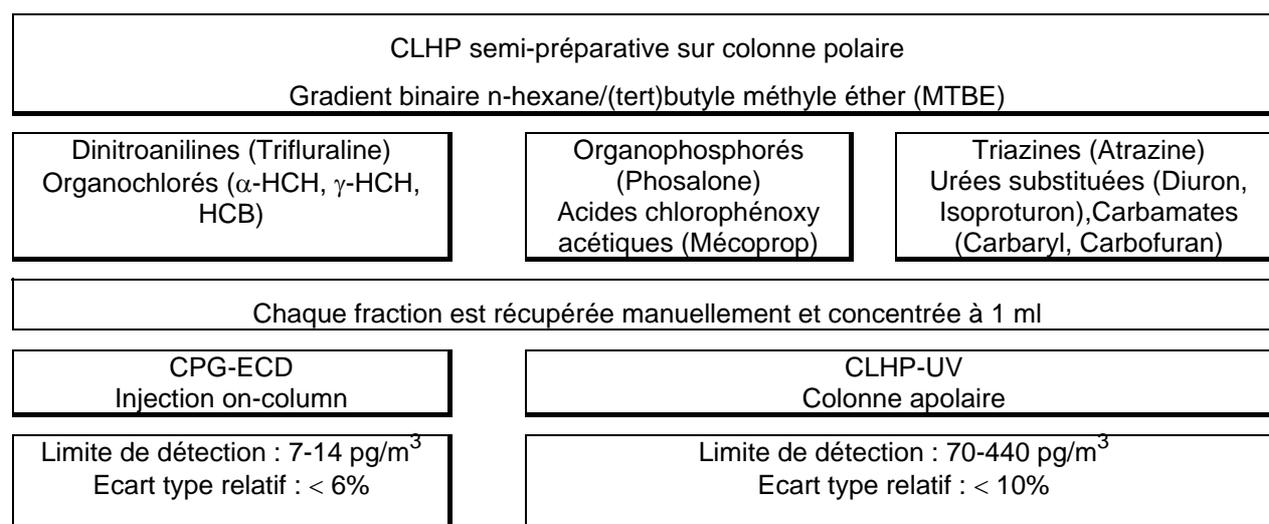


Figure 15 : Méthode multi-résidus pour la détermination de résidus de pesticides dans l'atmosphère.

8. CONCLUSION

Lors de leur épandage, les pesticides pénètrent dans l'atmosphère par envol du produit pulvérisé, par érosion éolienne des sols ou par volatilisation, cette dernière voie étant la voie majeure de transfert des pesticides dans l'atmosphère. Leur devenir est ensuite régi par trois mécanismes principaux, le transport, la dégradation chimique ou photochimique et la déposition. Les pesticides dissous dans les gouttelettes d'eau, sous forme gazeuse ou particulaire peuvent voyager sur de plus ou moins longues distances par l'intermédiaire des masses d'air. Les pesticides organochlorés, en particulier, peuvent suivre de très longues distances de transport et ont été identifiés dans des zones très isolées des sources. Leur durée de vie dans l'atmosphère est principalement régie par leur vitesse de réaction avec les autres espèces présentes. Ils peuvent subir des réactions de photo-oxydation ou de photolyse directe, la réaction avec les radicaux OH étant, pour un grand nombre de ces composés la voie majeure de dégradation.

Les pesticides présents dans l'atmosphère peuvent être prélevés dans l'eau de pluie ou dans la phase dissoute des brouillards. Les collecteurs d'eau de pluie sont généralement des systèmes simples. On différencie les systèmes permettant la collecte des dépôts secs et humides simultanément et ceux collectant uniquement les dépôts humides. La collecte dans les brouillards est plus difficile à mettre en place puisqu'elle nécessite la mise au point de techniques susceptibles de capter les gouttelettes. Le prélèvement des pesticides sous forme gazeuse ou particulaire se fait par des systèmes de pompage à "grand volume" permettant le piégeage des particules sur des filtres et des gaz sur des mousses ou résines.

Les méthodes d'extraction de l'ensemble de ces échantillons font appel à des techniques d'extraction liquide-liquide ou liquide-solide pour les échantillons liquides, des techniques d'extraction thermiques, par Soxhlet ou par agitation pour les échantillons gazeux ou les particules.

Les techniques chromatographiques en phase gazeuse ou liquide sont les techniques d'analyses les plus utilisées, chacune de ces techniques étant couplée au détecteur approprié (détecteur à Capture d'Electrons (ECD), Azote-Phosphore (NPD) pour la chromatographie en phase gazeuse, UV ou à barrettes de diodes pour la chromatographie en phase liquide). Cependant ces techniques ne permettant pas l'analyse de l'ensemble des familles chimiques de pesticides, de nouvelles méthodes se sont développées, appelées méthodes "multi-résidus". Le couplage de la chromatographie en phase liquide avec un spectromètre de masse s'est considérablement développé. La mise en œuvre de nouveaux systèmes d'interfaçage permet actuellement d'obtenir une meilleure sensibilité. Un grand nombre de ces méthodes d'analyse "multi-résidus" utilisent un protocole de pré-séparation des échantillons par HPLC permettant ainsi l'analyse des différentes familles chimiques de pesticides à l'aide des techniques classiques.

Bibliographie

- T. A. Albanis, P. J. Pomonis, A. Th. Sdoukos
Seasonal fluctuations of organochlorine and triazines pesticides in the aquatic system of Ioannina basin
Sci. Total. Environ., 1986(a), 58, 243-253
- T. A. Albanis, P. J. Pomonis, A. Th. Sdoukos
Organophosphorous and carbamates pesticides residues in the aquatic system of Ioannina basin and Kalamas river (Greece)
Chemosphere, 1986(b), 15(8), 1023-1034
- W. Behnke, C Zetsch
Über die reaktivität von lindan gegenüber OH-radikalen
Umweltbundesamt, Berlin, 1989
- T. A. Bellar, W. L. Budde
determination of nonvolatile organic compounds in aqueous environmental sample using liquid chromatography-mass spectrometry
Anal. Chem., 1988, 60, 2076-2083
- M. Berg, S. R. Müller, R. P. Schwarzenbach
Simultaneous determination of Triazines including Atrazine and their major metabolites Hydroxyatrazinen Desethylatrazine and Deisopropylatrazine in Natural waters
Analytical Chemistry, 1995, 67, 11, 1860-1865
- A. Berner
The collection of fog droplets by a jet impactation stage
Sci. Tot. Environ., 1988, 73, 217-228
- N. W. Billings, T. F. Bidleman
High volume collection of chlorinated hydrocarbons in urban air using three solid adsorbants
Atmospheric Environment, 1983, 17(2), 383-391
- E. Bolygo, N.C. Atreya
Fresenius J. Anal. Chem., 1991, 339, 423
C. Bourbon, K. Levsen
Analysis of pesticides and their degradation products in rainwater
- H. A. Bridgman
A simple wet-only rainfall collector
Water, Air and Soil Pollution, 1987, 33, 257-263
- H-R. Buser
Atrazine other s-Triazines herbicides in Lakes and in rain in Switzerland
Environ. Sci. Technol., 1990, 24, 1049-1058
- A.J. Cessna, L.A. Kerr
Use of automated thermal desorption system for gas chromatographic analysis of the herbicides trifluralin and triallate in air samples, J. of Chromatography, 1993, 642

C. Charrêteur, R. Colin, D. Morin, J.J. Péron, C.L. Madec
Procédure multi-méthodes pour le dosage des pesticides dans les eaux
Analisis, 1996, 24, 203-211

S. Cherif

Etude en laboratoire des cinétiques de volatilisation des pesticides épandus sur un sol et application à un modèle théorique
Université Louis Pasteur de Strasbourg, 1997

M. Cleemann, M.E. Poulsen, G. Hilbert

Long distance transport deposition of Lindane in Denmark
Nordic Seminar, November 14th-16th, 1994, Tune Landboskole, Denmark

J.L. Jr. Collett, B.C. Jr. Daube, J.W. Munger, M.R. Hoffmann

A comparison of two cloudwater/fogwater collectors: the Rotating Arm Collector and the Caltech Active Strand Cloudwater Collector
Atmospheric Environment, 1990, 24A, 1685-1692

B. Jr. Daube, K. D. Kimball, P.A. Lamar, K.C. Weaters

Two new round level cloud water sampler designs which reduce rain contamination
Atmospheric Environment, 1987, 21, 893-900

J.R. Dean, G. Wade, I. J. Barnabas

Review ; Determination of triazine herbicides in environmental samples
Journal of Chromatography A, 1996, 733, 295-335

A. Dekok

1ST EUROPEAN WORKSHOP ON PESTICIDE RESIDUES, ALKMAAR, THE NETHERLANDS, 10-12 JUNE 1996 - FOREWORD
Journal of Chromatography, 1997, 765, 1, 1-2

U. Dörfler, I.Scheunert

S-Triazine herbicides in rainwater with special reference to the situation in Germany
Chemosphere, 1997, 35, 2, 77-85

H.J.B. Emans, M.A. Beek, J.B.H.J. Linders

Evaluation system for pesticides (ESPE) 1. Agricultural pesticides. National Institute of Public Health and Environmental Protection (RIVM), report n°679101004, Bilthoven, Pays-Bas, 1992.

H.F. Enos, J.F. Thompson, J.B. Mann, R.F. Moseman

Determination of pesticide residue in air
Presented at the 163rd National Meeting of the American Chemical Society (PEST 022), Boston, Mass, April 1972

I. Ferrer, M.C. Hennion, D. Barcelo

Immunosorbents coupled on-line with liquid chromatography/ atmospheric pressure chemical ionization/ mass spectrometry for the part per trilloion level determination of pesticides in sediments and natural waters using low preconcentration volumes
Anal. Chem., 1997, 69, 4505-4514

- W.T.Foreman, T.F. Bidleman
Semivolatile organic compounds in the ambient air of Denver, Colorado
Atmospheric Environment, 1990, 24A(9), 2405-2416
- P. Foster, C. Ferrari, S. Turloni, K. Jourdan
Comportement d'un herbicide dans l'environnement. Etude de la volatilisation et de la dégradation de l'atrazine
Pollution atmosphérique, 1995, Janvier-Mars, 60-66
- J. Fournier
Chimie des pesticides
Technique et Documentation - Lavoisier, 1988, 351 pages
- S. Fuzzi, G. Cesari, F. Evangelisti, M.C. Facchini, G. Orsi
An automatic station for fog water collection
Atmospheric Environment, 1990, 24A, 2609-2614
- S. Galassi; E. Gosso; G. Tartari
PCBs and chlorinated pesticides in rains of northern Italy
Chemosphere, 1993, 27, 11, 2287-2293
- B. Gath, W. Jaeschke, R. Kubiak, I. Richer, F. Schmider, E. Zietz
Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd., 1993, 45, 134-143
- D.E. Glotfelty, J.N. Seiber, L. Liljedahl
In Proceedings, 1986 EPE/APCA Symposium on Measurements of Toxic Air Pollutants
U.S. EPA/Air Pollution Control Association, 1986, 168-175
- S.V. Hering, D.L. Blumenthal, R.L. Brewer, A. Gerthier, M. Hoffmann, J.A. Kadlec, K. Pettus
Field intercomparison of five types of fogwater collectors
Environ. Sci. Technol., 1987, 21, 654-663
- D.E. Glotfelty; J.N. Seiber; L.A. Liljedahl
Pesticides in fog
Nature, 1987, 325, 602-605
- D.E. Glotfelty
Volatilisation and wind erosion of soil surface applied atrazine, simazine, alachlore and toxaphen
J. Agric. Food Chem., 1989, 37, 546-551
- D.E. Glotfelty; G.H. Williams; H.P. Freeman; M.M. Leech
Regional atmospheric transport and deposition of pesticides in Maryland
Long range transport of pesticides, 1990(a), chapter 14, David A. Kurtz (Ed), Lewis Publishers, Inc
- D.E. Glotfelty; M.S. Majewski; J.N. Seiber
Distribution of several organophosphorus insecticides and their oxygen analogues in a foggy atmosphere, Environ. Sci. Technol., 1990(b), 24, 353-357
- D.A. Goolsby, E.M. Thurman
Herbicides and their metabolites in rainfall : Origin, transport and deposition patterns across the Midwestern and Northeastern United States, 1990-1991, Environ. Sci. Technol., 1997, 31, 1325-1333

- L.K. Granier; M. Chevreuil
Behaviour and spatial and temporal variations of polychlorinated biphenyls and lindane in the urban atmosphere of the Paris area, France
Atmospheric Environment, 1997, 31, 22, 3787-3802
- D. Grosjean, K. Fung, J. Harrison
Interaction of polycyclic aromatic hydrocarbons with atmospheric pollutants
Environ. Sci. Technol., 1983, 17, 673-679
- K. Haraguchi, E. Kitamura, A. Kido, T. Yamashita
Simultaneous determination of trace pesticides in urban air
Atmospheric environment, 1994, 28, 7, 1319-1325
- K. Haraguchi, E. Kitamura, T. Yamashita, A. Kido
Simultaneous determination of trace pesticides in urban precipitation
Atmospheric Environment, 1995, 29(2), 247-253
- S. Hatrik, J. Tekel
Extraction methodology and chromatography for the determination of residual pesticides in water
J. of Chromatography A, 1996, 733, 217-233
- J.E. Haugen, F. Wania, N. Ritter, M. Schlabach
Hexachlorocyclohexanes in air in Southern Norway. Temporal variation, Source allocation, and temperature dependence
Environ. Sci. Technol., 1998, 32, 217-224
- H.M.G. van der Werf
Evaluer l'impact des pesticides sur l'environnement
Courier de l'environnement n°31, août 1997
- S. V. Hering, D. L. Blumenthal, R. L. Brewer, A. Gerthier, M. Hoffmann, J. A. Kadlec, K. Pettus
Field intercomparison of five types of fogwater collectors
Environ. Sci. Technol., 1987, 21, 654-663
- E. A. Hogendoorn, R. Hoogerbrugge, R.A. Baumann, H. D. Meiring, A. P. J. M. de Jong, P. van Zoonen
Screening and analysis of polar pesticides in environmental monitoring programmes by coupled-column liquid chromatography and gas chromatography-mass spectrometry
Journal of Chromatography A, 1996, 754, 49-60
- R. Hüskes, W-U. Palm
Fate of airborne pesticides: Photochemical transformation of lindane and chlorothalonil
Eurotrac, 1994, 397-402
- R. Hüskes; K. Levsen
Photochemical transformation of pesticides in the atmosphere : identification and quantification of the photoproducts
The proceedings of EUROTRAC Symposium 94, 1994
- R. Hüskes; K. Levsen
Pesticides in rain , Chemosphere, 1997, 35, 3013-3024
- Index des produits phytosanitaires, 12e Edition, publié par l'ACTA

H. Iwata, S. Tanabe, R. Tatsukawa

A new view on the divergence of HCH isomer composition in oceanic air
Mar. Pollut. Bull., 1993, 26, 302-305

D.J. Jacob, R-F.T. Wang, R.C. Flagan

Fogwater collector design and characterization
Environ. Sci. Technol., 1984, 18, 827-833

D.J. Jacob, J.M. Waldman, M. Haghi, M.R. Hoffman, R.C. Flagan

Instrument to collect fogwater for chemical analysis
Rev. Sci. Instrum., 1985, 56, 1291-1293

W. Jaeschke, B. Gath, D. Pfäffin

Deposition monitoring of pesticides in Southern Germany
Nordic Seminar, November 14th-16th 1994, Tune Landboskole, Denmark, 1994

M.E. Jager, C. Bourbon, K. Levsen

Analysis of pesticides and their degradation products in rainwater: a probe into their atmospheric degradation

J.J. Jenkins, R.J. Cooper, A.S. Curtis

Comparison of pendimethalin airborne and dislodgeable residues following application to turfgrass
Long range transport of pesticides; David A. Kurtz (Ed), Lewis Publishers, Inc., 1990, 29-46

N.D. Johnson, D.A. Lane, W.H. Schroeder, W.M. Strachan

Measurements of selected organochlorine compounds in air near Ontario Lakes: Gas-Particle relationships
Long range transport of pesticides, 1990, chapter 8 ; David A. Kurtz (Ed), Lewis Publishers, Inc.

H. Kaupp, G. Umlauf

Atmospheric gas-particle partitioning of organic compounds: comparison of sampling methods
Atmospheric Environment, 1992, 26A (13), 2259-2267

E. Kirknel, G. Felding

Analysis of Selected Pesticides in rain in Denmark
Nordic Seminar, November 14th-16th 1994, Tune Landboskole, Denmark, 1994

O. Lode, O.M. Eklo, B. Holen, A. Svensen, A.M. Johnsen

Pesticides in precipitation in Norway
Nordic Seminar, November 14th-16th 1994, Tune Landboskole, Denmark, 1994

W. Klöpfer, E.G. Kohl

Ber. Battelle Inst., 1990, 286

A. H. Knap, K.S. Binley

The Occurrence and Distribution of Trace Organic Compounds in Bermuda Precipitation
Atmospheric Environment, 1988, 22, 7, 1411-1423

J. Kreuger

Pesticides in rainwater in Sweden
Nordic Seminar, November 14th-16th 1994, Tune Landboskole, Denmark, 1994

- E.S.C. Kwok, R. Atkinson, J. Arey
Gas-Phase Atmospheric Chemistry of Selected Thiocarbamates
Environ. Sci. Technol., 1992, 26, 1798-1807
- R.G. Lewis
Sampling and analysis of airborne pesticides.
"Air Pollution from Pesticides and Agricultural Processes", R.E. Lee, Jr (Ed), CRC Press, Cleveland, 1976, 51-94
- R.G. Lewis, A.R. Brown, M.D. Jackson
Evaluation of polyurethane foam for sampling of pesticides polychlorinated naphthalenes in ambient air
Analytical Chemistry, 1977, 49, 12, 1668-1672
- M.P. Ligoki, Leuenberger C., Pankow J. F.
Trace organic compounds in rain-II gas scavenging of neutral organic compounds
Atmospheric Environment, 1985, 19, 10, 1609-1617
- G.E. Likens, E.S. Edgerton, J.N. Galloay
The composition and deposition of organic carbon in precipitation
Tellus, 1983, 35B, 16-24
- O. Lode, O.M. Eklo, B. Holen, A. Svensen, A.M. Johnsen
Pesticides in precipitation in Norway
Nordic Seminar, November 14th-16th 1994, Tune Landboskole, Denmark, 1994
- C.H. Marvin, I.D. Brindle, R.P. Singh, C.D. Hall, M. Chiba
Simultaneous determination of traces concentrations of benomyl, carbendazim (MBC) and nine other pesticides in water using an automated on-line pre-concentration high-performance liquid chromatographic method
J. Chromat., 1990(a), 518, 242-249
- C.H. Marvin, I.D. Brindle, C.D. Hall, M. Chiba
Automated high-performance liquid chromatography for the determination of pesticides in water using solid phase extraction
Anal. Chem., 1990(b), 62, 1495-1498
- M. Millet
Etude de la composition chimique des brouillards et analyse des pesticides dans les phases liquide, gazeuse et particulaire de l'atmosphère
Université Louis Pasteur de Strasbourg, 1994
- H.M. Müller, H.J. Stan
J. High Resolut. Chromatogr., 1990, 13, 759-763
- M. W. Murray, A. W. Andren
Evaluation of a precipitation collector for PCB analysis
Atmospheric Environment, 1992, 26A (6), 1097-1101
- R.G. Nash, B.D. Hill
Modeling pesticide volatilization and soil decline under controlled conditions
Long range transport of pesticides, 1990, chapter 2 ; David A. Kurtz (Ed), Lewis Publishers, Inc

M. Oehme, H. Stray

Quantitative determination of ultra-traces of chlorinated compounds in high-volume air samples from the Arctic using polyurethane foam as collection medium

Fresenius Z. Anal. Chem., 1982, 311, 665-673

M. Oehme, S. Mano

The long-range transport of organic pollutants to the Arctic

Fresenius Z. Anal. Chem., 1984, 319, 141-146

M. Oehme, J-E. Haugen, M. Schlabach

Ambient air levels of persistent organochlorines in spring 1992 at Spitsbergen and the Norwegian mainland: comparison with 1984 results and quality control measures

Sci. Total Environ., 1995, 160/161, 139-152

W.U. Palm, M. Elend, H.U. Ktüger, C. Zetsch

Environ. Sci. Technol., in press

W.U. Palm, C. Zetsch

Investigation of the photochemistry and quantum yields of triazines using polychromatic irradiation and UV-spectroscopy as analytical tool

Intern. J. Environ. Anal. Chem., 1996, 65, 313-329

V. Pichon, M.C. Hennion

J. Chromatogr., 665 (1994), 269-281

D. Pimentel, L. Levitan

Pesticides: amounts applied and amounts reaching pests

Bioscience, 1986, 36, 86-91

Rapport annuel de l'UIPP (Union des Industries de la Protection des Plantes, 1986

A. Saez, D. Gomez de Barreda, M. Gamon, J. Garcia de la Cuadra, E. Lorenzo, C. Peris

UV detection of triazine herbicides and their hydroxylated and dealkylated degradation products in well water

Journal of Chromatography A, 1996, 721, 107-112

A. Sanusi

Comportement physico-chimique et transport des pesticides particulaires et gazeux dans l'atmosphère

Université Louis Pasteur de Strasbourg, 1996

A. Sanusi, M. Millet, H. Wortham, P. Mirabel

A multiresidue method for determination of trace levels of pesticides in the atmosphere

Analisis, 1997, 25, 302-308

J. Scharf; R. Wiesiollek, K. Bächmann

Pesticides in the atmosphere, Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 1992, 342, 813-816

R. Schewes, F. X. Maidl, G. Fischbeck, J. Lepschy von Gleissenthall, A. Süss

Trace determination of weathered atrazine and terbuthylazine and their degradation products in soil by high-performance liquid chromatography-diode-array detection

Journal of Chromatography, 1993, 641, 89-93

C.J. Schomburg, D.E. Glotfelty, J.N. Seiber
Pesticide occurrence and distribution in fog collected near Monterey, California
Environ. Sci. Technol., 1991, 25, 155-160

J.N. Seiber, J.E. Woodrow, T.M. Shafik, H.F. Enos
Determination of pesticides and their transformation products in air
In " Environmental Dynamics of Pesticides ", 1975, R. Haque and V. H. Freed (Eds), Plenum Press,
New York, 17-43.

J. Siebers, D. Gottschild, H.G. Nolting
DEPOSITION OF PESTICIDES IN NORTHERN GERMANY
Nordic Seminar, November 14th-16th 1994, Tune Landboskole, Denmark, 1994

W.F. Spencer, M.M. Cliath
Movement of pesticides from soil to the atmosphere
Long range transport of pesticides, 1990, chapter 1 ; David A. Kurtz (Ed), Lewis Publishers, Inc.

L. E. Topol
Differences in ionic compositions and behavior in winter rain and snow
Atmospheric Environment, 1986, 20, 347-355

M. Trevisan; C. Montepiani; L. Ragozza; C. Bartoletti; E. Ioannilli, Del Re A. A. M.
Pesticides in rainfall and air in Italy
Environmental pollution, 1993, 80, 31-39

T.A. Wehner, J.E. Woodrow, Y.H. Kim, J.N. Seiber
Multiresidue analysis of trace organic pesticides in air
Identification and analysis of organic pollutants in air ; L.H. Keith (Ed), Editeur Scientifique
Publishers, Inc., 1984, 273-290

A.M. Winer, R. Atkinson
Atmospheric reaction pathways and lifetimes for organophosphorus compounds
Long range transport of pesticides, 1990, chapter 9 ; David A. Kurtz (Ed), Lewis Publishers, Inc.

K. Yamaguchi, T. Tatano, F. Tanaka, M. Nakao, M. Gomyoda, H. Hioshi
An analysis of precipitation chemistry measurements in Shimane, Japan
Atmospheric Environment, 1991, 25A, 285-291

T. Yamashita, K. Haraguchi, A. Kido, H. Matushita
J. Chromatogr. A., 1993, 657, 405-411

J.M. Zabik; J.N. Seiber
Atmospheric transport of Organophosphate pesticides from California's Central Valley to the Sierra
Nevada Mountains
J. Environ. Qual., 1993, 22, 80-90

ANNEXE A

FICHES TECHNIQUES POUR LES COMPOSES SUIVANTS :

| | |
|----------------------|----------------------|
| Alachlor | Aldrine |
| Atrazine | Carbofuran |
| Chlorthalonil | Chlortoluron |
| p,p' DDT | p,p' DDE |
| p,p' DDD | Endosulfan |
| Heptacchlore | Lindane (γ) |
| Lindane (α) | Isoproturon |
| Diuron | Dieldrine |
| Chlordane | Chlordecone |
| Mirex | Toxaphene |
| Endrine | Trifluraline |
| Dichlorprop P | Mecoprop |

| |
|-----------------|
| ALACHLOR |
|-----------------|

| | |
|--------------------------------------|----------------------|
| Groupe chimique | Amide |
| Utilisation | Herbicide |
| Formule chimique | $C_{14}H_{20}ClNO_2$ |
| Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$) | 269 |
| n° CAS | |

| | |
|---|-------------------------------|
| Point de fusion ($^{\circ}C$) | 39,5-41,5 |
| Pression de vapeur ($25^{\circ}C$) (hPa) | $2,9 \cdot 10^{-5}$ |
| Solubilité dans l'eau ($25^{\circ}C$) ($g \cdot l^{-1}$) | 0,242 |
| Constante d'Henry ($25^{\circ}C$) ($Pa/m^3 \cdot mol^{-1}$) | $1,1 \cdot 10^{-3}$ (mesurée) |
| Répartition Air/Eau ($25^{\circ}C$) | $1,3 \cdot 10^{-6}$ (estimée) |

| | |
|-------------------------------|------|
| Toxicité aïgue (DL50) (mg/kg) | 1200 |
| Toxicité chronique | |

| | |
|--------------------------|--|
| Utilisation | Désherbage du maïs |
| Conditions d'application | Applicable en pré-levée dans les 5 jours qui suivent le semis sur terre propre |

| |
|--|
| Prioritaire sur la liste européenne pour la surveillance de la qualité des eaux souterraines et superficielles (Toxicité pour l'homme et écotoxicité) |
| Interdit en Allemagne, Danemark, Hollande, Finlande, Suède, Irlande, Angleterre, Luxembourg, Autriche et Belgique. En Italie seulement pour le maïs (dose max < 2600 g/ha) |

| |
|----------------|
| ALDRINE |
|----------------|

| | |
|--|--|
| Groupe chimique Utilisation Formule chimique Masse molaire (g.mol ⁻¹) n° CAS | Organo-chloré Insecticide $C_{12}H_8Cl_6$ 365 309-00-2 |
|--|--|

| | |
|---|--|
| Point de fusion (°C) | |
| Pression de vapeur (25°C) (mmHg) | 6.10^{-5} [600] |
| Solubilité dans l'eau (25°C) (g.l ⁻¹) | 2.10^{-4} [600] ; pratiquement insoluble |
| Constante d'Henry (25°C) (atm ³ .mol ⁻¹) | $4,96.10^{-4}$ [600] |
| Répartition Air/Eau (25°C) | |

| | |
|---------------------------------|--------------------------|
| DL 50 pour le rat par ingestion | >DDT ou lindane 49 mg/kg |
|---------------------------------|--------------------------|

| | |
|---------------------|---|
| Utilisation | Traitement des sols ; Substance interdite d'emploi en agriculture (arrêté du 2.10.72) |
| Conditions d'emploi | |

| |
|-----------------|
| ATRAZINE |
|-----------------|

| | |
|--------------------------------------|------------------|
| Groupe chimique | Triazines |
| Utilisation | Herbicide |
| Formule chimique | $C_8H_{14}ClN_5$ |
| Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$) | 215,7 |
| n° CAS | 1912-24-9 |

| | |
|---|-------------------------------|
| Point de fusion ($^{\circ}C$) | 175-177 |
| Pression de vapeur ($20^{\circ}C$) (hPa) | $3 \cdot 10^{-7}$ [600] |
| Solubilité dans l'eau ($20^{\circ}C$) ($g \cdot l^{-1}$) | 0,03 [600] |
| Constante d'Henry ($20^{\circ}C$) ($Pa/m^3 \cdot mol^{-1}$) | $2,9 \cdot 10^{-}$ (estimée) |
| Répartition Air/Eau ($25^{\circ}C$) | $1,1 \cdot 10^{-3}$ (mesurée) |

| | |
|---------------------|--|
| Utilisation | Maïs : 1500g/ha ; 1000g/ha à partir de 1998 |
| Conditions d'emploi | Applicable en pré-levée ou au stade plantule de la mauvaise herbe. En pré-semis du maïs avec incorporation |

| |
|---|
| Prioritaire sur la liste européenne pour la surveillance de la qualité des eaux souterraines et superficielles (Toxicité pour l'homme et écotoxicité) |
| Interdit en Allemagne, Danemark, Hollande, Finlande, Suède, Irlande et Italie (1996) |

| |
|---|
| <p>Absorbée par les racines mais également en partie par les feuilles (au contraire de la simazine qui ne l'est que par les racines) ; 15 fois plus soluble dans l'eau que la simazine. Remarquable efficacité à l'égard des graminées adventives et de nombreuses herbes dicotylédones. Durée d'action de 2 à 6 mois et plus</p> |
|---|

| |
|-------------------|
| CARBOFURAN |
|-------------------|

| | |
|--|---|
| Groupe chimique Utilisation Formule chimique Masse molaire (g.mol ⁻¹) n° CAS | Carbamates Insecticide $C_{12}C_{15}NO_3$ |
|--|---|

| | |
|--|---------|
| Point de fusion (°C) Pression de vapeur (25°C) (hPa) Solubilité dans l'eau (20°C) (g.l ⁻¹) Constante d'Henry (25°C) (Pa/m ³ .mol ⁻¹) Répartition Air/Eau (25°C) | 700 ppm |
|--|---------|

| | |
|---------------------------------|----------|
| DL 50 pour le rat par ingestion | 18 mg/kg |
|---------------------------------|----------|

| | |
|--|---|
| Utilisation Conditions d'emploi | Insectes du sol, Myriapodes, Mouches et pucerons de la Betterave Utilisable uniquement en traitement de sol avec localisation dans la raie des semis en culture de betteraves et culture de maïs |
|--|---|

| |
|----------------------|
| CHLORTHALONIL |
|----------------------|

| | |
|--|--|
| Groupe chimique Utilisation Formule chimique Masse molaire (g.mol ⁻¹) n° CAS | Dérivés phtaliques Fongicide C ₈ C ₁₄ N ₂ 265,9 1897-45-6 |
|--|--|

| | |
|--|---|
| Point de fusion (°C) Pression de vapeur (25°C) (hPa) Pression de vapeur (25°C) (hPa) Pression de vapeur (40°C) (hPa) Solubilité dans l'eau (20°C) (g.l ⁻¹) Constante d'Henry (25°C) (Pa/m ³ .mol ⁻¹) Répartition Air/Eau (25°C) | 250-251 5,72.10 ⁻⁹ 0,0013 0.013 0,0006 0,02 6.10 ⁻⁶ |
|--|---|

| | |
|---------------------------------|--------------|
| DL 50 pour le rat par ingestion | 10 000 mg/kg |
|---------------------------------|--------------|

| | |
|--|--|
| Utilisation Conditions d'emploi Nom commercial | Mildiou de la pomme de terre, maladies des cultures florales (150 g/hl) ; maladies des pelouses et gazons Interdit 7 jours avant la récolte Daconil 2787 |
|--|--|

| |
|---------------------|
| CHLORTOLURON |
|---------------------|

| | |
|--|---|
| Groupe chimique Utilisation Formule chimique Masse molaire (g.mol ⁻¹) n° CAS | Urées substituées Herbicide $C_{10}H_{12}ClN_2O$ 212,7 15545-48-9 |
|--|---|

| | |
|---|--|
| Pression de vapeur (20°C) (hPa) Solubilité dans l'eau (20°C) (g.l ⁻¹) Constante d'Henry (20°C) (Pa/m ³ .mol ⁻¹) Répartition Air/Eau (25°C) DL 50 pour le rat par ingestion | $1,7.10^{-7}$ 0,07 ; 10 ppm (très peu soluble) $5,2.10^{-5}$ 10 000 mg/kg |
|---|--|

| | |
|--|---|
| Utilisation Conditions d'emploi | Désherbage des blés tendres d'hiver, orge d'hiver et escourgeon Applicable en pré-levée, entre les semis et la levée de la céréale ou en post-levée sur une céréale saine et vigoureuse pendant le tallage et de préférence à son début |
|--|---|

| |
|--|
| Prioritaire sur la liste européenne pour la surveillance de la qualité des eaux souterraines et superficielles (Toxicité pour l'homme et écotoxicité) |
|--|

| |
|----------------------|
| Interdit au Danemark |
|----------------------|

p,p'-DDT ou Zeidane

| | |
|--------------------------------------|--|
| Groupe chimique | Organochlorés |
| Utilisation | Insecticide |
| Formule chimique | C ₁₄ H ₉ Cl ₅ |
| Masse molaire (g.mol ⁻¹) | 354 |
| n° CAS | 50-29-3 |

| | |
|---|---|
| Point de fusion (°C) | |
| Pression de vapeur (25°C) (mmHg) | 1,5.10 ⁻⁷ [600]; |
| Solubilité dans l'eau (25°C) (g.l ⁻¹) | 1,28.10 ⁻⁶ [600]; 1.10 ³ ** |
| Constante d'Henry (25°C) (atm ³ .mol ⁻¹) | 5,2.10 ⁻⁵ [600]; |
| Répartition Air/Eau (25°C) | |
| Constante d'adsorption sur les sols (µg/g)/(µg/ml) | 240*** |

| | |
|---------------------------------|-----------|
| DL 50 pour le rat par ingestion | 113 mg/kg |
|---------------------------------|-----------|

Fait l'objet d'un retrait d'homologation pour tous les usages agricoles

** Irmann (1965)

*** W.J. Lyman, WF Reehl, DH rosenblatt, Hansbook of Chemical Property Estimation Methods, McGraw-Hill, New Yok, 1981

| |
|-----------------|
| p,p'-DDE |
|-----------------|

| | |
|--------------------------------------|---------------------|
| Groupe chimique | Organochlorés |
| Utilisation | Insecticide |
| Formule chimique | |
| Masse molaire (g.mol ⁻¹) | |
| n° CAS | 3547-04-4 ; 72-55-9 |

| | |
|--|----------------------------|
| Point de fusion (°C) | |
| Pression de vapeur (25°C) (mmHg) | |
| Solubilité dans l'eau (25°C) (g.l ⁻¹) | 1,3.10 ⁻⁶ [600] |
| Constante d'Henry (25°C) (Pa/m ³ .mol ⁻¹) | |
| Répartition Air/Eau (25°C) | |
| Constante d'adsorption sur les sols (µg/g)/(µg/ml) | |

| | |
|---------------------------------|--|
| | |
| DL 50 pour le rat par ingestion | |

| |
|---|
| Fait l'objet d'un retrait d'homologation pour tous les usages agricoles |
|---|

| |
|-----------------|
| p,p'-DDD |
|-----------------|

| | |
|--------------------------------------|---------------|
| Groupe chimique | Organochlorés |
| Utilisation | Insecticide |
| Formule chimique | |
| Masse molaire (g.mol ⁻¹) | 320 |
| n° CAS | 72-54-8 |

| | |
|--|-----------------------------|
| Point de fusion (°C) | |
| Pression de vapeur (25°C) (mmHg) | 1,5.10 ⁻⁷ [600] |
| Solubilité dans l'eau (25°C) (g.l ⁻¹) | 5.10 ⁻⁹ [600] |
| Constante d'Henry (25°C) (Pa/m ³ .mol ⁻¹) | 1,26.10 ⁻² [600] |
| Répartition Air/Eau (25°C) | |
| Constante d'adsorption sur les sols (µg/g)/(µg/ml) | |

| | |
|---------------------------------|--|
| DL 50 pour le rat par ingestion | |
|---------------------------------|--|

| |
|-------------------|
| ENDOSULFAN |
|-------------------|

| | |
|--|---|
| Groupe chimique Utilisation Formule chimique Masse molaire (g.mol ⁻¹) n° CAS | Organo-chloré Insecticide $C_9H_7Cl_6O_3S$ 406,9 115-29-7 |
|--|---|

| | |
|---|--|
| Pression de vapeur (80°C) (hPa) Pression de vapeur (25°C) (hPa) Solubilité dans l'eau (20°C) (g.l ⁻¹) Constante d'Henry (25°C) (Pa/m ³ .mol ⁻¹) Répartition Air/Eau (25°C) | 0,012 $2,2 \cdot 10^{-7}$ $3,2 \cdot 10^{-4}$ 0,027-1,7 (estimée) |
|---|--|

| | |
|---------------------------------|----------------|
| DL 50 pour le rat par ingestion | 50 à 110 mg/kg |
|---------------------------------|----------------|

| | |
|---------------------|--|
| Utilisation | Doryphore ; Pucerons des arbres fruitiers, des cultures légumières et ornementales ; insectes des oléagineux (en pulvérisation) et des luzernes à graines |
| Conditions d'emploi | interdit 15 jours avant la récolte |

| |
|--|
| Prioritaire sur la liste européenne pour la surveillance de la qualité des eaux souterraines et superficielles (Toxicité pour l'homme et écotoxicité) |
| Interdit en Allemagne, Danemark, Hollande |

| |
|--------------------|
| HEPTACHLORE |
|--------------------|

| | |
|--------------------------------------|-----------------|
| Groupe chimique | Organo-chloré |
| Utilisation | Insecticide |
| Formule chimique | $C_{10}H_5Cl_7$ |
| Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$) | 313 |
| n° CAS | |

| | |
|--|---|
| Pression de vapeur (25°C) (mmHg) | $3 \cdot 10^{-4}$ [600] |
| Solubilité dans l'eau (25°C) ($g \cdot l^{-1}$) | $0,56 \cdot 10^{-3}$ [600] ; insoluble dans l'eau |
| Constante d'Henry (25°C) ($Pa/m^3 \cdot mol^{-1}$) | $1,48 \cdot 10^{-3}$ [600] |
| Répartition Air/Eau (25°C) | |

| | |
|---------------------------------|-----------|
| DL 50 pour le rat par ingestion | 100 mg/kg |
|---------------------------------|-----------|

| | |
|---------------------|---|
| Utilisation | Traitement des sols ; Substance interdite d'emploi en agriculture(arrêtédu 2.10.72) |
| Conditions d'emploi | |

| |
|--|
| LINDANE (γ-HCH) |
|--|

| | |
|--------------------------------------|--------------|
| Groupe chimique | Organochloré |
| Utilisation | Insecticide |
| Formule chimique | $C_6H_6Cl_6$ |
| Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$) | |
| n° CAS | 58-89-9 |

| | |
|--|----------------------------------|
| Point de fusion ($^{\circ}C$) | |
| Pression de vapeur ($25^{\circ}C$) (mmHg) | $8 \cdot 10^{-5}$ |
| Solubilité dans l'eau ($25^{\circ}C$) ($g \cdot l^{-1}$) | $5,6 \cdot 10^{-3}$ ** ; 10ppm |
| Constante d'Henry ($10^{\circ}C$) ($atm/m^3 \cdot mol^{-1}$) | $1,26 \cdot 10^{-6}$ (mesurée) * |
| Répartition Air/Eau ($25^{\circ}C$) | |
| Constante d'adsorption sur les sols ($\mu g/g$)/($\mu g/ml$) | 2,5*** |

| | |
|---------------------------------|-----------|
| DL 50 pour le rat par ingestion | 125 mg/kg |
|---------------------------------|-----------|

| | |
|---------------------|--|
| Utilisation | Doryphore (poudrage); Anthonomes du pommier et poirier ; Pucerons des arbres fruitiers et cultures légumières (poudrage) ; insectes du colza (pulvérisation ou poudrage selon les ravageurs). Désinsectisation des semences. Traitement des sols |
| Conditions d'emploi | |

| |
|--|
| Agit par contact, ingestion et inhalation sur presque tous les ordres d'insectes |
|--|

| |
|---|
| Prioritaire sur la liste européenne pour la surveillance de la qualité des eaux souterraines et superficielles (Toxicité pour l'homme et écotoxicité) |
| Interdit au Danemark (1994) |

** Irmann (1965)

*J. R. Kucklick, D.A. Hinckley, t.F. Bildeman, Determination of Henry's law constant for hexachlorocyclohexanes in distilled water and artificial seawater as a function of temperature, Marine chemistry, 1991, 34, 197-209

*** W.J. Lyman, WF Reehl, DH rosenblatt, Hansbook of Chemical Property Estimation Methods, McGraw-Hill, New Yok, 1981

| α-HCH | |
|--|---|
| Groupe chimique Utilisation Formule chimique Masse molaire (g.mol ⁻¹) n° CAS | Organochlorés Insecticide C ₆ H ₆ Cl ₆ |
| Point de fusion (°C) Pression de vapeur (25°C) (hPa) Solubilité dans l'eau (25°C) (g.l ⁻¹) Constante d'Henry (25°C) (Pa/m ³ .mol ⁻¹) Répartition Air/Eau (25°C) | 2.10 ³ ** |

** Irmann (1965)

| |
|--------------------|
| ISOPROTURON |
|--------------------|

| | |
|--|---|
| Groupe chimique Utilisation Formule chimique Masse molaire (g.mol ⁻¹) n° CAS | Urées substituées Herbicide C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O 206,3 123-59-6 |
|--|---|

| | |
|--|---|
| Pression de vapeur (20°C) (hPa) Solubilité dans l'eau (20°C) (g.l ⁻¹) Constante d'Henry (20°C) (Pa/m ³ .mol ⁻¹) Répartition Air/Eau (25°C) | 3,3.10 ⁻⁸ 0.065 ; 0.055 ; 70 ppm (très peu soluble) 1,1.10 ⁻⁵ (estimée) |
|--|---|

| | |
|---------------------------------|------------|
| DL 50 pour le rat par ingestion | 3600 mg/kg |
|---------------------------------|------------|

| | |
|--|--|
| Utilisation Conditions d'emploi | Désherbage des blé tendres et orges d'hiver Utilisable en post-levée de la culture |
|--|--|

| |
|--|
| Prioritaire sur la liste européenne pour la surveillance de la qualité des eaux souterraines et superficielles (Toxicité pour l'homme et écotoxicité) |
|--|

| |
|---------------|
| DIURON |
|---------------|

| | |
|--|--|
| Groupe chimique Utilisation Formule chimique Masse molaire (g.mol ⁻¹) n° CAS | Urées substituées Herbicide <chem>C9H11N2OCl2</chem> 330-54-1 |
|--|--|

| | |
|---|---|
| Pression de vapeur (25°C) (hPa) Solubilité dans l'eau (25°C) (g.l ⁻¹) Constante d'Henry (25°C) (Pa/m ³ .mol ⁻¹) Répartition Air/Eau (25°C) DL 50 pour le rat par ingestion | 42 ppm (peu soluble) 3 600 mg/kg |
|---|---|

| | |
|--|--|
| Utilisation Conditions d'emploi | Désherbage des vignes et vergers d'arbres fruitiers à pépins ; asperges ; légumineuses fourragères et luzerne à grinesendres d'hiver, orge d'hiver et escourgeon Applicable pendant le repos végétatif à la sortie de l'hiver, lorsque les mauvaises herbes sont encore au stade plantule |
|--|--|

| |
|--|
| Prioritaire sur la liste européenne pour la surveillance de la qualité des eaux souterraines et superficielles (Toxicité pour l'homme et écotoxicité) |
|--|

| |
|------------------|
| DIELDRINE |
|------------------|

| | |
|--|---|
| Groupe chimique Utilisation Formule chimique Masse molaire (g.mol ⁻¹) n° CAS | Organo-chloré Insecticide $C_{12}H_8Cl_6O$ 60-57-1 |
|--|---|

| | |
|--|--|
| Pression de vapeur (25°C) (hPa) Solubilité dans l'eau (25°C) (g.l ⁻¹) Constante d'Henry (25°C) (Pa/m ³ .mol ⁻¹) Répartition Air/Eau (25°C) | |
|--|--|

| | |
|---------------------------------|--------------------------|
| DL 50 pour le rat par ingestion | >DDT ou lindane 34 mg/kg |
|---------------------------------|--------------------------|

| | |
|------------------------------------|--|
| Utilisation Conditions d'emploi | Traitement des sols ; Substance interdite d'emploi en agriculture(arrêtédu 2.10.72) |
|------------------------------------|--|

| |
|------------------|
| CHLORDANE |
|------------------|

| | |
|--|---|
| Groupe chimique Utilisation Formule chimique Masse molaire (g.mol ⁻¹) n° CAS | Organo-chloré Insecticide $C_{10}H_6Cl_8$ |
|--|---|

| | |
|--|----------------------|
| Pression de vapeur (25°C) (hPa) Solubilité dans l'eau (25°C) (g.l ⁻¹) Constante d'Henry (25°C) (Pa/m ³ .mol ⁻¹) Répartition Air/Eau (25°C) | insoluble dans l'eau |
|--|----------------------|

| | |
|---------------------------------|-----------|
| DL 50 pour le rat par ingestion | 335 mg/kg |
|---------------------------------|-----------|

| | |
|--|--|
| Utilisation Conditions d'emploi | Traitement des sols ; Substance interdite d'emploi en agriculture(arrêtédu 2.10.72) |
|--|--|

| |
|--------------------|
| CHLORDECONE |
|--------------------|

| | |
|--|--|
| Groupe chimique Utilisation Formule chimique Masse molaire (g.mol ⁻¹) n° CAS | Organo-chloré Insecticide C ₁₀ Cl ₁₀ O |
|--|--|

| | |
|--|----------------------|
| Pression de vapeur (25°C) (hPa) Solubilité dans l'eau (25°C) (g.l ⁻¹) Constante d'Henry (25°C) (Pa/m ³ .mol ⁻¹) Répartition Air/Eau (25°C) | insoluble dans l'eau |
|--|----------------------|

| | |
|---------------------------------|----------|
| DL 50 pour le rat par ingestion | 95 mg/kg |
|---------------------------------|----------|

| | |
|--|--|
| Utilisation Conditions d'emploi | Traitement des sols ; Charançon du bananier |
|--|--|

MIREX
(Perchlordécone)

| | |
|--|--|
| Groupe chimique Utilisation Formule chimique Masse molaire (g.mol ⁻¹) n° CAS | Organo-chloré Insecticide C ₁₀ Cl ₁₂ |
|--|--|

| | |
|--|------------------------|
| Pression de vapeur (25°C) (hPa) Solubilité dans l'eau (25°C) (g.l ⁻¹) Constante d'Henry (25°C) (Pa/m ³ .mol ⁻¹) Répartition Air/Eau (25°C) | pratiquement insoluble |
|--|------------------------|

| | |
|---------------------------------|-----------|
| DL 50 pour le rat par ingestion | 312 mg/kg |
|---------------------------------|-----------|

| | |
|------------------------------------|--|
| Utilisation Conditions d'emploi | fourmis Phytotoxique ; traiter avant la mise en culture sur sol nu. ne pas appliquer le produit à proximité d'un point d'eau. |
|------------------------------------|--|

| |
|------------------|
| TOXAPHENE |
|------------------|

| | |
|---|---|
| Groupe chimique Utilisation Formule chimique Masse molaire (g.mol^{-1}) n° CAS | Organo-chloré Insecticide $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_8$ |
|---|---|

| | |
|---|--|
| Pression de vapeur (25°C) (hPa) Solubilité dans l'eau (25°C) (g.l^{-1}) Constante d'Henry (25°C) ($\text{Pa/m}^3.\text{mol}^{-1}$) Répartition Air/Eau (25°C) | |
|---|--|

| | |
|---------------------------------|--|
| DL 50 pour le rat par ingestion | |
|---------------------------------|--|

| | |
|--|---|
| Utilisation Conditions d'emploi | Insectes du colza (en pulvérisation ou poudrage e selon les ravageurs) ; Cécidomyies des luzernes ; Doryphore ; mouche de la bettrave Interdit 21 jours avant la récolte |
|--|---|

| |
|----------------|
| ENDRINE |
|----------------|

| | |
|--|---|
| Groupe chimique Utilisation Formule chimique Masse molaire (g.mol ⁻¹) n° CAS | Organo-chloré Insecticide 72-20-8 |
|--|---|

| | |
|--|--|
| Pression de vapeur (25°C) (hPa) Solubilité dans l'eau (25°C) (g.l ⁻¹) Constante d'Henry (25°C) (Pa/m ³ .mol ⁻¹) Répartition Air/Eau (25°C) | |
|--|--|

| | |
|---------------------------------|--|
| DL 50 pour le rat par ingestion | |
|---------------------------------|--|

| | |
|------------------------------------|--|
| Utilisation Conditions d'emploi | |
|------------------------------------|--|

| |
|---------------------|
| TRIFLURALINE |
|---------------------|

| | |
|--|--|
| Groupe chimique Utilisation Formule chimique Masse molaire (g.mol ⁻¹) n° CAS | Toluidines Herbicide $C_{13}H_{16}O_4F_3N_3$ 335,5 1582-09-8 |
|--|--|

| | |
|---|--|
| Pression de vapeur (25°C) (hPa) Solubilité dans l'eau (20-25°C) (g.l ⁻¹) Constante d'Henry (23°C) (Pa/m ³ .mol ⁻¹) Répartition Air/Eau (25°C) | $1,34 \cdot 10^{-4}$ $3 \cdot 10^{-4}$ 5,2 (mesurée) |
|---|--|

| | |
|---------------------------------|-------------|
| DL 50 pour le rat par ingestion | 5 000 mg/kg |
|---------------------------------|-------------|

| | |
|--|--|
| Utilisation Conditions d'emploi | Désherbage du colza, tournesol, du chou, de l'ail d'automne ; des pépinières et terrains destinés au repiquage des plants forestiers, fruitiers et ornementaux, du dahlia le produit doit être incorporé au sol dans les 4h qui suivent le traitement |
|--|--|

| |
|--|
| Prioritaire sur la liste européenne pour la surveillance de la qualité des eaux souterraines et superficielles (Toxicité pour l'homme et écotoxicité) Inhibe la germination des graines et doit donc, pour empêcher la levée des adventices, être intimement mélangé à la terre. Par ailleurs, il est volatil et sensible à la lumière. Sa rémanence dans le sol est d'environ 3 mois |
|--|

DICHLORPROP P
(2,4 DP)

| | |
|--|--|
| Groupe chimique Utilisation Formule chimique Masse molaire (g.mol ⁻¹) n° CAS | Phénoxy Herbicide C ₉ H ₈ Cl ₂ O ₃ |
|--|--|

| | |
|--|--|
| Pression de vapeur (25°C) (hPa) Solubilité dans l'eau (25°C) (g.l ⁻¹) Constante d'Henry (25°C) (Pa/m ³ .mol ⁻¹) Répartition Air/Eau (25°C) | |
|--|--|

| | |
|---------------------------------|-----------|
| DL 50 pour le rat par ingestion | 800 mg/kg |
|---------------------------------|-----------|

| | |
|--|--|
| Utilisation Conditions d'emploi | Désherbage des céréales d'hiver et de printemps |
|--|--|

Utilisé sous forme de sel de potassium ou de sels d'amines en association avec le
2,4D (pour compléter ses possibilités)

**MECOPROP
(MCP)**

| | |
|--|--|
| Groupe chimique Utilisation Formule chimique Masse molaire (g.mol ⁻¹) n° CAS | Phénoxy Herbicide C ₁₀ H ₁₁ ClO ₃ |
|--|--|

| | |
|--|--|
| Pression de vapeur (25°C) (hPa) Solubilité dans l'eau (25°C) (g.l ⁻¹) Constante d'Henry (25°C) (Pa/m ³ .mol ⁻¹) Répartition Air/Eau (25°C) | |
|--|--|

| | |
|---------------------------------|-----------|
| DL 50 pour le rat par ingestion | 650 mg/kg |
|---------------------------------|-----------|

| | |
|------------------------------------|---|
| Utilisation Conditions d'emploi | Désherbage des céréales Applicable à partir du plein tallage et avant le gonflement |
|------------------------------------|---|

| |
|---|
| Utilisé sous forme de sel de potassium ou de sels d'amines en association avec le 2,4D (pour compléter ses possibilités) |
|---|

ANNEXE B

**Exemple d'analyses
chromatographiques de pesticides**

Exemples de chromatogrammes

Conditions opératoires

Colonne DB5 longueur 60 m ;
diamètre interne : 0,32 mm ;
épaisseur de phase : 0,25 µm.

Débit : 1,5 ml/min.

Programmation de température : 1 min à 50 °C,
montée à 200 °C à 20 °C/min, 10 min à 200 °C,
montée à 250 °C à 5 °C/min, montée à 300 °C
à 10 °C/min.

Détecteur : thermoionique.

Injection : 1 µl.

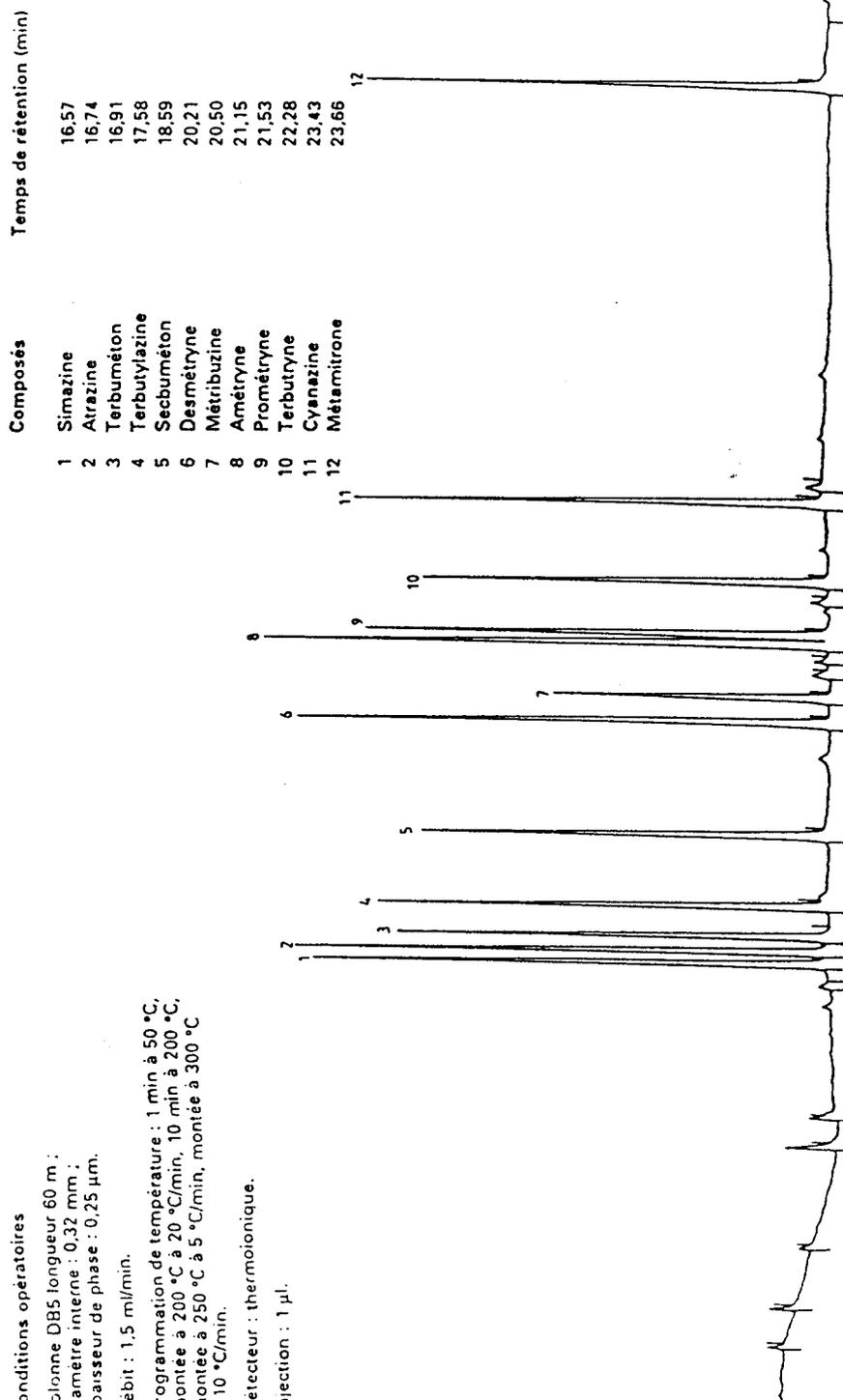


Figure D.1 : chromatogramme 1

Conditions opératoires

Colonne DB1 longueur 30 m ;
diamètre interne : 0,25 mm ;
épaisseur de phase : 0,25 µm.
Débit : 1,5 ml/min.

Programmation de température :
montée de 100 à 190 °C à 5 °C/min.
Détecteur : spectrométrie de masse.
Injection : 1 µl.

| | Composés | Temps de rétention (min) |
|--------|--------------------------|--------------------------|
| 1 | Simazine | 16,44 |
| 2 | Atrazine | 17,05 |
| 3 | Terbuméton | 17,33 |
| 4 | Terbutylazine | 17,46 |
| 5 | Secbuméton | 18,36 |
| 6 et 7 | Desmétrine + Métribuzine | 19,40 |
| 8 | Amétryne | 20,49 |
| 9 | Prométryne | 21,08 |
| 10 | Terbutryne | 21,52 |
| 11 | Cyanazine | 22,29 |
| 12 | Métamitron | 23,66 |

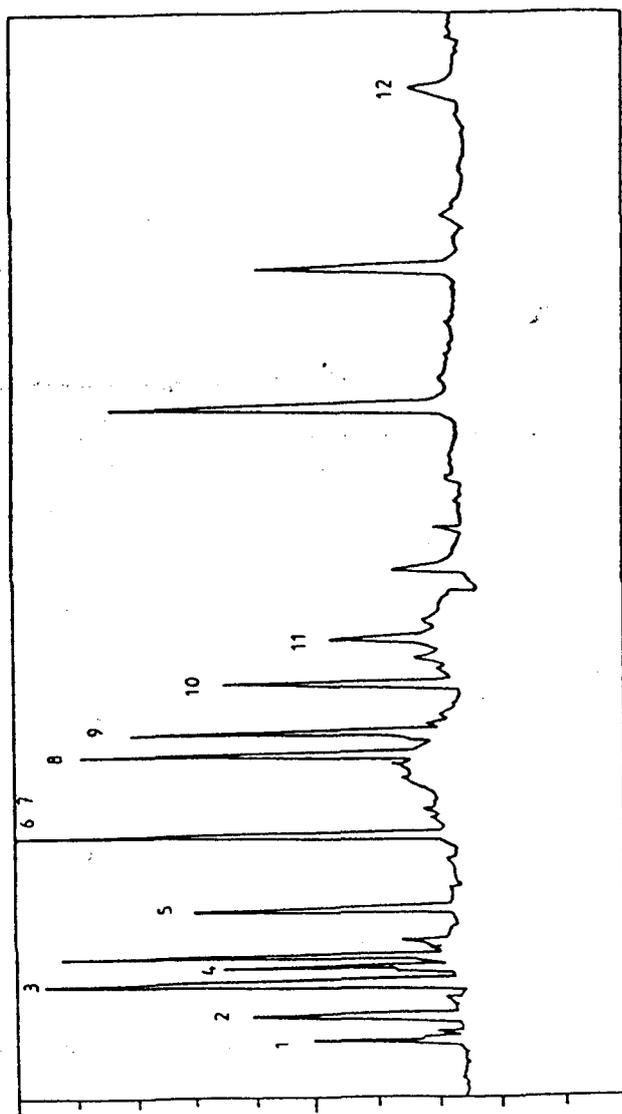


Figure D.2 : chromatogramme 2

Chemical Analysis Environmental Solutions



Search

Hewlett-Packard
Chemical Analysis
Industry Solutions
ENVIRONMENTAL
Contact Us

[Pesticides, Herbicides, PCBs TOC]

Herbicides-Water Analysis, LC

**Phenyl-Urea Herbicides and Triazines: US NPS Method 4
German DIN 38407 F12, EPA Method 619**

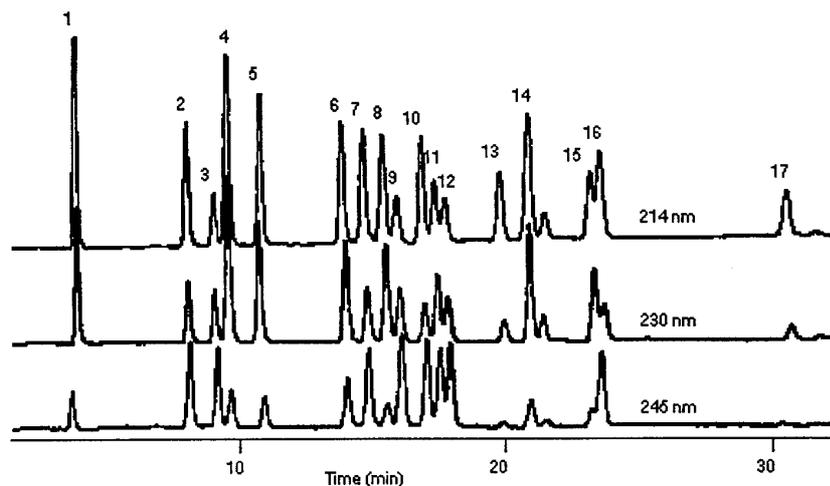
Method Overview

Analysis uses reversed-phase HPLC. Three different wavelengths are used to detect all compound classes at optimum sensitivity. With UV, the detection limit at optimum wavelength is as low as 50 pg and identification may be done using spectral library. GER DIN and EPA/619 have equivalent compounds with the exception of acenaphthylene.

GC
Methods
Guide

LC
Methods
Guide

US NPS Method 4



Column: Hypersil ODS, 5 μ m

Experimental Conditions

Injection parameters

Temperature: 40 °C
Volume injected: 10–100 μ l
Mobile phase: A: water
B: acetonitrile

Gradient: Initially 20% B to 30% B at 10 min to 42% B at 26 min to 60% B at 34 min to 100% B at 39 min. Maintain 100% until 50 min, then to 20% at 51 min

Detector parameters

Flow rate: 0.19 ml/min
Detector: Diode array, 230 nm for triazines,
245 nm for phenylureas

Reference: 1. Schuster, R. and Graetzfeld-Hüsgen, A. "HPLC Analysis of Pesticide Traces in the ppt-Range," Application Note, HP publication no. 12-5952-1550.

1. Desethylatrazine
2. Metoxuron
3. Hexazinone
4. Simazine
5. Cyanazine
6. Methabenzthiazuron
7. Chlortoluron
8. Atrazine
9. Monolinuron
10. Diuron
11. Isoproturon
12. Metabromuron
13. Metsachlor
14. Sebutylazine
15. Terbutylazine
16. Linuron
17. Metolachlor

2. "HPLC Determination of 29 controlled Herbicides in Water Supplies," Application Note, HP publication no. 12-5952-2229.

Chemical Standards and Test Mixes, EPA Method 619